

République Algérienne Démocratique et Populaire

Mémoire présenté à

L'UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID – TLEMCCEN

Faculté des Sciences

Département de Chimie

Pour l'Obtention du diplôme de

MAGISTER

En Chimie

Option : *Catalyse et chimie fine*

Par

HAKKOUM Abdelkader

Dépôt de particules d'or sur argiles

Préparation, caractérisation et application catalytique

Soutenu le 15/12 /2010 devant le jury composé de :

Président	M^r CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim	Professeur – U.A.B.B Tlemcen
Examineurs	M^r BACHIR Redouane	Professeur – U.A.B.B Tlemcen
	M^{me} CHERIF Leila	Professeur – U.A.B.B Tlemcen
	M^r MAKHOUKHI Benamar	Maître de conférences – U.A.B.B Tlemcen
Rapporteur	M^{me} BENABADJI-SOULIMANE Ritha	Maître de conférences – U.A.B.B Tlemcen

Dédicaces

*Je dédie ce travail de mémoire de magister
à Dieu qui ma toujours illuminé et m'a mis sur les bonnes
voies, sans oublier évidemment le soutien de mes parents
qui ont toujours compris et accepté mes décisions même
si actuellement ils se trouvent loin géographiquement.*

*Je dédie aussi ce travail à toute m famille car
elle m'a toujours servi
d'inspiration.*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen ; sous la direction de Monsieur **BACHIR Redouane**, professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

Mes premiers remerciements s'adressent à mon encadreur, Madame **BENABADJI-SOULIMANE Ritha** Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien ce mémoire.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **CHOUKCHOU-BRAHAM Abderrahim** Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je remercie également Monsieur **BACHIR Redouane** Professeur à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Madame **CHERIF Leila** Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **MAKHOUKHI Benamar** Maître de conférences à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de participer à ce jury.

Mes remerciements à tous mes amis du laboratoire (LCSCO) et également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I. Les argiles	4
I. 1 Présentation générale.....	4
I. 1.1 Définitions des argiles.....	4
I.1.2 Origine	5
I.1.3 Minéralogie et cristalochimie des argiles.....	5
I.1.4. Classification des argiles.....	11
I.2. La Bentonite.....	14
I2.1 Définition.....	14
I.2.2 Structure de la montmorillonite.....	14
I.2.3. Propriétés	16
I.2.4 Domaines d'application de la Montmorillonite.....	17
I.3 Les argiles pontées	18
I.3.1 Généralité	18
I.3.2 Propriétés catalytiques des argiles pontées.....	23
II. L'or	26
II.1 Généralités.....	26
II.2. Propriétés.....	28
2.2.1 Les Nanoparticules d'or.....	29
II.2.2 La bande plasmon.....	30
II.2.2.1.Effet de forme (géométrie) des nanoparticules sur la bande plasmon.....	31
II.2.2.2. Effet de taille des NP sur la Bande plasmon	33
II.3. Méthode de préparation des catalyseurs à base d'or.....	34
II.3.1. Spéciation de l'acide tétrachloroaurique.....	34
II3.2. Précipitation- déposition à la soude (DP NaOH).....	35
II.4. L'argile comme support.....	38
III. L'hydrogénation sélective des composés α, β-insaturés	4
III.1. Influence de la structure du substrat sur l'activité et la sélectivité	44
III.2. Influence de la nature du métal.....	44
III.2.1Hydrogénation sélective sur les métaux du groupe 8 (Ru, Os)	45
III.2.2Hydrogénation sélective sur les métaux du groupe 9 (Co, Rh, Ir).....	46
III.2.3-Hydrogénation sélective sur les métaux du groupe 10 (Ni, Pd, Pt).....	48

III.2.4 Hydrogénation sélective sur les métaux du groupe 11 (Cu, Ag, Au)	49
III.3 Effet du support.....	52
Références bibliographique du chapitre I	55

Chapitre II : Partie expérimentale

A. Préparation des catalyseurs.....	64
I. Préparation des supports	64
I.1. Préparation de la bentonite	64
I.1.1. Source	64
I.1.2. Concassage, Séchage et broyage.....	64
I.1.3. Purification de la bentonite.....	64
I.2. Préparation de la bentonite pontée.....	65
I.2.1. Solution pontantes conditions d'expérimentations.....	65
I.2.2. Pontage de l'argile.....	66
II. Préparation des catalyseurs Au/support	67
B. Méthodes de caractérisations.....	68
I. La diffraction des rayons X.....	68
II. Spectroscopie UV-visible Solide.....	70
III Spectrométrie infrarouge.....	72
IV. La microscopie Electronique à Balayage	73
V. Adsorption-désorption d'azote	76
VI. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)	81
VII. Caractérisation physicochimique.....	81
VIII. Caractérisation des catalyseurs par la réaction teste.....	83
Références bibliographiques du chapitre II	90

Chapitre III : Résultats des caractérisations et discussions

I. Propriétés de la Bentonite brute et purifié.....	91
I.1. Analyse chimique.....	91
I.2. Analyses minéralogiques.....	91
I.3. Capacité d'échange des cations.....	93
I.4. Analyses BET (Surface spécifique).....	94
I.5. Analyses physicochimiques.....	94
I.6. Caractérisation par (DRX) de l'échantillon préparé.....	95
I.7. Caractérisation de la bentonite purifiée	97

I.7.1. Caractérisation par (DRX).....	97
I.7.2. Caractérisation par IR spectroscopique	98
I.7.3. Caractérisation par uv- visible en réflexion diffuse (UV-VIS-RD)	10
II. Caractérisation des supports (Bentonite intercalée au Fer(Fe-B) et à l'aluminium(Al-B)).....	102
II.1. Caractérisation par uv- visible en réflexion diffuse (UV-VIS-RD)	102
III. Caractérisation des catalyseurs Au/ argile.....	103
III.1. Caractérisation par DRX	103
III.2. Caractérisation par uv- visible en réflexion diffuse (UV-VIS-RD)	105
III.3. Caractérisation par microscopie électronique a balayage MEB	106
IV. Effet du pH de préparation	107
IV.1. Caractérisation par uv- visible en réflexion diffuse (UV-VIS-RD)	107
V. Influence de la nature du prétraitement : réduction ou calcination.....	108
V.1. Caractérisation par uv- visible en réflexion diffuse (UV-VIS-RD).....	109
V.2. Mesure texturale (méthode BET)	112
V.3. Réaction teste	113
V.3.1. Test avec le support seul.....	113
V.3.2. Etude de la réactivité des catalyseurs.....	114
V.3.3. Etude de la sélectivité des catalyseurs.....	115
Referens bibliographie du Chapitre III	119
Conclusion générale	121

introduction

Introduction

L'or a longtemps été considéré comme un composé catalytiquement inerte du fait que les surfaces des cristaux massifs chimisorbent difficilement la plupart des molécules. Cependant, au cours de cette dernière décennie, et principalement grâce aux travaux pionniers de M. Haruta[1], les nanoparticules d'or (de taille inférieure à 5 nm) ont commencé à intéresser les chercheurs pour leurs propriétés catalytiques uniques. Ainsi, les catalyseurs à base d'or sont également actifs dans un grand nombre de réactions telles que l'oxydation préférentielle de monoxyde de carbone en présence d'un excès d'oxygène (PROX), la réaction du gaz à l'eau (water gas shift) et plus généralement en oxydation sélective, hydrogénation sélective et oxydation totale (notamment pour l'élimination des polluants). Malgré des performances remarquables, surtout à basse température, ces catalyseurs souffrent souvent de leur faible stabilité, que ce soit au cours de leur préparation, pendant leur stockage ou dans les conditions de la réaction catalytique. Par ailleurs, la connaissance des mécanismes réactionnels et des espèces actives n'est encore que très partielle.

L'équipe de catalyse par les métaux au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique étudie depuis près de dix ans la réaction d'hydrogénation des composés α - β insaturés. Les formulations des catalyseurs développées jusqu'alors sont à base de métaux nobles (Ru, Pt, Pd...) supportés sur oxydes (TiO₂, ZrO₂, CeO₂...).

Dans le but de rechercher de nouveaux types de catalyseurs plus actifs, sélectifs et stables d'une part, économiques et écologiques d'autre part, une nouvelle famille de solides à porosité contrôlée, semblables aux zéolithes dites "Argiles à piliers" est largement développée et étudiée Actuellement.

La synthèse d'argiles intercalées ou réticulées a été rapportée la première fois, Il y a environ 30 ans. Le succès dans la préparation de ces solides peut être considéré comme conséquence logique de deux faits : D'abord, les premiers résultats publiés sur les argiles organophiles sont apparus bien avant, au début des années 1960 par Fripiat et coll. (1962) [2] et par Brindley et Ray (1964) [3], et la chimie d'intercalation des argiles avait été largement étudiée [4]. En second lieu, l'aluminium a été de loin le cation le plus utilisé. Une des raisons est sans aucun doute liée à une meilleure connaissance fondamentale du comportement des solutions d'hydroxyde d'aluminium déjà élucidée 20 ans auparavant [5].

En Algérie, les réserves de bentonite (argiles) comptent parmi les plus importantes dans le monde. Elles se trouvent dans l'Oranie (Ouest algérien). On relève en particulier, la carrière

de Roussel (Maghnia), dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celles de M'zila (Mostaganem) avec des réserves de deux millions de tonnes [6].

Cependant, on est appelé à revaloriser au mieux cette importante ressource par traitement physico-chimique en vue d'élargir son domaine d'utilisation notamment en catalyse.

De ce fait, l'idée de faire appel à ces solides naturels a été envisagée afin de synthétiser des catalyseurs à base d'or supportés sur argiles pour les tester dans une réaction aussi importante que la réaction d'hydrogénation du crotonaldéhyde.

Dans ce manuscrit, nous présentons dans un premier chapitre une étude bibliographique et un état de l'art sur les argiles, l'or, et l'hydrogénation sélective des composés α , β - insaturés.

Dans le deuxième chapitre (partie expérimentale) nous citons les différents modes opératoires pour la préparation des supports et des catalyseurs ainsi que les différentes méthodes de caractérisations.

Le chapitre trois est consacré à la présentation des résultats de caractérisations et discussions.

Enfin nous terminons par une conclusion générale.

Reference

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *Catal.* 115 (1989) 301
- [2] J. J. Fripiat, A. Servais et A. Leonard, *Bull. Sco. Chim.* 635 (1962) 617
- [3] G. W. Brindlet et S. Ray, *Amer. Miner.*, 49 (1964) 106
- [4] J. A. Rausell-Colom, J. M. Serratos, In *Chem.Clay.Cla.Min*; Newman, A. C. D., Ed.; Mineralogical Society: London, (1987) 371
- [5] J. T. Bottero, J. M. Cases, *Studies in Surface Sci.Catal* 99 (1996) 319
- [6] C. Abdelouahab, H. Ait-Amar, T.Z. Obretenov and A. Gaid, *Analysis* 16 (1988) 292.

Chapitre I : Etude bibliographique

I. les argiles

I.1 Présentation générale

I.1.1 Définitions

Il n'existe pas de définition unique du terme "argile". Le mot "argile" englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Le géologue ou le pédologue considèrent comme " argile " tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 microns selon les cas. Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelque soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage....

Ainsi, dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais *clays* and *clay minerals*) qui ne sont pas synonymes. Les minéraux argileux contiennent des argiles et des matériaux parfaitement identifiables dans d'autres groupes minéralogiques (comme le quartz par exemple) [1]

La première définition scientifique de l'argile date de 1546 [2]. Ensuite se sont succédées des définitions, qui avaient toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires [3].

L'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [4].

En général, le terme *argile* se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles, qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates .

Toutefois une définition plus minéralogique et consistant à considérer les argiles comme une sous-famille des phyllosilicates existe également : dans cette définition-là, certains composés que nous considérons comme des argiles (comme le talc par exemple) ne sont pas forcément considérées par tous les minéralogistes comme des argiles.

I.1.2 Origine

Les minéraux argileux proviennent de l'érosion de roches silicatées en particulier de la désagrégation des minéraux composants du granite : mica et feldspath. Les minéraux argileux les plus communs : la kaolinite, l'halloysite, la montmorillonite l'illite la vermiculite sont de très fines particules, elles peuvent soit rester sur place (argiles résiduelles, ex : argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportés sur de longues distances par les cours d'eau jusqu'au fond de la mer (ex : argiles des fonds océaniques).

En fonction des roches mères (granite, gneiss ou schistes) et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid, l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît des interstratifiés, des illites et des chlorites dégradés, de la vermiculite

I.1.3 Minéralogie et cristallographie

En 1980, les comités de nomenclature de l'A.I.P.E.A. ont fixé une standardisation des termes structuraux [4].

Les termes plan, couche, et feuillet se réfèrent à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et sont utilisés de la manière suivante :

- **les plans** (planes) sont constitués par les atomes;
- **les couches** (sheets), tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans; (figure.1.1)
- **les feuillets** (layer) correspondent à des combinaisons de couches;

La zone se situant entre les feuillets est appelée zone interfoliaires et peut contenir des cations, de l'eau, des cations hydratés, des molécules organiques ou des feuillets entiers....

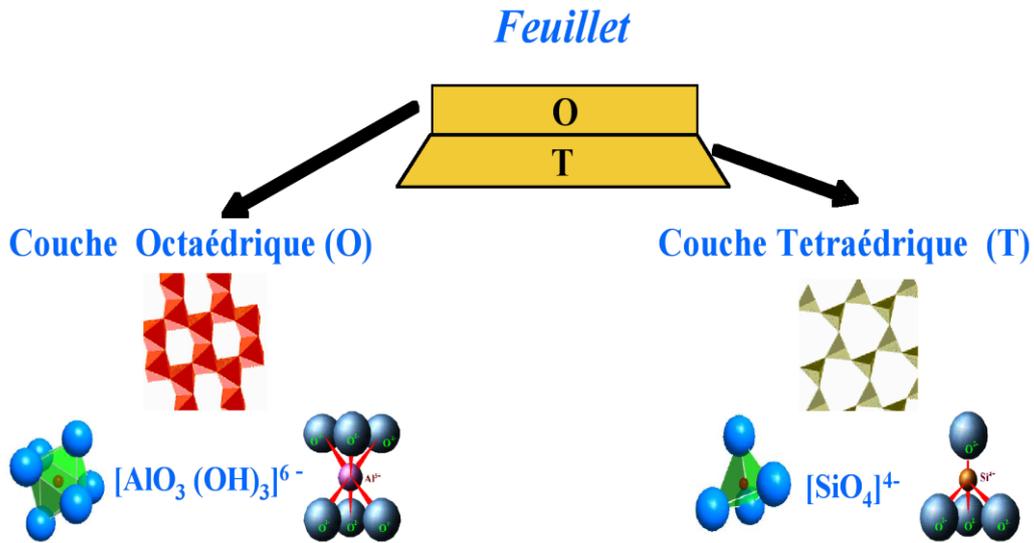


Figure 1.1 Schématisation d'un feuillet, couche, et d'un plan d'atomes

En considérant le feuillet et la zone interfoliaires, nous pouvons alors décrire la structure unitaire de l'argile à partir de ses deux éléments constitutifs.

Généralement la structure de l'Argile est composée de deux unités:

-La couche tétraédrique : tous les phyllosilicates appartiennent au groupe des silicates, dont l'unité cristallographique de base est le tétraèdre SiO_4 . Ils sont formés par des arrangements de tétraèdres qui sont susceptibles de développer des feuillets de grande dimension et dont la structure de base est Si_2O_5 , grâce à une liaison entre deux tétraèdres par un oxygène (Figure 1.2).

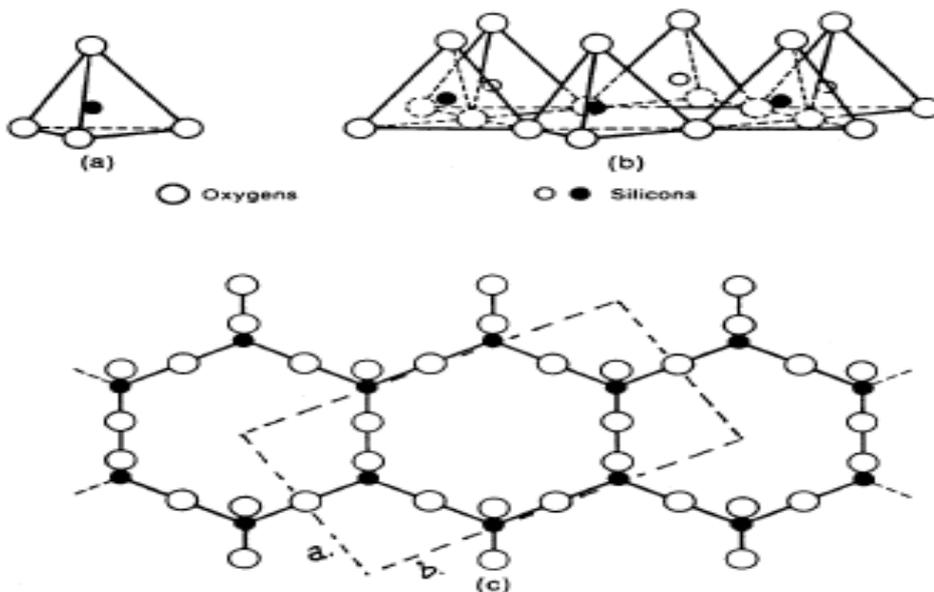


Figure 1.2. Eléments structuraux : les tétraèdres

-La couche octaédrique : (figure 1.3) deux structures de base sont également utilisées: la structure brucite et la structure gibbsite

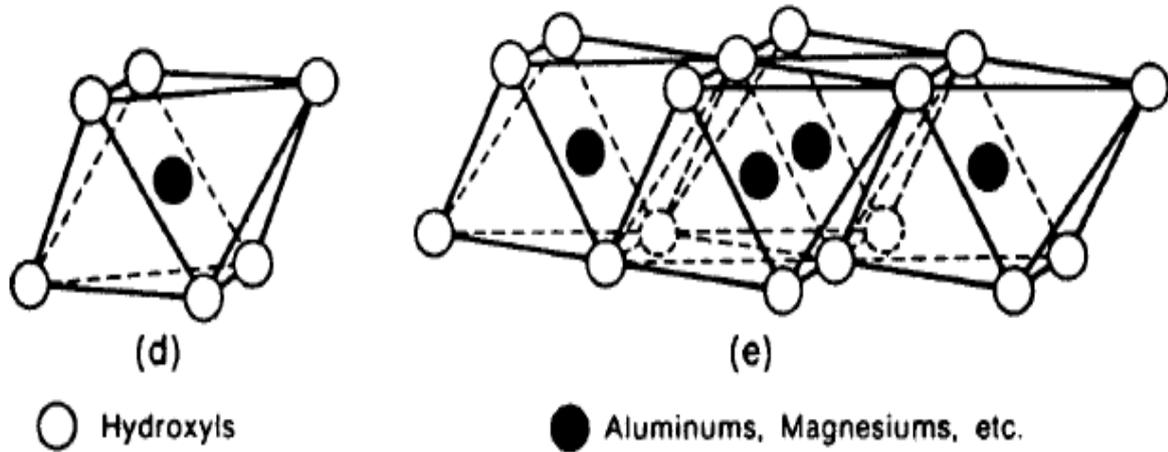


Figure 1.3 . Eléments structuraux : les octaèdres

La brucite ou hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$ est un composé naturel[5]. Sa structure (cf Figure 1.4.) se compose d'octaèdres d'hydroxyde de magnésium qui s'empilent les uns sur les autres. La charge finale est nulle, car le magnésium porte une charge +2 et les six hydroxydes portent chacun une charge -1, qui doit être partagée entre trois magnésiums.

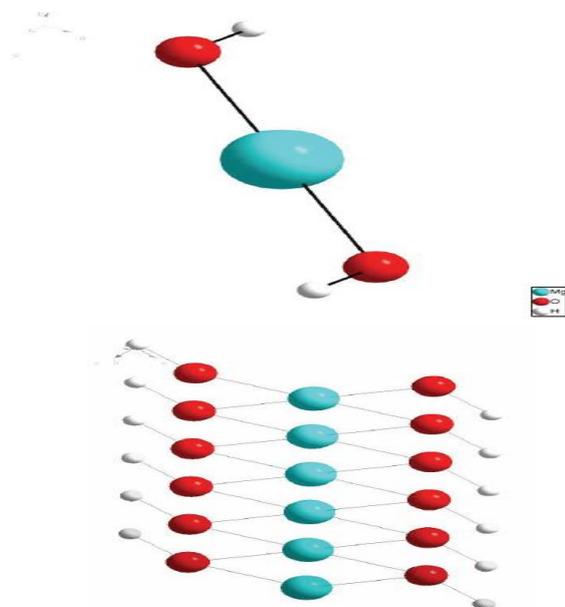


Figure 1.4. Brucite : $Mg(OH)_2$

Une autre structure de base est la structure de feuillets de gibbsite ou $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, où des atomes d'Aluminium remplacent les atomes de magnésium (cf Figure 1.5.). L'excédent de charge, puisque Al^{3+} remplace Mg^{2+} , nécessite l'absence d'un tiers des atomes centraux pour avoir une couche neutre :

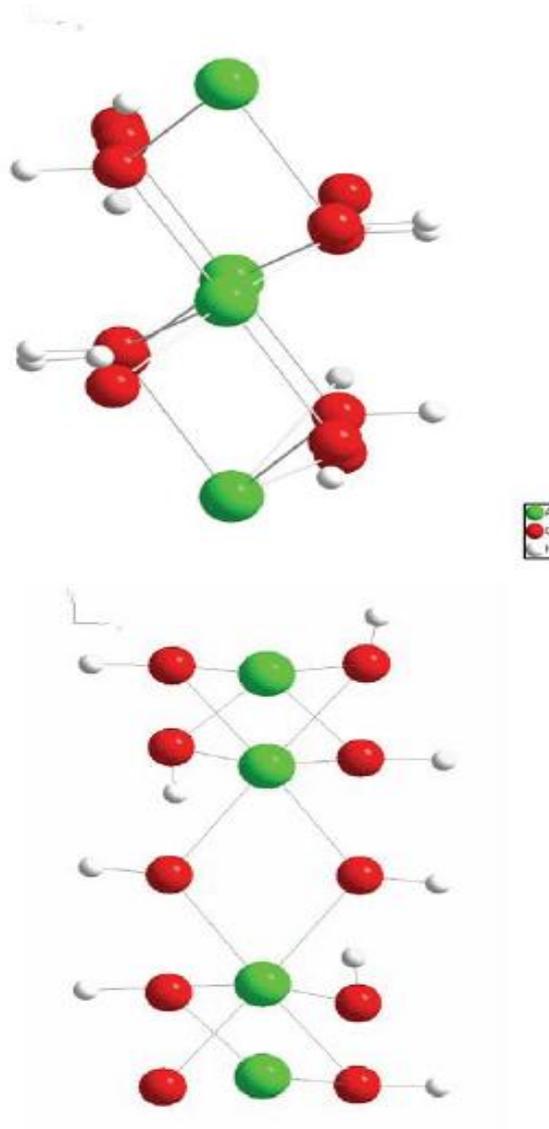


Figure 1.5. Gibbsite: $\text{Al}(\text{OH})_3$

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches (Figure 1.6).

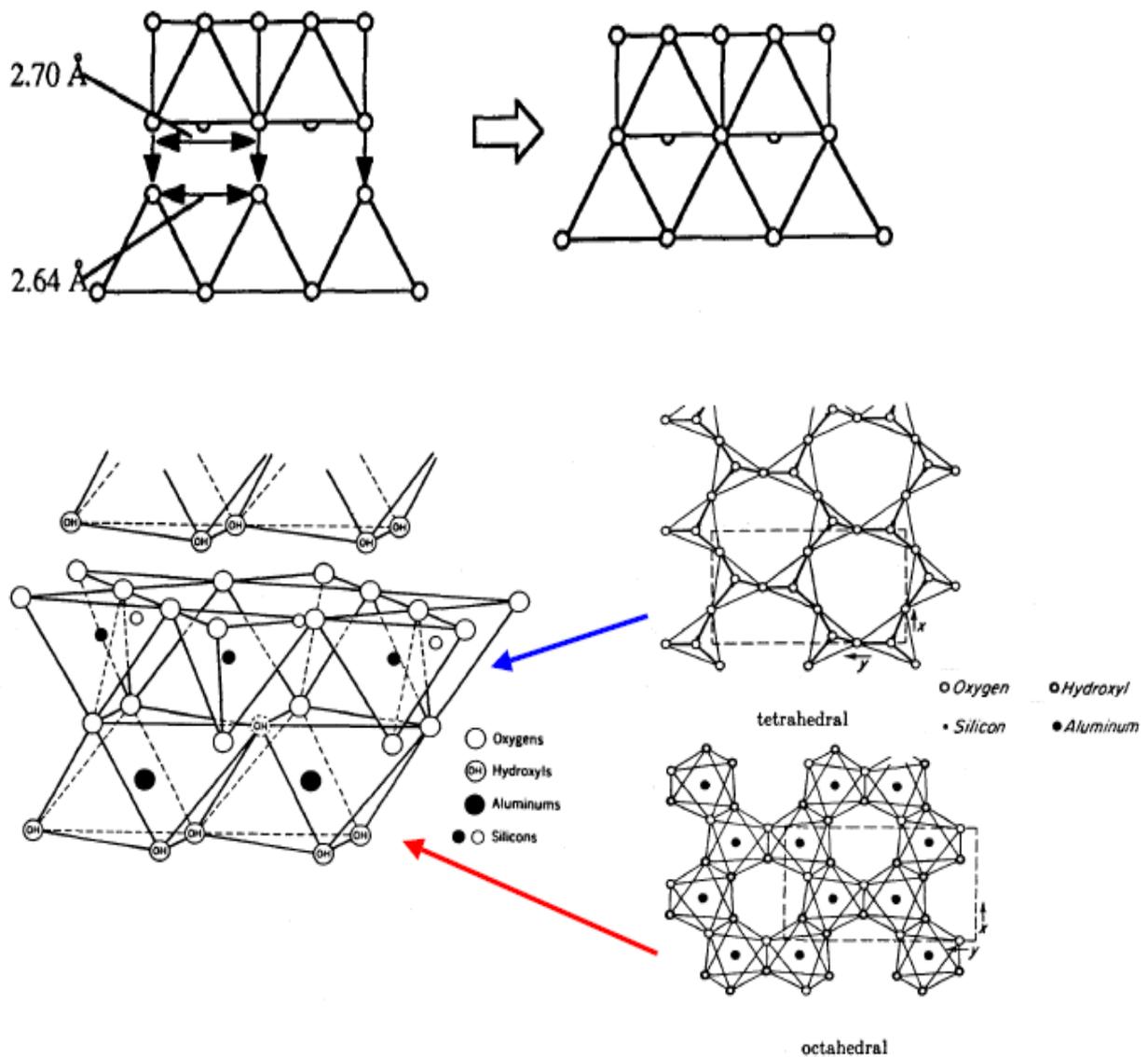


Figure 1.6. Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1

Grâce à ces deux structures, on peut introduire la notion de composés **dioctaédrique** et **trioctaédrique**. Ces termes signifient simplement que l'on a respectivement deux ou trois cations dans les trois sites octaédriques disponibles. Ces sites octaédriques sont ceux qu'occupent les atomes d'aluminium et de magnésium dans la gibbsite et la brucite

respectivement, et leur nom vient du fait que ces localisations sont entourées par six atomes d'oxygène, qui forment un octaèdre plus ou moins régulier. On peut donc dire qu'un composé formé par des couches de tétraèdres de silice et des couches de gibbsite sera dioctaédrique (par exemple la kaolinite, Figure 1.7a), alors que le même composé, formé avec les mêmes couches de silice et des couches de brucite, sera dit trioctaédrique (par exemple la serpentine, Figure 1.7b)

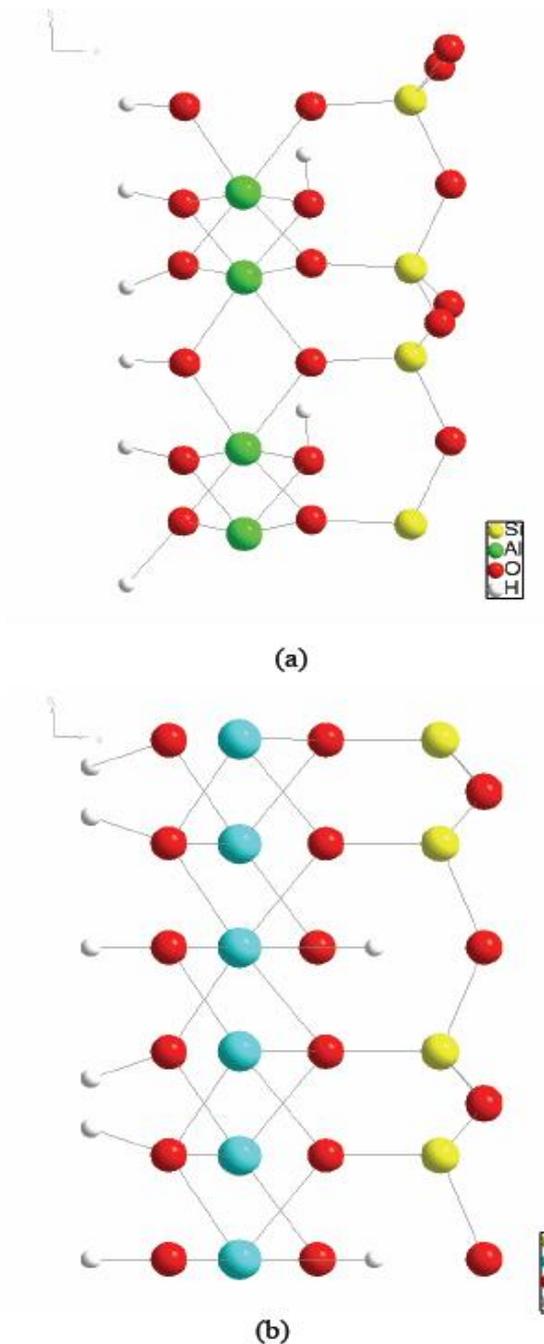


Figure 1.7. Représentations des structures de la kaolinite (a) et de la serpentine (b)

I.1.4 Classification

Les travaux de l'A.I.P.E.A (1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994) [4], ont permis d'aboutir à une classification (Tableau 1-1) qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets 2:1 ou 1:1;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations interfoliaires.

La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [1]:

a-Minéraux à 7 Å: Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

b-Minéraux à 10 Å: Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

c-Minéraux à 14 Å: Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O:T et de couches octaédriques interfoliaires

d-Minéraux interstratifiés: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (Tableau 1-1).

Tableau 1.1. Classification des phyllosilicates 1 :1 et 2:1 [7]

Feuillet	Charge par maille	Diocatédrriques	Triocatédrriques
1: 1	0	Kaolinite (Si ₄)(Al ₄)O ₁₀ (OH) ₈	Antigorite (Si ₄)(Mg ₃)O ₁₀ (OH) ₈
	#0		Berthierines (Si _{4-x} Al _x)(Mg ²⁺ _{6-x} M ³⁺ _x)O ₁₀ (OH) ₈
	#0	Pyrophyllite (Si ₈)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₄	Talc (Si ₈)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄
2: 1	SMECTITES		
	0.4 à 1.2	Montmorillonite (Si ₈)(Al _{4-y} Mg _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺	Hectorite (Si ₈)(Mg _{6-y} Li _y)O ₂₀ (OH) ₄ M _y ⁺
		Beidellite (Si _{8-x} Al _x)Al ₄ O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺	Saponite (Si _{8-x} Al _x)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₄ M _x ⁺
	1.2 a 1.8	Illites (Si _{8-x} Al _x)(Al _{4-y} M ²⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x-y}	Vermiculites (Si _{8-x} Al _x)(Mg _{6-y} M ³⁺ _y)O ₂₀ (OH) ₄ K ⁺ _{x-y}
	MICAS		
	2	Muscovite (Si ₆ Al ₂)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ K ₂ ⁺	Phlogopite (Si ₆ Al ₂)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ K ₂ ⁺
4	Margarite (Si ₄ Al ₄)(Al ₄)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ₂ ²⁺	Clintonite (Si ₄ Al ₄)(Mg ₆)O ₂₀ (OH) ₂ Ca ₂ ²⁺	

Parmi l'ensemble d'argiles citées dans le tableau 1-1, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les smectites et les illites

La kaolinite (Si₂O₅)Al₂(OH)₄

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche de silice et d'une couche d'alumine. La liaison entre les deux couches se fait par substitution de certains (OH)⁻ par des oxygènes O²⁻. Entre différents feuillets de kaolinite, le contact se fait entre un plan contenant les ions hydroxyles (OH)⁻ de l'octaèdre et celui contenant les atomes d'oxygène O²⁻ du tétraèdre. Les liaisons entre feuillets sont l'effet composé de liaisons hydrogène et de forces de Van der Waals qui confèrent à l'ensemble une structure stable qui n'est pas affectée par la présence d'eau. La particule de kaolinite comporte 100 à 150 feuillets qui lui donnent une épaisseur de 0,1 mm et une largeur de 1 mm

L'illite $[(Si_{4-n}Al_nO_{10})] Al_2 K_n (OH)_4$

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine entre deux couches de silice.

Dans les couches de silice un ion Si^{4+} sur quatre est remplacé par un ion Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par les ions potassium K^+ qui assurent des liaisons assez fortes entre les feuillets. La particule d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une épaisseur de 10 nm et une épaisseur de 0,3 μm. Le trou hexagonal du feuillet de silice correspond à l'atome K^+ qui en le comblant crée un lien fort entre les couches.

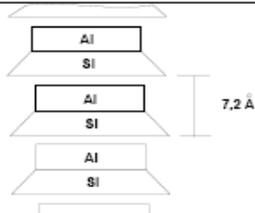
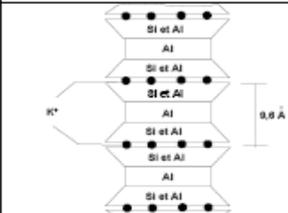
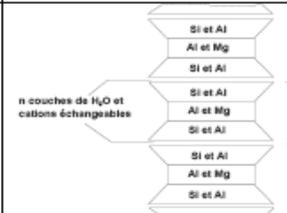
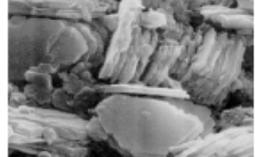
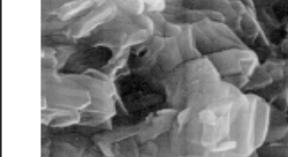
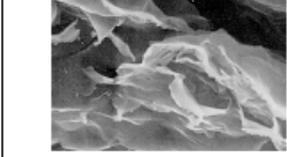
La smectite $(Si_4 O_{10})(Al_{5/3} Mg_{1/3}) Na_{1/3} (OH)_2$

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche d'alumine entre deux couches de silice, comme l'illite. Dans les couches d'alumine un ion Al^{3+} sur quatre est remplacé par un ion Mg^{2+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions Ca^{2+} (montmorillonite calcique) ou par des ions Na^+ (montmorillonite sodique). La valence des ions sodium étant plus faible que celle des ions calcium, c'est la montmorillonite sodique qui aura la plus grande surface spécifique et la plus grande capacité d'échange cationique. Les liaisons entre feuillets étant très faibles, ces argiles sont très sensibles à la teneur en eau et ont un fort potentiel de gonflement et de retrait.

L'épaisseur d'une particule de montmorillonite peut être très faible puisque, contrairement aux autres argiles, on peut isoler un feuillet élémentaire.

Les caractéristiques de ces argiles et des images prises au Microscope Électronique à Balayage sont rassemblées dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Caractéristiques des kaolinites, les illites et les smectites [8].

Nom	Kaolinite	Illite	Montmorillonite
Type	1:1	2:1	2:1
Nombre de feuillets par particule	100-150	10	1
Diamètre d'une particule (μ)	1	0,3	0,1
Épaisseur d'une particule (μ)	0,1	0,01	0,001
Surface spécifique en m ² /g	20-70	65-180	800
C.E.C. en meq/100g	3-15	10-40	80-150
rapport surface des bords/surface totale	0,12	0,06	0,02
Structure feuillet			
photo au Microscope Electronique à Balayage			

I.2. La Bentonite

I.2.1 Définition

Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord taylorite, d'après les études de William Taylor sur leurs gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite parce que le premier site découvert était proche de Fort Benton dans la région Wyoming/Montana, aux États Unis. [9]

La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcaniques dans des eaux douces ou salées il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite. La bentonite sodique est formée des cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la bentonite calcique est formée des cendres déposées dans l'eau douce. La bentonite provient aussi de l'altération de roches siliceuses comme le basalte et le granite [10]

Le terme bentonite désigne actuellement le nom commercial d'un minéral qui contient essentiellement des smectites, dont la forme géologique la plus commune est la montmorillonite, appellation dérivant du nom d'un gisement à Montmorillon, au sud de la France.

Selon la nature du gisement, la bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [11].

I.2.2 Structure de la montmorillonite

La structure de la montmorillonite a été définie par U. Hofman, K. Endel et D. Wilm. Ils ont déduit la structure des feuillets de la montmorillonite sur la base de sa similarité avec le pyrophyllite [12]. La montmorillonite est une argile de type smectite constituée d'un empilement de feuillets unitaires. Ces feuillets sont constitués d'une couche octaédrique d'aluminium emprisonnée entre deux couches tétraédriques de silice (structure: T.O.T. ou 2:1) selon la représentation schématique suivante:

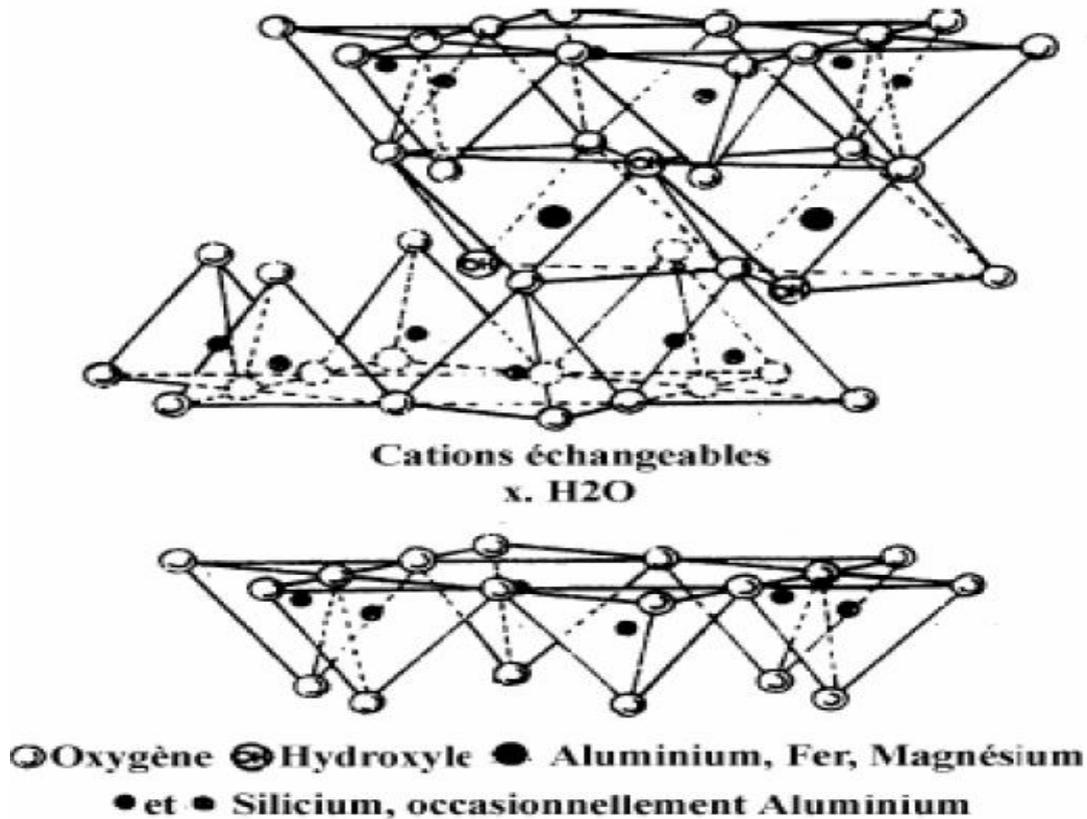
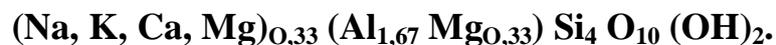


Figure 1.8. Structure de la montmorillonite

Une partie des ions Al^{3+} de la couche octaédrique est remplacée par Mg^{2+} ou Fe^{2+} qui ont une charge inférieure. Ceci implique, pour que le cristal soit neutre, une adjonction correspondante de cations comme le sodium.

La montmorillonite, qui forme des cristaux de deux microns de diamètre ou moins [13], a comme formule structurale idéale:



L'eau dans la montmorillonite existe sous différentes formes. L'eau adsorbée qui est attachée à la montmorillonite par des attractions faibles. Ces molécules d'eau se trouvent à la surface de la montmorillonite dans les sites défectueux ou sur les bordures des liaisons rompues de la structure de silicate. Ce type d'eau se trouve, en général, en faibles quantités et peut être éliminé après chauffage à 80-90°C, L'eau liée qui est associée en structure géométrique autour d'un cation. Elle se trouve entre les feuillets de la smectite et elle peut être éliminée après chauffage à 100-200°C, L'eau cristalline qui se trouve à l'intérieur des feuillets sous forme (OH). Elle est fortement liée à la structure et une température de plus de 500°C est nécessaire pour l'éliminer [14].

I.2.3 Propriétés

Les substitutions isomorphiques dans la partie cristalline de la montmorillonite sont à l'origine de la charge négative à la surface des feuillets. Cette charge négative, appelée charge permanente, permet à la montmorillonite d'échanger des cations (capacité d'échange cationique, CEC) et d'adsorber des molécules d'eau (capacité de gonflement).

La montmorillonite a plusieurs autres caractéristiques intéressantes qui peuvent être résumées par sa grande surface spécifique, son coût modéré et son état colloïdal.

a) capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est sa capacité à échanger des cations par d'autres présents dans une solution. Marshall en 1935 [15] a montré l'importance de la structure réticulaire de la montmorillonite dans sa capacité d'échanges. Dans les pyrophyllites, les unités réticulaires sont simplement empilées les unes sur les autres et il n'y a pas de possibilités d'échanges. Par contre, lorsque ces unités sont séparées par des espaces plus ou moins larges contenant de l'eau et des cations échangeables, le phénomène devient possible.

La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et de ceux adsorbés sur la surface externe [14]. Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures.

b) Capacité de gonflement

L'une des propriétés les plus remarquables de la bentonite est sa faculté de gonfler considérablement dans l'eau pour former des masses visqueuses et gélatineuses. Pour qu'une argile soit vraiment une bentonite au sens commercial du terme, elle doit gonfler au moins cinq fois l'équivalent de son volume au contact de l'eau. Il est admis que le gonflement des montmorillonites est principalement dû au fait que l'absorption de l'eau par la structure de la molécule s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres.

L'adsorption de l'eau est une réaction exothermique qui implique la formation de liaisons d'hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de la montmorillonite et l'hydratation des cations échangeables [16]. Le gonflement de la montmorillonite est un processus réversible. Autrement dit, la montmorillonite peut être séchée et gonflée à nouveau autant de fois que l'on voudra sans que ses propriétés soient modifiées, pourvu que l'eau utilisée soit pure et que le séchage n'ait pas été fait à une température élevée [15].

c) Colloïdalité

La colloïdalité de l'argile vient du fait des charges négatives présentes à la surface des particules sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux, et les particules n'auront plus tendance à se réunir en agrégats assurant la stabilité de la suspension.

Dans la cas de la montmorillonite, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O^{2-} et OH^- fortement liés, autour du quel gravité un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système (H^+ et cations échangeable) [17].

Les grains ainsi chargés négativement sur leur périphérie, se repoussent et il se produit une défloculation avec formation de suspension stable. Dans le cas contraire les particules s'agglomèrent et il y a un phénomène de floculation avec formation de suspension instable.

Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevées par sédimentation.

I.2.4 Domaines d'application de la Montmorillonite

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les Montmorillonites ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules) [18]. Enumérons quelques utilisations.

Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (Alkylation de phénols [19], dimérisation et oligomérisation d'alcènes [20], synthèse d'aldéhydes [21], Formation d'esters [22]).

Les Montmorillonites, quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés. Utilisées comme source de silice et d'alumine les Montmorillonites forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants. , notamment les montmorillonites sodiques servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau

douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc [23].

Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses.

I.3 Les argiles pontées

I.3.1 Généralité

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes par échange cationique des ions compensateurs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, thermiquement stable avec un grand espacement interfoliaire et dotés de propriétés acido-basiques et redox particulières dépendant du type et des conditions du pontage.

Cette nouvelle classe de tamis moléculaire bidimensionnels a suscité l'intérêt des chercheurs au cours de ces vingt dernières années. Elle a fait l'objet de plusieurs publications et brevets [24-34]. Elle a trouvé des applications dans la séparation, l'adsorption et notamment la catalyse hétérogène.

Actuellement, il est connu que la nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature et la concentration du métal choisi ainsi que de sa méthode de synthèse [35]. Après calcination, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants, confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse développée et une grande acidité [36]. Ce solide ressemble à une zéolithe car il possède une porosité bien définie qui peut engendrer une sélectivité de forme, mais toutefois d'après certains travaux [27- 29], la taille des pores pour ces argiles intercalés est plus grande que celle des zéolithes conventionnelles. Le protocole général de pontage est décrit dans la figure 1.9.

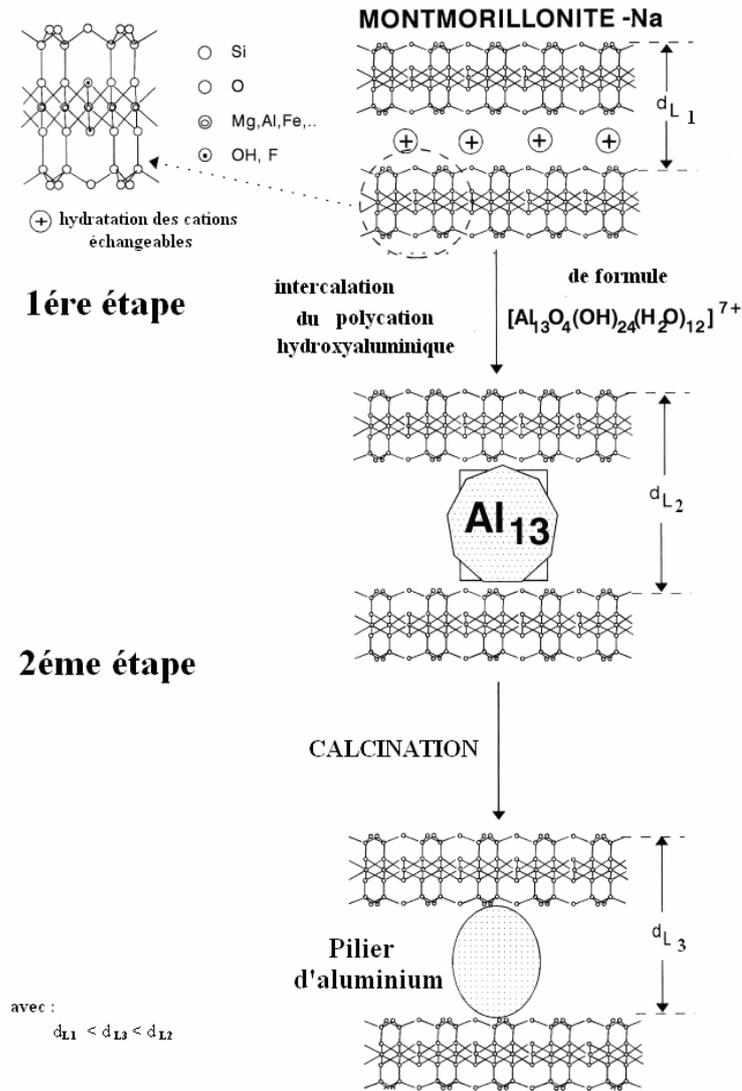


Figure 1.9: Protocole général de pontage

Cependant, les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polycations hydroxyaluminiques de structure $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ noté Al_{13} (figure 1.10) [37,38].

Pour sa part Hsu [39], en se basant sur le traitement d'une argile par plusieurs solutions d'hydroxyde d'aluminium de différentes acidités, conclut que les espèces polynucléaires d'aluminium se fixent sur les sites d'échanges dans les espaces interfoliaires du minéral utilisé. Les années 1970 ont été marquées par un regain d'intérêt pour la modification des argiles par pontage, ce qui a conduit à la spécialisation de certains laboratoires dans l'étude des argiles intercalées. C'est ainsi que Brown et Newman [40] ont examiné la capacité d'échange cationique (C.E.C) de ces solides microporeux après pontage, et ont confirmé par la suite l'irréversibilité de l'échange cationique surtout pour des rapports OH/Al élevés.

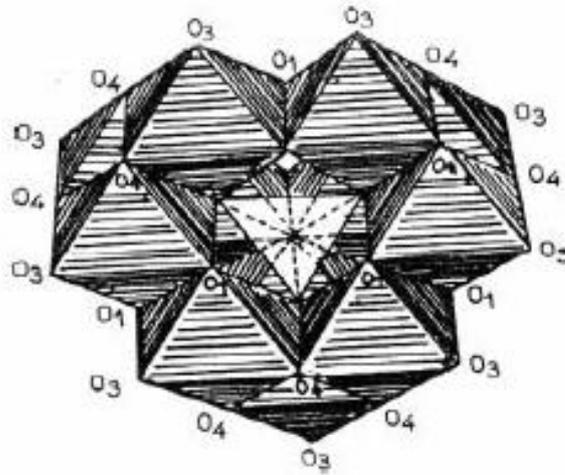


Figure 1.10 : Structure du polycation $[(AlO_4)Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ [41]

Brindley (l'un des pionniers dans ce domaine) et coll. [42], qui travaillaient déjà bien avant sur l'insertion des argiles par des tensioactifs, ont publié leurs premiers travaux sur l'intercalation des smectites par des complexes respectivement d'aluminium et de chrome.

Les résultats diffractométriques montraient des espacements de 14,8 Å (à 100 °C) et qui augmentaient jusqu'à 17 Å après traitement à l'éthylène glycol et chauffage à 500 °C.

De nombreux auteurs [26, 41, 43-45] se sont intéressés au pontage avec l'hydroxyde d'aluminium Al(III), avec différents rapports molaires OH/Al en variant les conditions de préparation ainsi que le temps de vieillissement du polymère.

Schoonheydt et coll. [46,47] ont essayé de réduire le temps nécessaire pour préparer les solutions de pontage et ils ont employé un rapport molaire d'OH/Al de 2 et des concentrations en suspension d'environ 6,5 % en poids. Ils ont trouvé des espacements basiques de 13,4 -17,5 Å et des superficies spécifiques de 133 -264 m²/g après la calcination à 550°C. Auer et coll. [48] ont signalé que la concentration de l'ion métallique dans la dispersion de l'argile influence l'acidité de l'argile intercalée. Les résultats du spectre IR d'adsorption de la pyridine des catalyseurs montre que l'augmentation de la concentration de l'ion métallique fait augmenter le pic de Lewis donc le nombre de sites de Lewis qui sont sur le pilier augmente. D'autre part, le nombre de sites de acides Brønsted reste constant parce que ces sites acides (groupe hydroxyl) appartiennent principalement aux feuillettes de l'argile. Bouras et coll. [49] ont trouvé que lorsque le rapport de concentration d'aluminium dans la suspension argileuse est faible, les espacements basaux le sont aussi. Il a expliqué ceci par le

fait qu'en traitant la suspension de montmorillonite sodique par la solution pontante en excès, tous les ions Na^+ facilement échangeables sont remplacés complètement par des polycations. Par contre, lorsque la même quantité de la suspension est traitée par une solution pontante de concentration plus faible, les sites d'échange ne sont que partiellement occupés par les polycations et l'espace interfoliaire est donc hétérogène. Dans ce cas où la quantité des polycations est insuffisante, la montmorillonite sodique n'adsorbe que ce qui lui est offert comme polycations métalliques. Le reste des sites interlamellaires demeure occupé par les ions Na^+ . Dès lors, plusieurs autres cations ont été utilisés pour ponter des argiles comme par exemple le Zr^{4+} [50, 51], Ti^{4+} [49, 52], Cr^{3+} [48, 52], Fe^{3+} [53] ou du Ga^{3+} [54].

Par la suite, le progrès des connaissances sur les méthodes de préparation des argiles réticulées a permis d'obtenir des résultats intéressants pour l'adsorption et la catalyse avec le pontage mixte des cations Cu - Al [55] Fe - Al [56] et Zr - Al [57].

De son côté Andrés [58] a rapporté la synthèse d'argile pontée avec l'aluminium par micro ondes. L'irradiation avec des micro-ondes à une puissance totale de 300 W pendant 1–20 minutes a remplacé la calcination conventionnelle des précurseurs.

La caractérisation des solides traités par micro-onde a montré qu'il existe des propriétés intermédiaires entre les précurseurs intercalés et les argiles pontées calcinées conventionnellement. Ainsi, les échantillons traités par micro-ondes contiennent un groupement hydroxyle de polycations d'Al, qui suggère qu'une plus grande disponibilité des protons comparée aux argiles pontées calcinées conventionnellement. Quant à Katdare et coll. [59], ils ont rapporté la synthèse de la montmorillonite intercalée par l'aluminium en utilisant les ultrasons. Le mélange d'une suspension d'argile (5 g) et polycations d' Al_{13} ont été soumis aux ultrasons (50 kHz) pendant 20 minutes à la température ambiante. Ainsi, les ultrasons ont réduit de manière significative la période du contact entre l'argile et les polycations. Puis, le solide a été filtré et lavé avec les procédures habituelles. Les argiles pontées ont montré des distances basiques de 17–19,3 Å et des surfaces spécifiques jusqu'à 281 m^2/g .

Les argiles intercalées n'ont pas été appliquées en tant que catalyseurs industriels jusqu'à aujourd'hui, malgré les grands efforts de recherches entreprises dans le domaine de l'intercalation pendant ces vingt dernières années [25, 27, 30, 32]. La principale raison est que la préparation des argiles à piliers n'est pas encore reproductible lorsqu'ils sont préparés en grandes quantités.

A l'état brut, les sites acides de la bentonite qui sont considérés comme faibles se résument aux groupements hydroxyles structuraux. Ces groupements sont des acides faibles de

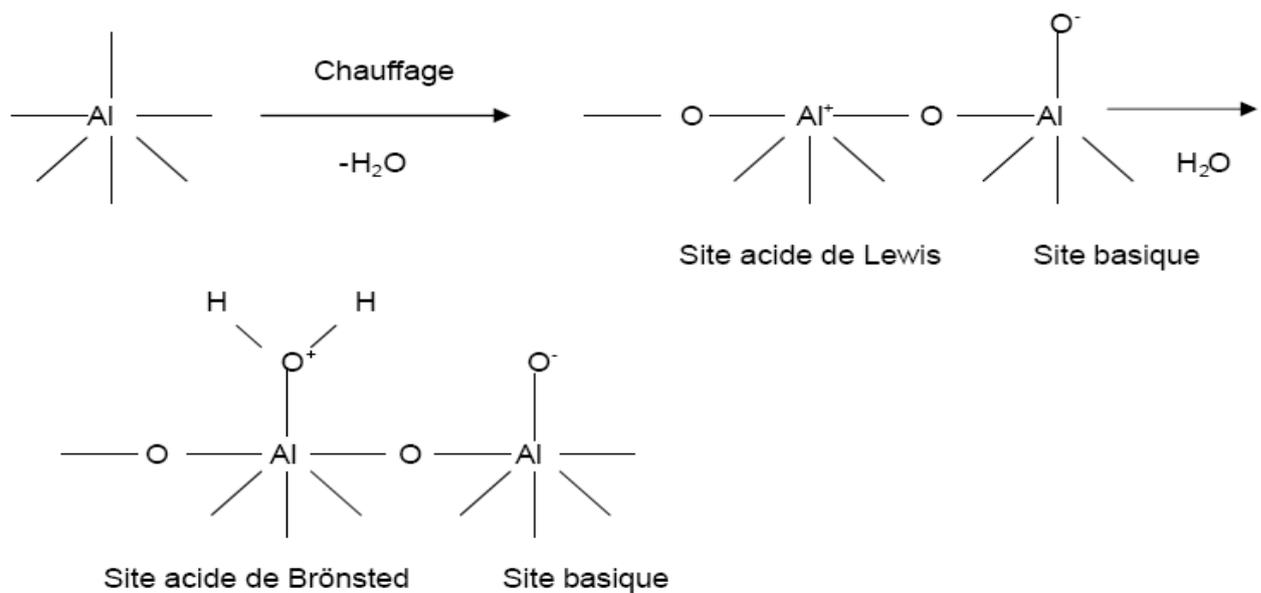
Brönsted. Les groupements Al-OH et Mg-OH peuvent aussi être formés aux bords des couches et se comportent comme centres acides de Lewis.

Pour les argiles pontées à l'Al₁₃, l'acidité est principalement liée aux piliers et non pas à la nature de l'argile. L'acidité de Lewis et l'acidité de Brönsted ont été mises en évidence par les méthodes classiques, telle que la thermodésorption de la pyridine observée par spectroscopie IR [27, 60, 61]. Cette technique permet l'étude de l'acidité d'une surface car elle permet de distinguer les sites acides de Lewis de ceux de Brönsted.

La pyridine adsorbée sur des sites acides de Lewis présente des bandes d'absorption à 1450, 1490, 1578 et 1620 cm⁻¹. Sur les sites de Brönsted les bandes d'adsorption sont 1490, 1545, 1620 et 1638 cm⁻¹ [60, 61].

La source principale de l'acidité de Lewis est trouvée dans les piliers, elle dépend du type et de la quantité d'espèces pontantes. Elle provient de la création par activation thermique de lacunes de coordinence de l'aluminium. Ce type d'acidité de la montmorillonite pontée à l'Al₁₃ augmente proportionnellement avec l'augmentation de la densité des piliers [62]. Par contre, certains auteurs signalent que l'augmentation des nombres de piliers entraîne une baisse de la surface spécifique et de la porosité.

L'origine de l'acidité de Brönsted dans les argiles pontées à l'Al₁₃ commence à être bien assimilée, il existe une contribution des groupements OH des piliers, mais d'autres espèces acides peuvent également être formées dans les couches argileuses, bien que leur accessibilité augmente avec le pontage.



Dans ce cas, le site acide de Lewis est un atome d'aluminium incomplètement coordonné, formé par déshydratation, et le site acide de Brönsted a adsorbé de l'humidité [61, 62].

C'est pour cette raison que la force d'acidité (Lewis et Brönsted) sur les argiles à piliers est influencée par la quantité de l'eau entre les couches de l'argile échangée : En effet, après calcination à 500°C de ces argiles pontées à l'Al13, on constate une augmentation de l'acidité de Lewis d'une manière considérable et une diminution de celle de Brönsted selon certaines études [63-67].

Un autre point important est que le rapport Bronsted/Lewis qui est totalement inversé par traitement à la vapeur d'eau autour de 600°C [60, 68]. Cette opération conduit à l'hydrolyse des liaisons entre le feuillet et le pilier, vraisemblablement à l'hydrolyse des piliers par des réactions qui peuvent rendre compte de l'accroissement du nombre et de la force des protons.



C'est pour toutes ces raisons que les argiles pontées à l'aluminium ont été utilisées comme catalyseurs acides, les propriétés de ces derniers peuvent être comparables aux zéolithes acides [69-71].

Par ailleurs, vu la complexité de préparation et surtout la méconnaissance des structures des polycations de fer, la littérature scientifique ne nous offre que très peu de travaux sur les argiles à piliers d'oxydes de ce métal. En effet, même avec des techniques d'analyse comme la spectroscopie Mössbauer (pour le fer), on n'arrive toujours pas aujourd'hui à identifier avec exactitude les espèces polycationiques [35]

I.3.2 Propriétés catalytiques des argiles pontées

Vu l'abondance de cette matière première (l'argile) et la procédure simple de synthèse des argiles pontées dans des conditions modérées comparée à la synthèse des zéolithes [72,73] d'une part, et l'ouverture des pores des argiles pontées d'environ 1 nm ou même plus [72] alors que la largeur des pores des zéolithes est comprise entre (0,3-0,7 nm) [73] d'autre part, ces nouveaux matériaux offrent des possibilités intéressantes pour servir comme tamis moléculaires ainsi que des catalyseurs sélectifs pour une large gamme de réactions. Les propriétés catalytiques des argiles dépendent de la nature des piliers d'oxyde de métal simples ou mixtes [74-76] ainsi que de la nature de l'argile de départ et des cations dans l'espace interfoliaire qui contribuent d'une façon significative à l'acidité totale de l'argile. Nous présentons un bref aperçu des réactions qui peuvent être catalysées par les argiles pontées à l'aluminium.

Les premières études pour déterminer les performances catalytiques des argiles pontées à l'aluminium ont été réalisées sur le craquage catalytique d'une fraction de gas oil [77, 78].

Plusieurs auteurs [79, 80] ont alors comparé l'activité de craquage des argiles pontées à l'aluminium (particulièrement la montmorillonite) avec celle des zéolithes HY. Ils montrent en particulier que ces deux catalyseurs présentent les mêmes performances catalytiques mais que l'argile pontée est capable de craquer des fractions plus lourdes que la zéolithe HY avec l'inconvénient d'une rapide désactivation due au dépôt de coke.

Mokaya et Jones [81] ont montré qu'un traitement acide préliminaire des montmorillonites avant l'étape de pontage conduit à un catalyseur avec une acidité de Brønsted plus élevée et une activité en craquage plus importante.

L'hydrocraquage et l'hydroisomérisation des alcanes saturés englobent la déshydrogénation de l'alcane sur métal, l'étape de craquage-isomérisation des alcènes résultant sur les sites acides et enfin l'étape d'hydrogénation sur le site métallique.

De ce fait, il est intéressant de synthétiser des catalyseurs dans lesquels les centres métalliques et acides seront incorporés dans la même structure afin d'obtenir un catalyseur bifonctionnel [60]. Schutz et coll. [82] font une observation similaire en comparant des catalyseurs au platine supporté respectivement sur Al-Montmorillonite, Al-Beidellite, zéolithes USY et H-ZSM5 dans l'hydrotraitement du n-décane. Ils observent la séquence suivante quant à l'augmentation des produits dibranchés H-ZSM5 < Al-Mont. < USY < Al-Beidellite.

L'effet combiné entre la porosité et l'acidité a été suggéré pour expliquer cette tendance.

Notons également que des argiles traitées à l'acide avant pontage par l'aluminium présente une acidité de Brønsted, une distance basale et une porosité plus importante. De plus, l'activité catalytique dans l'hydrocraquage du cumène est plus grande dans le domaine de température compris entre 250° et 400°C [81].

L'alkylation du benzène et du toluène avec le méthanol [83] ou encore la déalkylation du cumène [84] sur des argiles pontées à l'aluminium a été toujours une réaction modèle pour avoir des informations sur la stabilité et la localisation des sites acides de Brønsted sachant que la conversion dépend directement de la concentration de ses sites et donc de la température de calcination du catalyseur.

La disproportion du 1, 2, 3 triméthylbenzène sur une argile pontée à l'aluminium a été étudiée par Kikuchi et coll. [85]. Ils montrent que le nombre de piliers diminue l'activité mais favorise la sélectivité en 1,2,4,5 tétraméthylbenzène dont les applications industrielles après oxydation sont très nombreuses. La transalkylation du diisopropylbenzène en isopropylbenzène avec excès de benzène a été étudiée sur montmorillonite pontée à

l'aluminium et imprégné de cuivre [86]. Elle conduit à des grandes conversions et une sélectivité accrue.

Les argiles pontées à l'aluminium ont également montré une grande sélectivité dans la déshydratation des alcools en oléfines correspondantes. On citera en particulier, la déshydratation du 2-propanol [87], du 1-butanol [88] et du 1-pentanol [89] ainsi que la formation d'éthers [43].

II. L'or

II.1 Généralités

De tout temps, l'or a fasciné et intéressé les Hommes. Deuxième métal connu après le cuivre, le plus vieil objet en or date du V^{ème} millénaire avant J.-C. et a été trouvé dans la nécropole de Varna (Bulgarie) . L'extraction de l'or atteint 10 tonnes par année aux XII^{ème} et XIII^{ème} siècles avant J.-C [90]

L'or a joué un rôle important dans les civilisations anciennes. Symbole de puissance et de richesse, il était utilisé dans la joaillerie, l'ornementation d'édifice et d'armure ainsi que la création d'objets de culte. La connotation religieuse de l'or s'exprime chez les Incas par la représentation du dieu soleil ou encore chez les Egyptiens par sa fréquente utilisation pour représenter le dieu Amon. Ces derniers furent les premiers à faire de l'extraction d'or une industrie. Les plus anciennes mines d'or retrouvées appartenant à la civilisation égyptienne remontent à 2000 ans avant J.-C.

Aujourd'hui la production d'or est supérieure à 2000 tonnes par an (figure 1.11) dont 75% est consacrée à la joaillerie [91]. Cet engouement de l'homme à extraire ce métal précieux a atteint son apogée quand des milliers de chercheurs d'or sont partis à la conquête de l'ouest américain dans la deuxième moitié du XIX^{ème} siècle avec ce qu'on a appelé la ruée vers l'or.

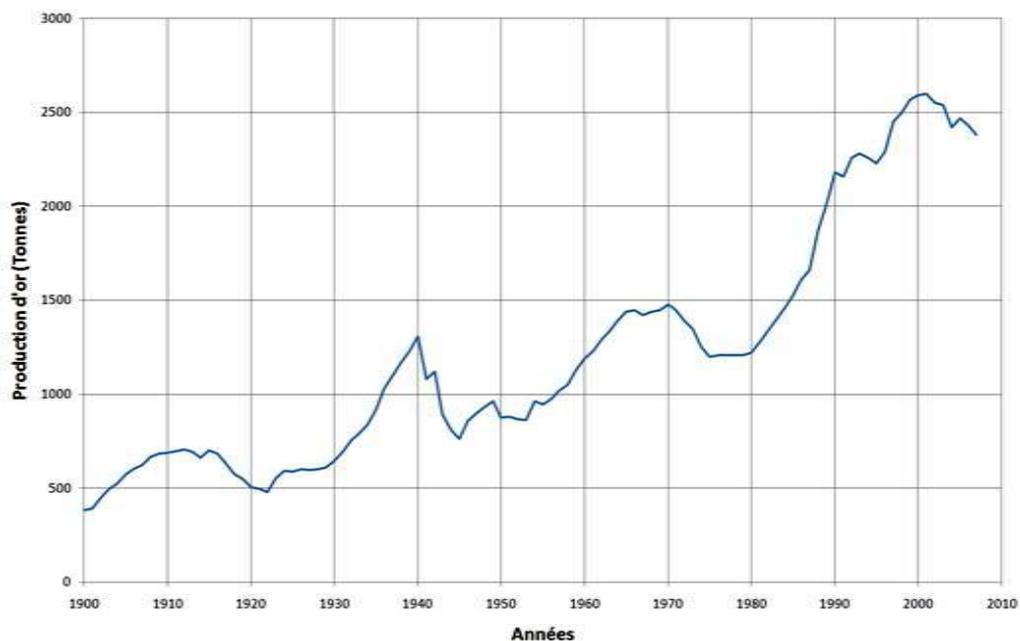


Figure 1.11: Production d'or/an dans le monde de 1900 à 2008[91]

L'or sous forme « soluble », ou sous forme de nanoparticules, est connu depuis environ 2500 ans. Il est utilisé dans l'Antiquité à des fins curatives ou esthétiques, notamment comme pigment décoratif pour la coloration des verres et des céramiques.

On peut dire que depuis le début des années 90 on assiste à une véritable ruée vers les nanoparticules d'or, et le nombre de publications concernant les études sur les nanoparticules d'or connaît une montée exponentielle (figure 1.12). Les domaines d'applications sont très divers et variés : la catalyse, la santé, l'environnement, l'électronique que la décoration.

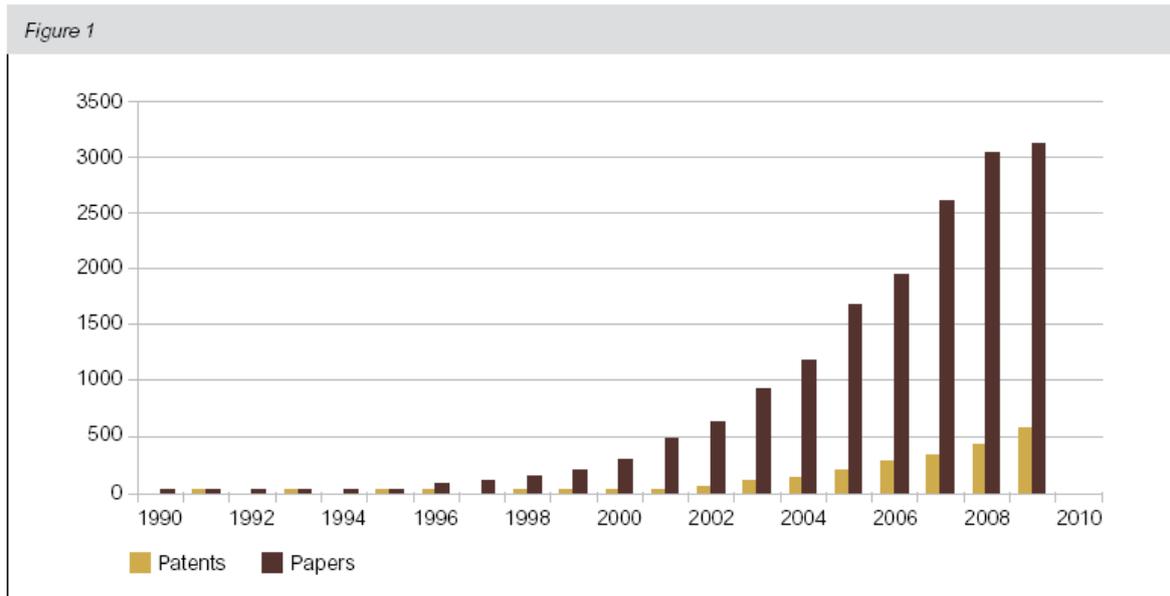


Figure 1.12 : Nombre de publications comportant le mot-clé« « Gold et Nanoparticles » [92]

Le marché des nanotechnologies en général est devenu très important depuis le début des années 90. C'est à cette époque qu'on a découverte le potentiel de toutes les applications transversales possibles entre les différents secteurs. En 2010, l'impact économique des nanotechnologies devrait se répartir sur trois grands secteurs: les nanomatériaux, l'électronique et la pharmaceutique (figure 1.13).

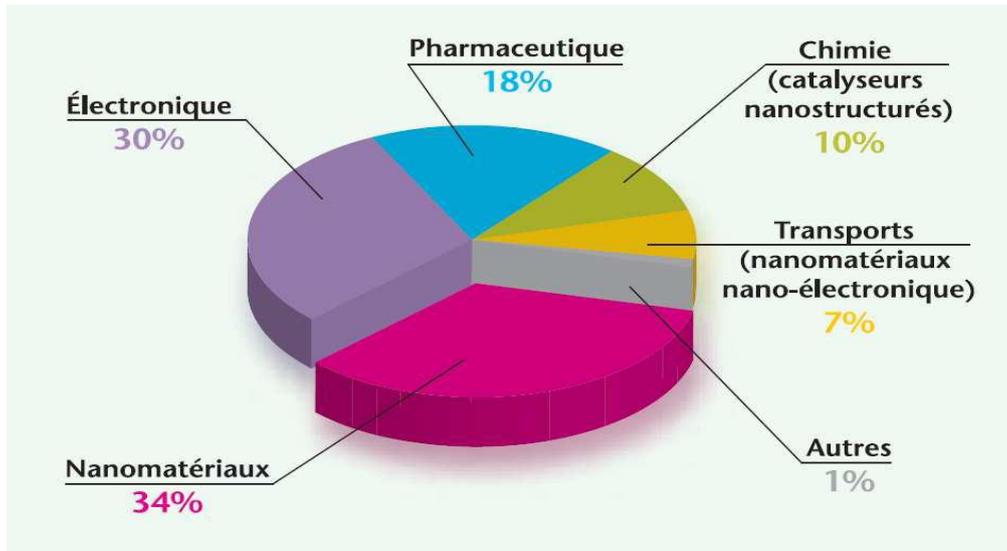


Figure 1.13 : Répartition en pourcent de l'impact économique global des nanotechnologies en 2010, (INERIS, [92]).

La figure 1.13 montre que les nanoparticules d'or interviennent principalement dans les secteurs de la chimie catalytique ainsi que dans le secteur des nanomatériaux. Ces deux secteurs regroupent à eux seuls 44% du marché.

II.2 Propriétés

À l'état naturel, l'or est un métal de transition jaune brillant, ductile et considéré comme précieux. Il se trouve sous forme de pépites ou d'alluvions fluviales.

L'or est un métal noble et inerte, quasiment inaltérable. Ses atomes ont un empilement cubique à faces centrées et son état d'oxydation le plus commun est donc (0), même s'il peut varier entre (-I) et (+V). Il ne forme pas d'oxyde et ne peut être dissous que par le cyanure et le mélange d'acides appelé *eau régale*.

La masse atomique de l'or est de $196,9655 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et sa masse volumique de $19,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 20°C . C'est un élément de la période 6 et appartient au groupe 11 du tableau périodique des éléments. Plus généralement, les éléments de ce groupe (l'argent et le cuivre en particulier) font partie des métaux de transition. Le numéro atomique de l'or est 79 ce qui signifie qu'il possède 79 protons dans son noyau. L'or possède donc 79 électrons repartis autour du noyau suivant la configuration électronique suivante : $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ (tableau 1.3). Ceci signifie que l'orbitale 5d de l'or est complètement remplie et qu'il possède un unique électron sur son orbital 6s.

Tableau 1.3. Propriétés physiques de l'or

Symbole	Au
Couleur	jaune métallique
Numéro atomique	79
Série Chimique	métaux de transition
Configuration électronique	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Masse volumique	19,3 g.cm ⁻³ a 20°C
masse atomique	196,96655 g.mol ⁻¹
Structure cristalline	Cubique face centrée
Rayon atomique (Van der Waals)	0,144 nm
Etat d'oxydation	III et I
Température de Tamman (°C)	420
Température de fusion (°C)	1064
Température d'ébullition (°C)	2808
Enthalpie de sublimation (kJ mol ⁻¹)	343±11
Première énergie d'ionisation (kJ mol ⁻¹)	890

Les propriétés physiques de l'or ne sont pas les mêmes lorsqu'il est à l'état massif ou dispersé sous forme de nanoparticules. La température de Tamman, (température à laquelle les atomes de surface commencent à être mobiles) et la température de fusion diminuent quand la taille des particules d'or diminue [93, 94].

II.2.1 Les Nanoparticules d'or (NP) :

Au niveau électronique, la principale différence entre un métal à l'état massif et une nanoparticule métallique, outre la taille, est le confinement électronique imposé par l'échelle nanométrique même. Ce confinement a pour conséquence une amplification de l'absorption ainsi que l'apparition d'une résonance. Cette résonance, appelée plasmon de surface, est identifiée dans le spectre d'absorption par une bande : la bande plasmon. La position spectrale et la largeur de cette bande dépendent de la taille, de la forme et de l'environnement diélectrique dans lequel se trouvent les nano particules [95].

De plus, le confinement a aussi une conséquence sur les niveaux électroniques. Un atome a des niveaux discrets et un métal massif des niveaux continus, c'est-à-dire des bandes, principalement la bande de valence et la bande de conduction pour un métal tel que l'or. Les niveaux électroniques d'une nanoparticule se situent quant à eux entre ceux de l'atome et ceux du métal massif. Ils sont dégénères par rapport à ceux de l'atome mais restent discrets (figure 1.14).

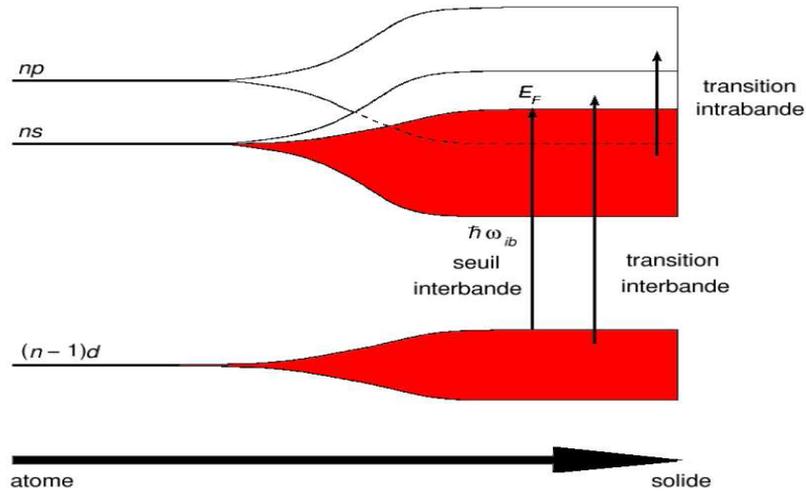


Figure 1.14: Schéma des structures de bande : de l'atome au solide

II.2.2 La bande plasmon (BP)

L'interaction d'une onde électromagnétique avec une nanoparticule métallique excite les électrons libres de la bande de conduction se trouvant à la surface de la nanoparticule. Ces électrons oscillent alors de manière cohérente avec une fréquence de résonance dépendant des conditions aux limites imposées au champ. Les oscillations électroniques créent une séparation des charges électriques à la surface de la particule (figure 1.15) ce qui est à l'origine de la création de moment(s) dipolaire(s) qui vont induire une forte augmentation du champ électrique à l'intérieur de la particule. Dans le cas de nanoparticules métalliques constituées de métaux nobles, cette augmentation du champ est détectée dans la région UV-VIS (500 nm et 600nm) du spectre par l'apparition d'une bande d'absorption, la bande plasmon [95-97]. Cet effet n'est visible que pour des tailles supérieures à 2 nm. En dessous de cette taille la surface de la nanoparticule est trop faible pour qu'un plasmon de surface se crée [98]

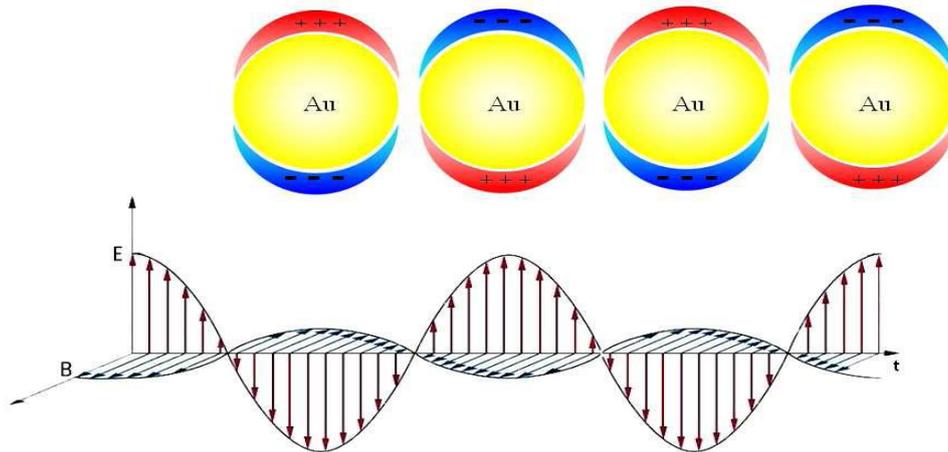


Figure 1.15. Oscillation des électrons de surface d'une nanoparticule sphérique soumise à un champ électromagnétique

II.2.2.1 Effet de forme (géométrie) des nanoparticules sur la bande plasmon

Suivant la géométrie de la particule, à chaque mode d'oscillation des électrons de surface va correspondre une fréquence de résonance qui va être propre à la géométrie de la particule. Par conséquent, plus la géométrie des particules sera complexe, plus il y aura de fréquences de résonance qui composeront la bande plasmon. Par exemple, pour une géométrie sphérique, il existe un seul mode propre de résonance. Il n'y aura donc qu'une fréquence de résonance associée.

Pour une forme ellipsoïdale, il existe deux modes de résonance des électrons dus à l'existence de deux axes de symétrie. La bande plasmon est alors composée de deux bandes d'absorption dont les positions correspondent aux fréquences d'oscillation du mode transverse et du mode longitudinal (figure 1.16).

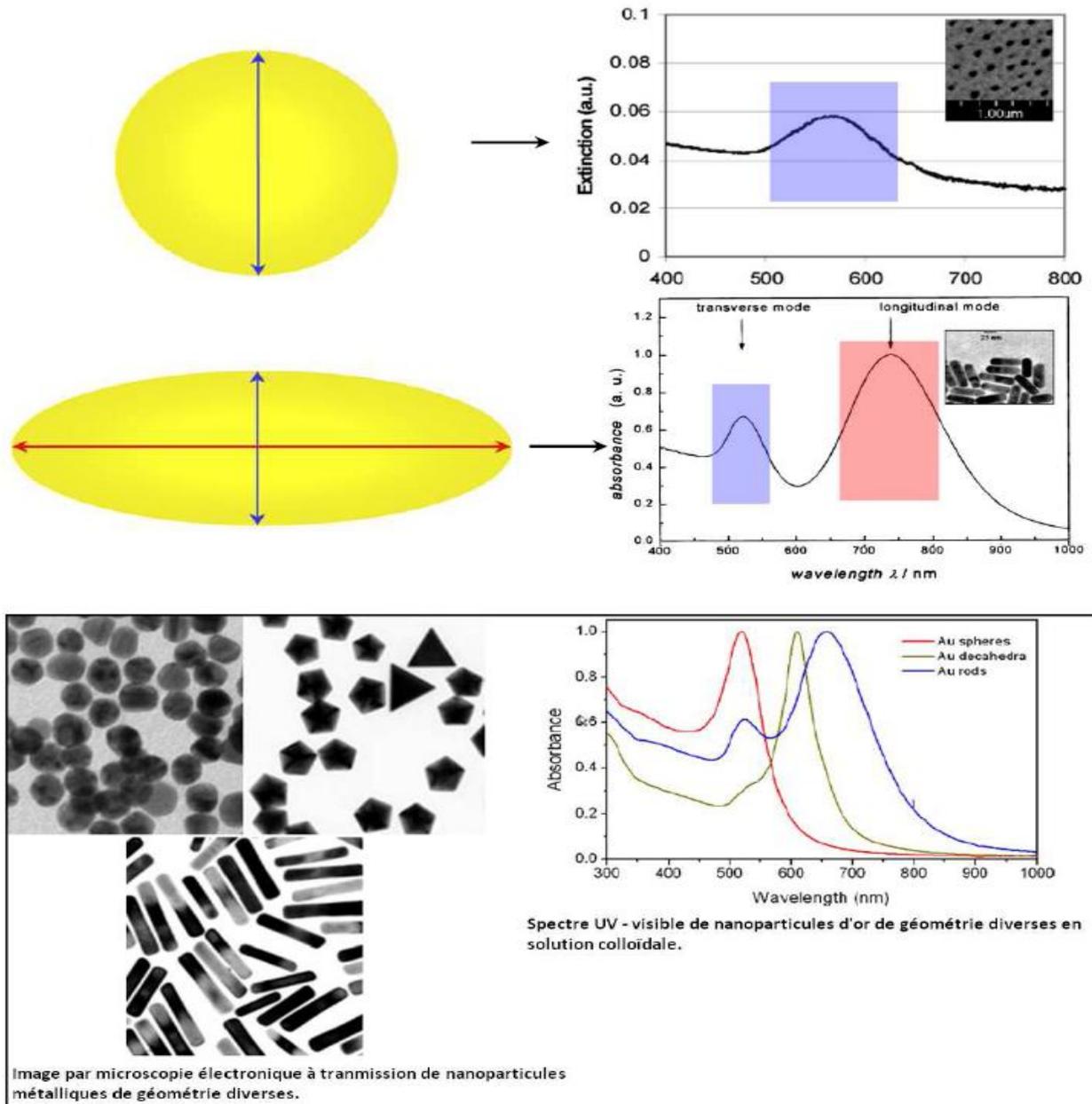


Figure 1.16. Bande plasmon et géométrie des nanoparticules [99-101].

La position de la résonance du plasmon est déterminée suivant les dimensions des nanoparticules. Mais comment faire correspondre une bande de résonance dans le spectre d'absorption avec la forme géométrique de la particule dont elle est issue?

II.2.2.2. Effet de taille des NP sur la Bande plasmon:

La position du maximum de la bande plasmon et sa largeur dépendent respectivement des dimensions des nanoparticules et de leur dispersion en taille (figure 1.17).

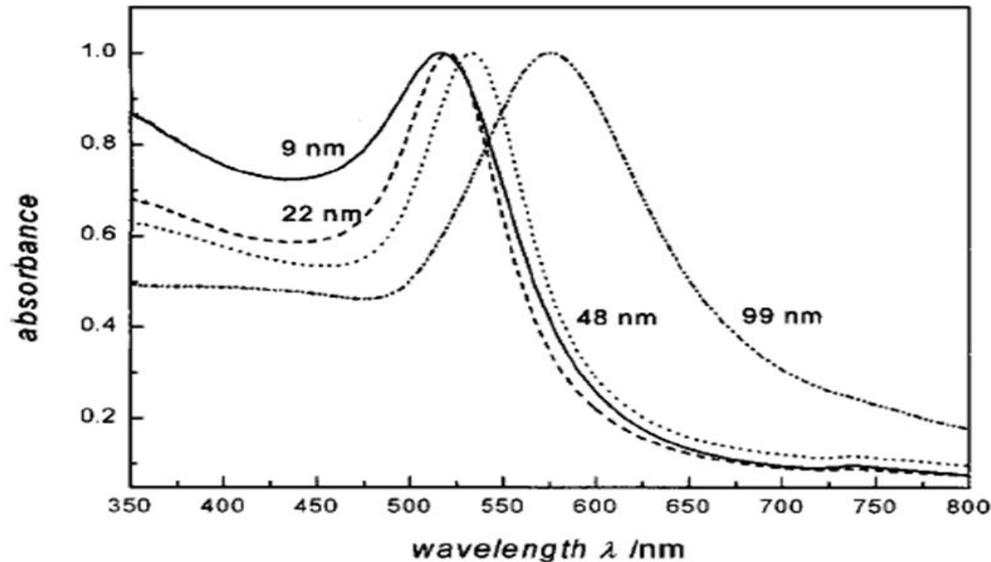


Figure 1.17 : Dépendance de la position de la bande plasmon en fonction de la taille des nanoparticules [102]

Plus la taille des nanoparticules est petite (avec une limite inférieure de 2nm) plus le maximum de la bande plasmon est déplacée vers le bleu. Vice versa, plus les nanoparticules sont grandes plus le maximum de la BP se situe vers le rouge du spectre. En dessous de 2 nm on n'observe plus de bande plasmon car comme nous l'avons évoqué en introduction à cette partie en dessous de 2 nm la surface est trop faible pour qu'un plasmon puisse apparaître.

Par ailleurs la largeur de la bande plasmon est, quant à elle, fonction de la dispersion en forme des nanoparticules. En effet la diversité de forme engendre autant de résonances qu'il existe de formes. La mesure du spectre d'absorption étant le signal moyen de l'échantillon, plus la dispersion sera grande au sein de l'échantillon, plus la BP sera large puisqu'à chaque résonance correspond une longueur d'onde dans la bande plasmon.

II.3. Méthode de préparation des catalyseurs à base d'or

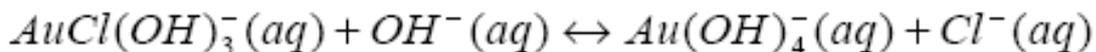
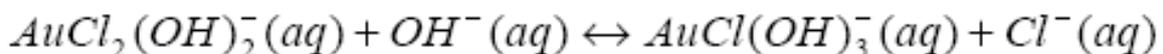
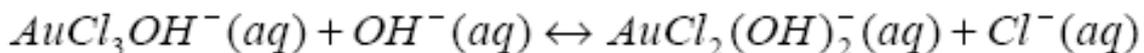
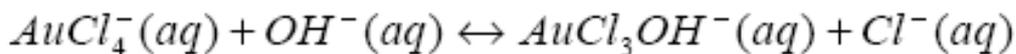
La catalyse par l'or a été étudiée dès les années cinquante [103, 104]. Toutefois, en 1987, Haruta et coll. ont réussi pour la première fois à préparer des nanoparticules (~5 nm) supportées sur oxydes métalliques (Fe₂O₃, Co₃O₄ et NiO). Ces catalyseurs révèlent des propriétés catalytiques extraordinaires dans l'oxydation de CO à basse température (jusqu'à -70°C) [105]. Depuis cette découverte, le nombre de publications sur les catalyseurs à base d'or supportés a considérablement augmenté (figure 1.12).

Le point crucial pour la production de catalyseurs performants à l'or est l'obtention de nanoparticules très bien dispersées. Pour cela, la méthode de préparation est essentielle.

La littérature donne plusieurs méthodes de préparation des catalyseurs à base d'or, bien que la méthode *Déposition- précipitation à la soude (DP NaOH)* parmi elles soit dominante, et le sel précurseur le plus utilisé est H₂AuCl₄.

II.3.1. Spéciation de l'acide tétrachloroaurique

Lorsque H₂AuCl₄ est dissous dans l'eau, l'anion tétrachloroaurate est hydrolysé et forme des complexes anioniques hydroxy-chloro-or [Au(OH)_xCl_{4-x}]⁻. La couleur de la solution change en fonction du pH, de jaune orangé à pH faible à incolore à pH élevé. Ce changement de couleur indique une différence dans le degré d'hydrolyse de l'anion chloroaurate. La spéciation de l'or a été étudiée par spectroscopie Raman par Murphy et Lagrange[106]. Le degré d'hydrolyse augmente avec le pH selon la séquence suivante:



Le pH auquel chaque équilibre intervient est dépendant de la concentration en or et de la concentration en chlore. Un point important à retenir est que lors de cette étude, les auteurs n'ont jamais pu observer de forme neutre. Dans la suite de leurs travaux, ces auteurs ont également montré un effet de la température [107] sur ces équilibres en milieu basique.

A pH 8 entre 75°C et 100°C la forme tri-hydroxylée est prédominante.

II.3.2. Précipitation- déposition à la soude (DP NaOH)

Cette méthode a été largement utilisée[108-111] pour préparer des catalyseurs d'or supportés ayant des particules d'or de petite taille(2-3nm), cette méthode est proposée pour la première fois par Haruta et al.[112,113] Une solution aqueuse d' HAuCl_4 est préparée. Le pH de cette solution est ensuite ajusté à une valeur de pH comprise entre 6 et 10 par ajout d'une base (NaOH) avant ou après l'ajout du support à la solution. Le mélange support/précurseur est maintenu sous agitation avec ou sans chauffage de la solution. Puis, le solide récupéré est lavé à l'eau et séché. Enfin le solide est calciné ou réduit.

Plusieurs paramètres influencent la formation des nanoparticules: l'ajout du support avant ou après l'ajustement du pH de la solution du précurseur ; la valeur du pH ; la température de la solution pendant le contact entre le support et la solution de précurseur ; le temps de contact... Cette méthode peut être appliquée pour des supports qui ont un pH au point de charge nulle (pHPCN) supérieur à 5 comme TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO , Al_2O_3 [114, 115, 111]. Elle est inefficace dans le cas de SiO_2 (pHPCN =2), $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (pHPCN~1), WO_3 (pHPCN~1) ou des charbons actifs [116, 117], ou Zeolites[118] due à leurs haute acidité.

Un exemple de l'influence des paramètres de préparation sur la taille des particules d'or supportés est donné dans le travail de Wolf et coll. [111]. Différents catalyseurs supportés sur TiO_2 , Co_3O_4 , Al_2O_3 , ZrO_2 et SiO_2 ont été préparés par la méthode dépôt-précipitation, soit manuellement, soit à l'aide d'un robot de préparation automatique.

Le changement du temps de maturation de 2 h à 12 h ne conduit à aucun changement au niveau du taux de dépôt de l'or ou de la taille des particules d'or formées.

Le taux de dépôt est maximum à pH inférieur à 8 (environ 60%) et baisse aux pH supérieurs à 8. Les particules d'or formées à pH 8 ont des tailles comprises entre 2 et 5 nm alors que le catalyseur préparé à pH 5 est constitué de particules d'or ayant une taille moyenne de 13 nm (observées par MET et/ou DRX). Cette influence du pH de synthèse est également observée sur les catalyseurs supportés sur ZrO_2 et Al_2O_3 .

La caractérisation par DRX d'une série de catalyseurs Au/ TiO_2 montre que la taille des particules d'or augmente avec la température de calcination entre 200°C et 500°C

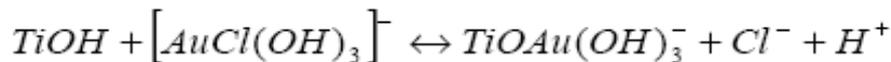
L'effet important du pH sur le taux de dépôt de l'or et sur la taille des particules d'or formées est aussi décrit par d'autres auteurs. De façon générale, le taux de dépôt diminue lorsque le pH augmente. Toutefois, les résultats divergent à pH acide. Tsubota et coll. et Moreau et coll. font état d'un dépôt optimum à pH voisin de 6 dans le cas de Au/ TiO_2 P25 [112, 119]. Le taux de dépôt de l'or ne dépasse généralement pas 60%, sauf dans le cas de

faibles teneurs en or (1% dans l'étude de Moreau et coll. [119]). Quant à la taille des particules, lorsque le pH est inférieur à 6, de grosses particules d'or (10-20 nm) sont formées. Entre pH 6 et 10, il est possible d'obtenir de petites particules d'or (3-4 nm). Le pH optimal se trouve entre 7 et 8 et correspond au meilleur compromis entre le taux de dépôt et la taille des particules d'or.

La formation de nanoparticules d'or dépendant fortement des conditions de synthèse, il est apparu important de comprendre le mécanisme de dépôt du précurseur d'or sur le support.

L'équipe de Haruta a proposé qu'à pH supérieur à 6, l'or se dépose par adsorption de $Au(OH)_3$ à la surface du support [112, 120].

Zanella et coll.[115], se basant sur des mesures XAS (*X-ray Absorption Spectroscopy*), EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) et XANES (*X-ray absorption near-edge structure*), proposent un mécanisme pour cette méthode de synthèse. Leurs caractérisations montrent que ce n'est pas une espèce chlorohydroxo-or qui se trouve à la surface mais plutôt une espèce de structure proche de celle de l'hydroxyde de Au(III). Néanmoins en absence du support, l'hydroxyde de Au(III) n'est pas observé en solution. Le pH à la surface d'un solide peut être différent de celui en solution, mais ici le point de charge nulle du TiO_2 est de 6-7 et celui de la solution est de 7-8. Ils proposent que le dépôt est effectué par greffage du complexe métal-hydroxyles à la surface du support.



Moreau et al.[119] ont également étudié le mécanisme de cette préparation et proposent deux schémas, selon que la solution est au-dessus (Figure 1.18) ou en-dessous (Figure 1.19) du point de charge nulle du TiO_2 .

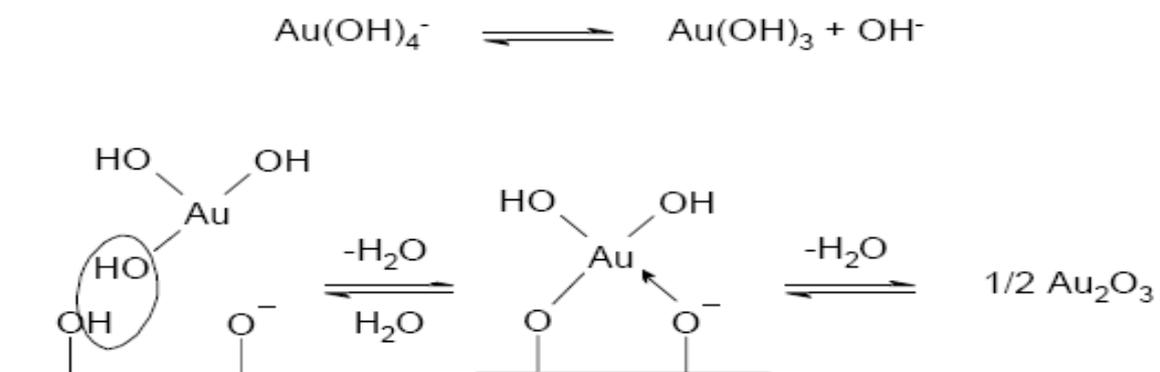


Figure 1.18 : schéma de mécanisme de la DP NaOH lorsque le TiO_2 est chargé

négativement [119].

Nous émettons des doutes sur la dernière étape conduisant à la formation de Au_2O_3 supportés qui n'a, à notre connaissance jamais été mis en évidence.

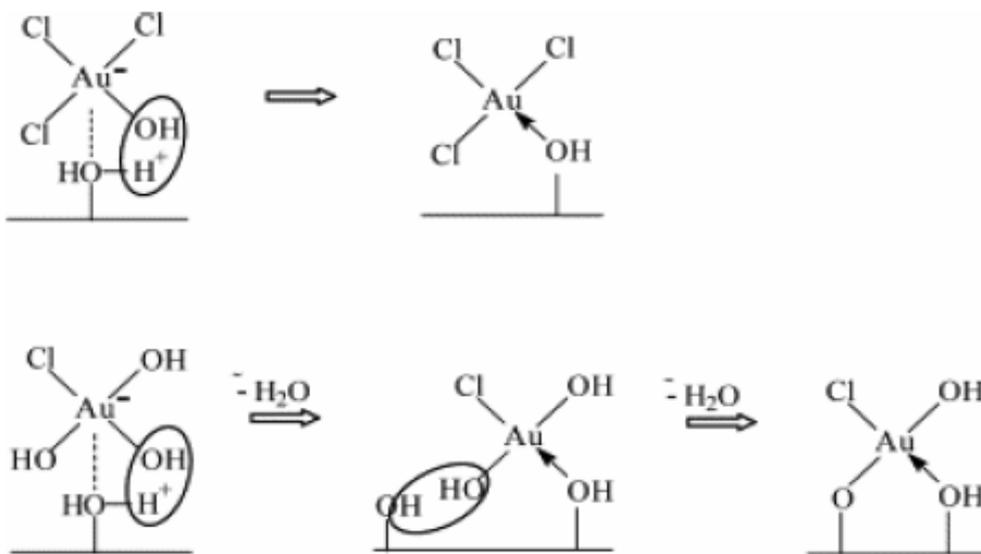


Figure 1.19 : schéma de mécanisme de la DP NaOH lorsque le TiO_2 est chargé positivement [119]

Plus récemment, plusieurs autres supports ont été utilisés. Sur Fe_2O_3 , Patil et coll. ont observé la formation de particules d'or de 8.5 nm après une calcination en statique sous air à 300°C avec un taux de dépôt de 31% [121]. Il ont réalisé aussi la préparation de catalyseurs Au supportés sur MgO , CaO , SrO_2 , BaO , TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , CuO , ZnO , Y_2O_3 , ZrO_2 , La_2O_3 , U_3O_8 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 et Tl_2O_3 [122, 123]. Le taux de dépôt de l'or varie en fonction du support utilisé. Pour une teneur théorique de 8% Au en poids, le taux de dépôt le plus faible est observé pour le support Al_2O_3 (26,3%) et le taux de dépôt maximum est obtenu pour le support U_3O_8 (100%). Pour ce qui est de la taille des particules d'or, le support TiO_2 permet la formation des particules d'or les plus petites (taille moyenne 2,8 nm). Sur les autres supports, la taille moyenne des particules d'or est de 3,2 nm sur ZrO_2 ; 4,1 nm sur Al_2O_3 ; 4,7 nm sur CaO ; 5,5 nm sur Co_3O_4 ; 6,1 nm sur MnO_2 ; 6,6 nm sur Ga_2O_3 ; 7,5 nm sur MgO ; 11,5 nm sur U_3O_8 ; 11,7 nm sur CuO ; 15,6 nm sur In_2O_3 ; 23,1 nm sur NiO et 24,4 nm pour Tl_2O_3 .

II.4. L'argile comme support

Un exemple de préparation des catalyseurs d'or supportés sur argiles est donné dans le travail de J.G.Corriozo et coll[124].

Différents catalyseurs supportés (Au/Bentonite, Au/Al-Bentonite, Au/Fe-Bentonite, AlFe-Bentonite, AlCe-Bentonite, AlFeCe-Bentonite) ont été préparés par la méthode de dépôt-précipitation. Les catalyseurs obtenus sont testés dans l'oxydation de CO.

Les conditions opératoires suivies lors de la préparation pour déposer les particules d'or sont les suivantes :

Le pH de la solution du sel précurseur est ajusté à 6 avant l'ajout du support, la base utilisée est la soude, le temps de maturation est 1h, la température du système est 80°C.

La caractérisation des catalyseurs préparés indique que :

-Le taux de dépôt est varié de 0,56-0,9%, la Bentonite non modifiée, et modifiée par l'Aluminium présentent un taux de dépôt très faible, par contre l'argile modifiée par le cérium présente un taux plus important.

-la taille des particules d'or déposés sur l'argile non modifiée est de 63-100nm. Cependant, une meilleure distribution de l'or est obtenue dans le cas de la Bentonite modifiée, avec des tailles de particules allant jusqu'à 4-5 nm. La figure 1.20 montre que ces particules sont de forme sphérique et sont entourés par autres particules de 2-4 nm.

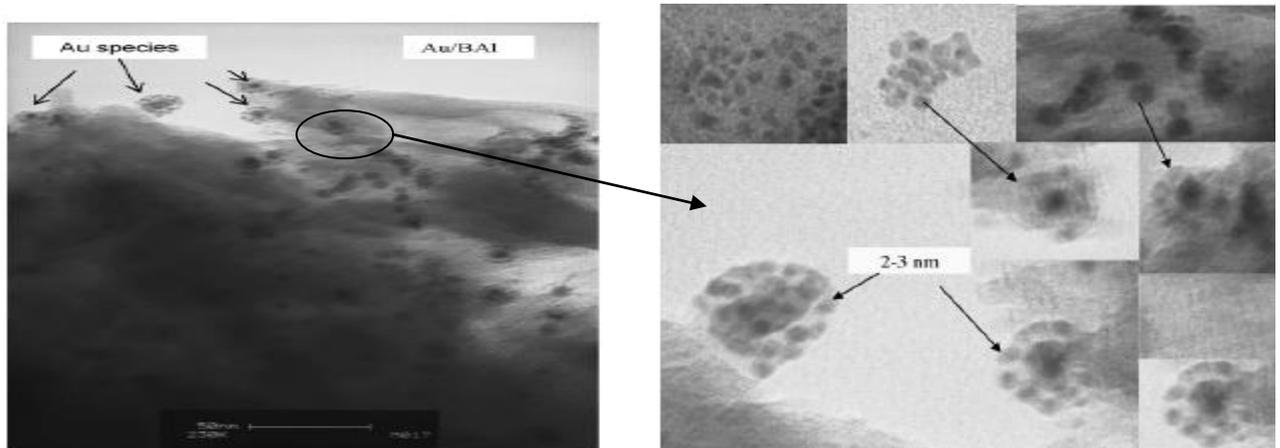


Figure 1.20: MET de Au/Al-Bentonite [124]

L'activité catalytique du catalyseur Au/B est très faible par rapport au catalyseur Au supporté sur argile modifiée. Le classement de l'activité catalytique est présenté comme suite :

Au/AlCeFe-B>Au/AlFe-B>Au/AlCe-B>Au/Al-B.

L'étude effectuée par Li Chaing-yan et coll[125] pour préparer des catalyseurs supportés sur Fe-Montmorillonite et Fe-Oxide est résumée comme suit :

Une Montmorillonite sodique (Na^+ -Montmorillonite) est obtenu après lavage par Na_2CO_3 pendant 5h à 60°C .

Le pontage au fer est effectué par une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ à $\text{PH} = 2.2$. Cette solution est mélangée avec une suspension de 1% de Na^+ -Montmorillonite à $\text{PH} = 9.5$. Le solide est ensuite filtré, lavé, et séché, puis ajouté à une solution de HAuCl_4 sous agitation. Après séparation, lavage, et séchage le solide obtenu (Au/Fe-Montmorillonite) est calciné sous air.

La variation de l'espace basal (001) entre les feuilletts est suivie par la DRX et présenté dans le tableau 1.4

Tableau1.4 : variation de l'espace basal (001)

Sample	$2\theta/(\circ)$	d_{001}/nm
Na^+ -montmorillonite	7.091	1.25
Fe-PILC	6.995	1.26
2.01Au/Fe-PILC	5.901	1.5

L'espace basale pour Au/Fe-Montmorillonite est légèrement plus grand que Fe-Montmorillonite ce qui indique l'intercalation des nanoparticules d'or dans l'espace interfoliaire de l'argile. La caractérisation par XPS montre que l'or est présent sous les états d'oxydation Au^{3+} Au^+ $\text{Au}^{\delta+}$ ($0 < \delta < 1$) et Au^0 . La taille des particules calculé par le MET est de 2-5 nm.

Jingyi Li et coll [126] ont réalisé la préparation de catalyseur Au supporté sur TiO_2 -Bentonite, le taux de dépôt pour une teneur en or théorique de 1,9% en poids est de 0,69% mesuré par l'absorption atomique.

Zhu et coll[127] ont proposé d'utiliser la méthode d'échange cationique pour préparer des catalyseurs à base de nanoparticules d'or supporté sur deux types d'argiles (sméctite, sépiolite). Ils ont utilisés le $\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3$ comme sel précurseur.

Cette méthode repose sur le remplacement (échange) d'espèces cationiques (cations, protons) présentes à la surface du solide par des espèces cationiques du précurseur d'or. Le solide est ensuite récupéré puis prétraité.

La préparation est réalisée à 60°C pendant 48h sous irradiation ultrasonique. Le solide est séparé, lavé, séché, et calciné à température entre $300\text{-}450^\circ\text{C}$.

Dans le cas où, ils ont utilisé la montmorillonite comme support, la caractérisation par le MET a montré que pour une teneur en or de 2%, et 14% les particules d'or ont des tailles de 4,4 nm et 17,5nm respectivement.

Une Méthode de préparation a été utilisée par Seung-Min Paek et coll pour préparer des catalyseurs Au/Argile[128]. Cette méthode est la méthode colloïdale, consiste à déposer sur le support des particules d'or préformées et stabilisées sous forme d'une suspension colloïdale. Généralement, les colloïdes d'or sont préparés par réduction d'un précurseur d'or en solution en présence d'un stabilisant pour protéger les particules d'or formées. Le stabilisant peut être un polymère comme le polyvinylpyrrolidone (PVP) ou un hydrocarbure aminé à longue chaîne comme le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)... Le réducteur peut être l'hydrogène gazeux, le tétrahydroborate de sodium (NaBH_4) ...

Dans leur travail, Seung-Min Paek et coll ont intercalé des nanoparticules d'or dans l'espace interfoliaires de la Montmorillonite[128]. Les particules d'or sont préparés premièrement par la réduction du sel précurseur ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) par NaBH_4 en présence du chlorure de N,N,N-triméthyl(11-mercaptodécyl) d'ammonium comme agent stabilisant.

Une suspension d'argile sodique (Na^+ -montmorillonite) est préparée, puis mélangée à la solution des particules d'or préformés.

Le solide est lavé, séché sous vide, et calciné à 200,300, 400, et 500°C pendant 2h.

La comparaison entre les images de MET pour Na-Montmorillonite, la solution de la suspension des particules d'or préformés, et Au-Montmorillonite confirment(figure 1.21) que les particules d'or sont intercalés dans l'espace interfoliaires de la montmorillonite, et que leur taille est de 4nm.

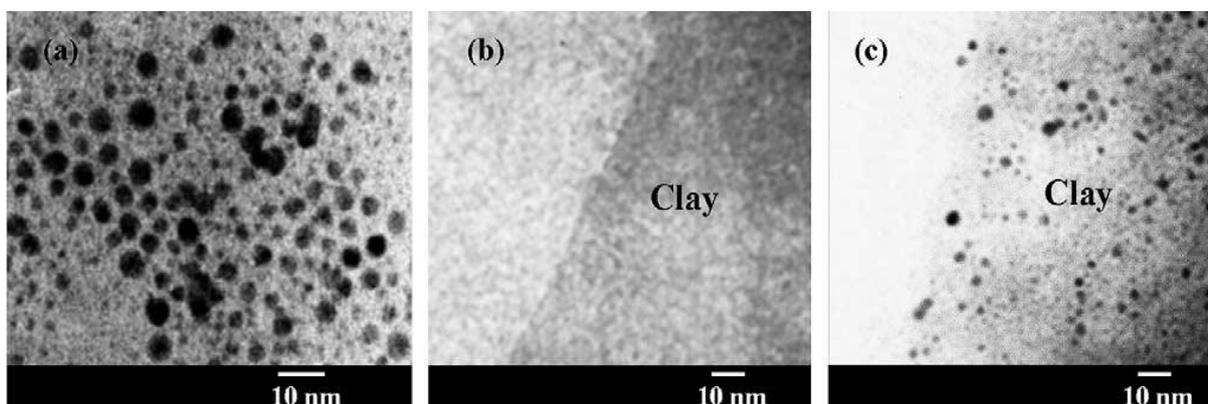
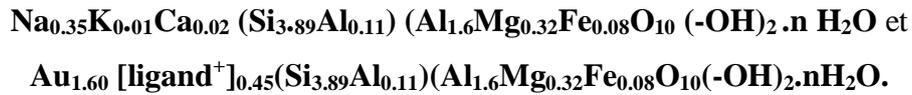


Figure 1.21 : Image du MET pour (a) nanoparticules d'or (b) Na^+ -Montmorillonite (c) nanohybride Au-Montmorillonite

L'analyse élémentaire a donné un pourcentage massique de 31,2% en or dans l'hybride, et la formule chimique de l'hybride avant et après l'intercalation de l'or



Le pourcentage de ligand par unité d'argile est égal à la charge des cations d'espace interfoliaires dans l'argile originale (0.405).

L'analyse par TGDTA a montré que ces surfactants sont décomposés à température de 300°C.

La caractérisation par la DRX a montré que l'espace basal de la montmorillonite augmente avec l'augmentation de la température de calcination, ce qui indique que la taille des particules d'or augmente avec l'augmentation de la température de calcination.

Ces catalyseurs sont très stable thermiquement, mais commence à se déformer à partir de 500°C.

Valentina Belova et coll [129], ont préparés des catalyseurs à base d'argile multicouche (Na⁺-Montmorillonite) intercalées par des nanoparticules d'or par imprégnation ultrasonique directe d'un colloïde d'or préformé dans la matrice argileuse.

Les nanoparticules d'or sont préparés dans le toluène selon la méthode à deux phases de Brust puis transféré dans l'eau proche de la proposition de Gittings et Carriso.

L'intercalation des nanoparticules préformées s'est faite comme suite :

Une masse de Na⁺-Montmorillonite est dispersé dans 250ml d'eau distillée pendant 48h.

L'argile est séparée puis transférée dans la suspension des nanoparticules (figure 1.22)

Le mélange est mis sous irradiation ultrasonique (20KHZ, 500W) pendant des temps différents (5, 10, 20, 30, 40, et 60min).

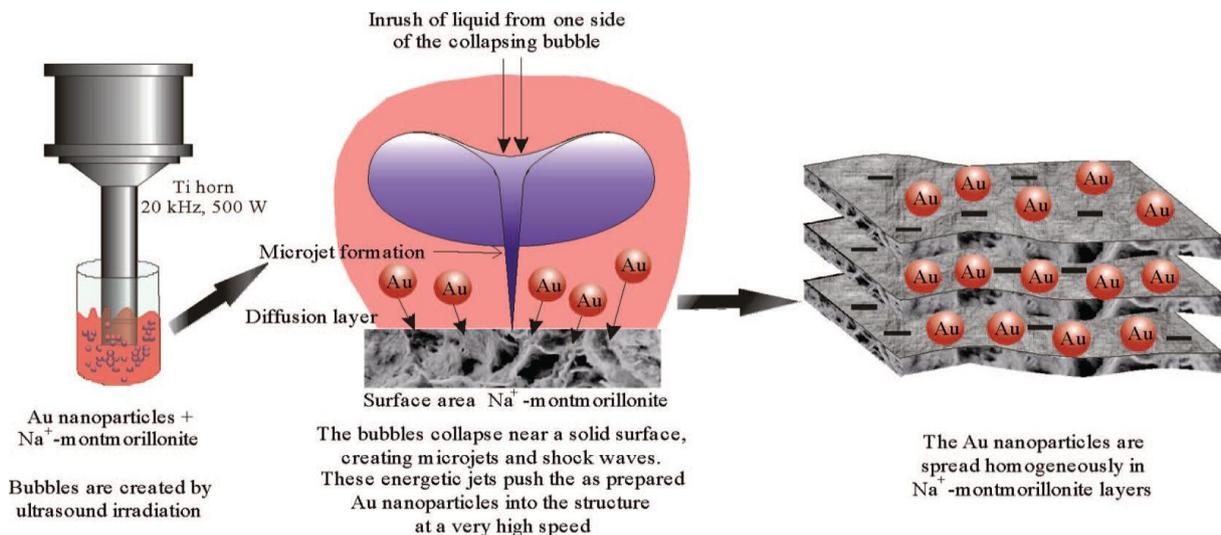


Figure 1.22: Intercalation ultrasonique des nanoparticules d'or dans Na⁺-Montmorillonite

Le solide est séparé, lavé, et séché sous vide, et calciné sous air à 800°C pendant 4h.

La caractérisation par FTIR a indiqué la présence des nanoparticules dans l'espace interlamilaire pour un teneur en or de 4,2% et 8,2% en poids. le temps optimal pour l'irradiation est de 40min. l'image de MEB a montré que aucun différence entre la morphologie structurable de l'argile avant et après l'irradiation ultrasonique (figure 1.23). les particules d'or se présentent sous forme de sphère, de taille de 8 nm après la calcination.

Ce même groupe a combiné entre le polyéthylène glycol (PEG) et l'irradiation ultrasonique [130] pour intercaler des nanoparticules d'or préformés dans la matrice argileuse.

La méthode de l'intercalation consiste en deux étapes :

- 1- l'intercalation du PEG dans la matrice argileuse par irradiation ultrasonique.
- 2- le remplacement du PEG par des nanoparticules d'or sous traitement ultrasonique.

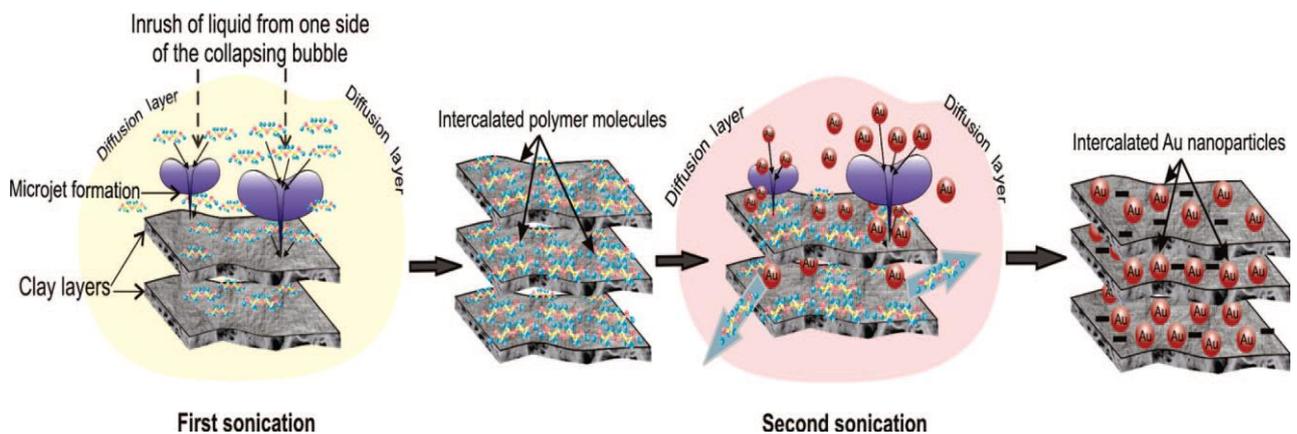


Figure 1.23: Intercalation ultrasonique des nanoparticules d'or dans Na⁺-Montmorillonite

L'analyse par SAXS a montré qu'après 20 min d'irradiation ultrasonique l'espace basal de la Montmorillonite augment de 1,88 à 7,01 nm avec la conservation de sa forme, par contre après 30min d'irradiation, l'argile commence à se détruire.

La présence du pic du groupe du PEG dans le spectre de FTIR a confirmé l'insertion du polymère dans la matrice argileuse.

La caractérisation par DRX, MET, et SAXS pour les trois échantillons préparés (avec un teneurs en or de 4.5, 8.5, et 12.5% en poids) sous irradiation ultrasonique et après traitement de 40min, a indiqué que les molécules du polymère intercalés dans la matrice argileuse sont remplacés par les nanoparticules d'or.

La comparaison entre cette méthode de préparation et celle utilisé avant (sans PEG) montre que la quantité des nano particules d'or intercalées est deux fois plus grande.

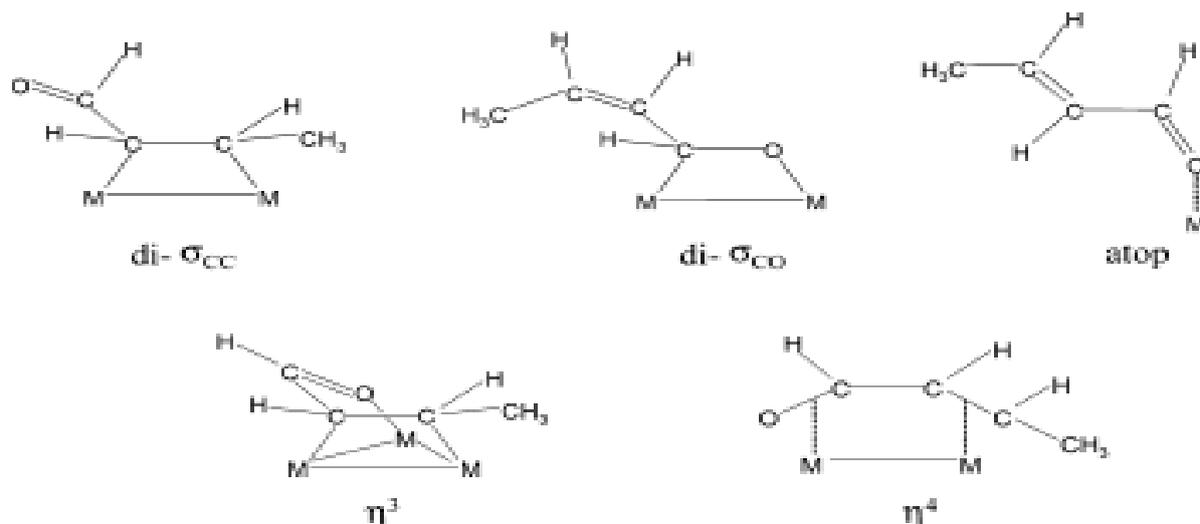


Figure 1.25: modes d'adsorption de la molécule de crotonaldehyde sur un métal [132]

Depuis plusieurs années, beaucoup d'efforts sont faits pour trouver un système catalytique capable d'orienter la réaction d'hydrogénation vers la formation d'alcool insaturé, ainsi plusieurs paramètres ont été étudiés, nous résumons l'essentiel des résultats obtenus dans ce qui suit :

III.1. Influence de la structure du substrat sur l'activité et la sélectivité :

La structure du substrat est l'un des paramètres clés, elle intervient directement dans la détermination de la sélectivité vers les produits désirés en catalyse hétérogène, en effet l'encombrement stérique au voisinage du doublet éthylénique favorise une sélectivité élevée vers l'alcool insaturé. Robert.L-Angustine a rapporté que la sélectivité diminue dans le sens décroissant pour les substrats suivants : cinnamaldehyde > 3-méthyl-crotonaldehyde > crotonaldehyde > acroléine. [133]

III.2. Influence de la nature du métal :

L'hydrogénation des composés α , β -insaturés est gouvernée par le mode d'adsorption de la molécule lequel est directement lié à la nature de la structure électronique du métal en présence. L'activité catalytique de différents catalyseurs métalliques supportés est déterminée par l'habilité d'activer les deux bandes C=C et C=O, et aussi, par l'activité la surface du métal de réagir avec l'hydrogène.

Selon Masel [134], l'hydrogène est adsorbé sur les surfaces de Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, et aussi Sc, Ti, V, Y, Zr, Nb, Mo, La, Hf, Ta, W, Cr, Mn, Fe, Tc, et Re. Une faible adsorption a été observée avec Cu et pour Ag, et Au cette l'adsorption de H₂ est fortement liée à la taille des particules du métal.

premier travail le sel précurseur est le chlorure, par contre dans l'autre travail le sel précurseur c'est le nitrate. Le chlorure est connu à favoriser l'acétylation [137].

Haute sélectivité en nérol et géraniol (47.6 et 73.4 %) pour une conversion de 100% a été observé sur un catalyseur à base de Ru/Al₂O₃ et Ru/TiO₂, dans des conductions de réaction en pression et température (50bar, 126°C) dans n- heptane comme solvant [142]. dans [143] la sélectivité en nérol et géraniol est de 58% pour une conversion de 5% de citral dans l'hydrogénation de citral à 27°C et sous 1 bar d'hydrogène dans l'hexane comme solvant. Le rendement initial de cette réaction est probablement faible.

Relativement, de faibles sélectivités sont obtenues sur les catalyseurs à base de Ru supportés [144,145]. Seul 13% en alcool cinnamique a été obtenu avec un catalyseur de Ru/SiO₂ dans 2-propanol comme solvant à 60°C et sous un pression de 10 bar [144]. Tan que un catalyseur de Ru/Al₂O₃ a donné une haute sélectivité (environ de 40%) en alcool cinnamique.

Une sélectivité de 48% en alcool cinnamique a été obtenu sur Ru/CNF (CNF stands for carbon number) pour une conversion de 60% dans la réaction d'hydrogénation de cinnamaldéhyde à 110°C et sous 45bar dans le 2-propanol [145].

III.2.2. Hydrogénation sélective sur les métaux du groupe 9 (Co, Rh, Ir) :

Les catalyseurs monométalliques qui contiennent les métaux du groupe 9 ont été largement utilisés dans plusieurs réactions d'hydrogénation.

L'application de Rh [140,146, 147-151], Co [143, 152, 153], et Ir [143, 154-156] sont reportés.

Les catalyseurs monométalliques qui contiennent les métaux du groupe 9 ont une sélectivité catalytique très faible dans quelques cas, comme par exemple dans l'hydrogénation du citral, de l'acétophénone et du cinnamaldéhyde.

La sélectivité dépend beaucoup de la structure du réactif. Le métal Ir est très sélectif en alcools insaturés.

Le métal Rh est relativement sélectif dans la réaction d'hydrogénation de l'acétophénone [149] et du cinnamaldéhyde [157], mais une faible sélectivité a été obtenue dans l'hydrogénation du crotonaldéhyde, du citral, et du cyclohexane.

L'hydrogénation de l'acétophénone sur Rc/C conduit à environ 70% de sélectivité en alcool insaturé à 25bar et à 80°C dans le cyclohexane comme solvant [149].

70% de sélectivité en alcool cinnamique est obtenue sur un catalyseur à base de Rh/SiO₂ à 50°C et sous 1bar dans l'éthanol [157]. Dans le cas du crotonaldéhyde la sélectivité en alcool crotylique est faible sur Rh/SiO₂ [150] et sur Co/SiO₂ [152].

Rh/SiO₂ a une sélectivité faible en alcool crotylique : 18% sur un catalyseur préparé par la méthode sol-gel à partir de Rh(acac) [150] à 100°C, et 2% sur un catalyseur préparé par imprégnation à partir de RhCl₃ à 35°C (0.5%Rh/SiO₂) [158]. Une sélectivité initiale en alcool crotylique d'environ 100% pour une conversion de 0.2% est obtenue dans l'hydrogénation du crotonaldehyde à 40 °C sur un catalyseur Rh/Al₂O₃ calciné. Cette sélectivité en alcool crotylique diminue linéairement avec le temps de la réaction.

Dans l'hydrogénation du citral sur Rh/Al₂O₃ le produit majoritaire de la réaction est le citronellol (60%) dans le 2-pentanol à 70°C et sous 1bar. Moins de 1% en nérol et géraniol est obtenu [140].

Un polymère supporté sur Rh comme catalyseur donne le cironéllal [148] comme produit majoritaire.

Aucun alcool insaturé n'a été formé avec un catalyseur Rh/SiO₂ dans l'hydrogénation du 2-cyclohexanone à 25°C et sous 6,8bar dans le 2-propanol [146]. La raison de cela est la présence de l'encombrement stérique de la bande du carbonyle [143]. Sur Rh/SiO₂ le produit majoritaire dans l'hydrogénation du citral à 27°C sous pression atmosphérique dans l'hexane, est le citranéllal.

A cause de sa bande large par rapport au Pd ou Pt, Ir présente une très faible réactivité dans l'hydrogénation de la bande éthylénique.

En réalité Ir s'est avéré très sélectif en nérol et géraniol dans l'hydrogénation du citral, mais conduit à un taux de conversion très faible [154].

Ir/SiO₂ est très sélectif dans l'hydrogénation du citral à 70°C et sous 4.1bar dans l'éthanol, il a donné une sélectivité de 100% en nérol et en géraniol. D'autre part une sélectivité de 7% en nerol et géraniol est observée dans l'hydrogénation de citral à 27°C et sous 1 bar dans l'hexane. Pour 23% de conversion [143] et sur Ir/TiO₂ une sélectivité de 100 % est obtenue [143]. Sur les deux catalyseurs la conversion totale est très faible.

Le catalyseur Ir/Graphite est sélectif en alcool cinnamique dans la réaction d'hydrogénation de cinnamaldéhyde à haute température (110°C et 130°C) sous une pression entre 10 et 30 bar dans le 2-propanol [156]. De plus, la sélectivité en alcool insaturé augmente avec l'augmentation du taux de conversion.

Co/SiO₂ donne un maximum de sélectivité (20%) en alcool crotylique dans la réaction d'hydrogénation du crotonaldehyde à 120°C et sous une pression de 1bar en phase gaz [152].

Relativement, une haute sélectivité en nérol et géraniol (55%) est obtenue pour 5% de conversion en crotonaldehyde sur un catalyseur de Co/SiO₂ dans l'hexane à 27°C et sous 1bar de pression [143].

III.2.3. Hydrogénation sélective sur les métaux du groupe 10 (Ni, Pd, Pt) :

Le platine est l'élément le plus utilisé comme un métal actif dans les réactions d'hydrogénation sélective [143, 145, 159-172]. Le Ni [140, 143, 173-175] et le Pd supporté [143,176-181,189,190] sont moins appliqués. Quelques résultats récents dans l'hydrogénation sélective sur Pd, Ni, et Pt seront discutés plus loin.

Le platine n'a pas une sélectivité intéressante en alcools insaturés, mais sa sélectivité dépend de la structure stérique du réactif.

Aucun alcool allylique n'a été formé dans l'hydrogénation de l'acroléine en phase gaz en présence du catalyseur Pt/plack à 50°C et le produit majoritaire de cette réaction est le propanal [166]. Relativement, une haute sélectivité a été observée dans l'hydrogénation de cinnamaldéhyde, du citral, et du furfural. Dans l'hydrogénation du cinnamaldéhyde sur Pt/graphite et Pt/SiO₂, la sélectivité en alcool cinnamique est de 81,5% [182] dans un mélange eau/toluène comme solvant à 25°C. Presque la même sélectivité (80%) a été obtenue dans l'éthanol. Similairement, une haute sélectivité (92%) est obtenue avec Pt supporté sur Na-Y (zéolite) (catalyseur préparé par la méthode d'échange ionique [183]). Une très haute sélectivité (99%) en cinnamaldéhyde a également été observée dans l'hydrogénation du cinnamaldéhyde sur un catalyseur Pt supporté sur montmorillonite [184].

Une haute sélectivité en nérol et géraniol peut être observée dans l'hydrogénation du citral sur Pt/TiO₂ à 54°C et sous 1bar dans l'éthanol, Pt/SiO₂ à 150°C et sous 20bar dans l'hexane 100% (sélectivité en géraniol) et 76% respectivement [161,185]. Le furfural peut être hydrogéné sélectivement en alcool furfurylique (96% pour 58% de conversion) dans le 2-propanol/eau comme solvant à température de 150°C et sous pression de 20bar d'hydrogène en présence du catalyseur Pt/C[186].

Le palladium et un autre métal du groupe 10 utilisé dans les réactions d'hydrogénation des composés α , β - insaturés. Il est très sélectif dans l'hydrogénation de la bande éthylénique [176].

Il est expliqué et confirmé dans [144] par la petite largeur de la bande d de Pd car ceci favorise le mode d'adsorption de la géométrie di- π tetrahepto parmi les deux bandes.

Le citronéllol est le produit majoritaire dans l'hydrogénation du citral sur Pd/polymère à 70°C et sous 4,5bar dans 2-propanol [176], et aussi sur un catalyseur de Pd/SiO₂ à 27°C sous 1bar dan l'hexane [143]

Cas exceptionnel, est l'hydrogénation du groupe carbonyle dans les composés aromatique [178, 144]. pour l'instant, un sélectivité de 95% en alcool benzylique est reposé par [178] dans

l'hydrogénation de benzaldéhyde sur un catalyseur P Relativement une haute sélectivité en nérol et géraniol (55%) est obtenue pour 5% de conversion en crotonaldehyde sur un catalyseur de Co/SiO₂ dans l'hexane à 27°C et sous 1bar de pression [143].

III.2.3. Hydrogénation sélective sur les métaux du groupe 10 (Ni, Pd, Pt) :

Le platine est l'élément le plus utilisé comme un métal actif dans les réactions d'hydrogénation sélective [159, 160, 161, 162, 163, 143, 164, 165, 166, 167, 168, 145, 169, 170, 171, 172] même Ni [140, 143, 173, 174, 175], et Pd supporté [176, 177, 143, 178, 144, 179, 180, 181,189, 190,] sont moins appliqués. Quelques résultats récentes dans l'hydrogénation sélective sur Pd, Ni, et Pt sont discutés après.

Le platine n'est pas a une sélectivité intéressante en alcools insaturées, mais sa sélectivité est dépende de la structure stérique du réactif.

Aucune alcool allylique a été formé dans l'hydrogénation de l'acroléine en phase gaz on présence du catalyseur Pt/plack à 50°C et le produit majoritaire de cette réaction est le propanal [166]. Relativement haute sélectivité a été observé dans l'hydrogénation de cinnamaldehyde , citral, et furfural. Dans l'hydrogénation du cinnamaldehyde sur Pt/graphite et Pt/SiO₂, la sélectivité en alcool cinnamylique est 81,5% [182] dans un mélange de eau/toluène comme solvant à 25°C, et presque même sélectivité (80%) a obtenu dans l'éthanol. Similairement, haute sélectivité (92%) est obtenu avec Pt supporté sur Na-Y (zéolite), ce catalyseur préparé par la méthode d'échange ionique [183]. Très haute sélectivité (99%) en cinnamaldehyde également a été observé dans l'hydrogénation de cinnamaldehyde sur un catalyseur de Pt supporté sur montmorillonite [184].

Haute sélectivité en nérol et géraniol peut être observer dans l'hydrogénation de citral sur Pt/TiO₂ à 54°C et sous 1bar dans l'éthanol, Pt/SiO₂ à150°C et sous 20bar dans l'hexane 100%(sélectivité en géraniol) et 76% respectivement[161,185].furfural peut être hydrogéné sélectivement en alcool furfurylique (96% pour 58% de conversion) dans 2-propanol/eau comme solvant à température de 150°C et sous pression de 20bar d'hydrogène on présence de catalyseur Pt/C[186].

Le palladium et un autre métal du groupe 10 utilisé dans les réactions d'hydrogénation des composés α , β - insaturés. Il est très sélectif dans l'hydrogénation de la bande éthélynique [176].

Il est expliqué et confirmé dans [144] par la petite largeur de la bande d de Pd, car favorise le mode d'adsorption de la géométrie di- π tetrahepto parmi les deux bandes.

Le citronellol est le produit majoritaire dans l'hydrogénation de citral sur Pd/polymère à 70°C et sous 4,5bar dans 2-propanol [176], et aussi Sur un catalyseur de Pd/SiO₂ à 27°C sous 1bar dans l'hexane [143]

Cas exceptionnel, est l'hydrogénation du groupe carbonyle dans les composés aromatique [178, 144]. pour l'instant, un sélectivité de 95% en alcool benzylique est reposé par [178] dans l'hydrogénation de benzaldehyde sur un catalyseur Pd/polymère à 25°C et sous 10 bar de pression dans le méthane. Dans l'hydrogénation de cinnamaldehyde en phase liquide sur Pd/SiO₂, le maximum de sélectivité en alcool cinnamylique est environ de 32% pour un taux de conversion de 90% à 60 °C et sous 10bar dans le 2-propanol [178]

Les catalyseurs à base de Ni supportés sont très sélectifs dans quelques réaction d'hydrogénation sélective. Ni favorisé la formation de citronellol dans la réaction d'hydrogénation de citral à 70°C, et sous 1bar l'éthanol [140].

Citronellal est le produit majoritaire dans l'hydrogénation de citral sur Ni/SiO₂ dans l'hexane à 27°C et sous 1bar d'hydrogène [143].

L'hydrogénation de acétophénone [178], et benzaldehyde [173] est très sélective en alcools insaturés, sur des catalyseurs Ni/H-Y et Ni/SiO₂ respectivement.

Dans l'hydrogénation d'acétophénone à 100°C et sous 30bar, dans n-hexane, la sélectivité en 1-phénylethanol est de 100%, mais la conversion de cette réaction est très faible (10%) [174]. Dans le méthanol comme solvant la sélectivité en 1-phénylethanol est de 74% dans les même conditions réactionnels, le catalyseur Ni/Y n'est pas stable après le recyclage, par contre le catalyseur bimétallique Ni-Pt/Y a un activité très stable après le recyclage.

La sélectivité en alcool benzylique est de 100% dans la réaction d'hydrogénation de benzaldehyde sur Ni/SiO₂ à 120 °C [173] mais l'hydrogénation du crotonaldehyde sur ce même catalyseur est difficile par rapport aux autres catalyseurs monométalliques à base de Ni supportés. Le maximum de sélectivité a obtenu en alcool crotyle est de 59% avec un catalyseur Ni/TiO₂ réduit à 500°C [175]. Cette haute sélectivité obtenue est due à l'existence de site Ni-Ti_x présent une forte interaction entre le support et le métal.

III.2.4. Hydrogénation sélective sur les métaux du groupe 11 (Cu, Ag, Au) :

Les catalyseurs métalliques du groupe 11 sont moins actifs par rapport aux catalyseurs métalliques des autres groupes. Cette faible activité est due à la structure électronique : la bande d des métaux de ce groupe est totalement remplie.

Les catalyseurs monométalliques à base de cuivre supportés ont été utilisés dans les réactions d'hydrogénation sélectives [187, 188, 150, 191, 192] Cu/SiO₂ s'est avéré très

sélectif en alcool benzylique (83%) dans la réaction d'hydrogénation de benzaldéhyde en phase gaz à 100°C pour une conversion de 68%[187]. Aucun alcool benzylique n'a été formée avec un catalyseur de Cu supporté sur TiO₂, ZrO₂, γ -Al₂O₃, et une trace d'alcool benzylique a été formée avec Cu/CeO₂[187]. Une haute sélectivité (48%) en alcool cinnamylique a été observé avec un catalyseur 13,7wt% Cu/SiO₂ pour un taux de conversion de 60%, dans le decalin à 140°C[192].

Cu/SiO₂ préparé par imprégnation a donné une haute sélectivité en alcool cinnamylique, ce catalyseur contient un grand cristallin de cuivre et une petite particule de Cu₂O présenté sur la surface du catalyseur. D'autre part une grande sélectivité en alcool cinnamylique (78%), mais une activité très faible dans la réaction d'hydrogénation de cinnamaldehyde sur un catalyseur à base de Cu/ZnO₂ à 140°C, et sous pression atmosphérique dans le carbonate de propylène ont été obtenus [191]. Très grande conversion en furfural, et sélectivité en alcool furfurylique (98%) a été obtenu avec un catalyseur Cu/MgO dans une réaction en phase gaz à 180°C [188]. La raison de cette haute activité et sélectivité en alcool insaturée est due à la présence de site actif à la région inter facial Cu-Mg.

Les catalyseurs à base d'argent supportés ont été utilisés dans l'hydrogénation sélective de acétophénone [193], acroléine [194], crotonaldehyde [195, 191, 192, 196, 197, 198,199,], et furfural [193].

Une haute sélectivité en alcools insaturées a été reporté avec des catalyseurs a base d'argent de taille nanométrique.

Selon Clause [193] l'argent est capable d'adsorbé les doubles bandes conjuguai C=C et C=O, résulte à la formation de l'intermédiaire 2-propényloxo. Possibilité de l'adsorption de l'hydrogène avec dissociation a été confirmé par la technique de l'isotope [200].

Une sélectivité de 94,8% en 1-phenylethanol est reportée dans l'hydrogénation de l'acétophénone sur un catalyseur de Ag/SiO₂ à 140°C et sous 2bar de pression [193]. Même dans l'hydrogénation du crotonaldehyde sur Ag/SiO₂ à 20bar et à 140°C, une sélectivité en alcool crotilique est de 62,8% pour 16% de conversion a été observé [199]. Un catalyseur Ag/SiO₂ présente une très faible sélectivité en alcool insaturé dans l'hydrogénation de furfural. Cette sélectivité en alcool furfurylique est augmenté à 79% avec un catalyseur de 12,1% Ag/SiO₂ [193].

L'or a été utilisé dans les réactions d'hydrogénation sélective de crotonaldehyde [5, 94, 99], benzaldéhyde [204], acroléine [205,207], et citral [206].

Avant, l'or se forme de poudre est utilisé dans l'hydrogénation de l'acroléine en phase gaz [205], donc sa activité catalytique n'est pas lié seulement à la taille des particules ou à l'interaction métal- support.

L'hydrogénation sélective du crotonaldehyde a été étudié par Bailie et Hutchings [213] sous pression atmosphérique à 25°C, sur des catalyseur Au/ZnO, et Au/ZnO₂ préparés par co-précipitation, et Au/SiO₂ préparé par imprégnation. Ils ont remarqués que Au/ZnO est très sélective dans l'hydrogénation de la bande C=O. Haruta et coll [203] ont été étudiés quelques réactions d'hydrogénation mais sous haute pression (1MPa) à 227°C, sur des catalyseurs Au/Al₂O₃ et Au/TiO₂ préparés par déposition- précipitation à NaOH, et la taille des particules sont de 4,6 et 3,4 nm respectivement, et Au/TiO₂ (5,3 nm) préparé par griffage de l'acétonate acyle d'or. Ce groupe a remarqué que la sélectivité dépende à la nature du support. Car haute sélectivité en alcool crotylique a été obtenu avec Au/TiO₂ (environ 25% par rapport au autres échantillons <10%). Bailie et al. [214] ont étudié l'influence de la taille des particule sur la sélectivité dans le système Au/ZnO. La taille des particules augmente avec l'augmentation de pourcentage massique de l'or dans le catalyseur (2wt% (2-4nm), 5wt% (4-5nm), et 10wt% (mal distribution 1-3 et 6-10nm)), ou par l'augmentation de la température de réduction du catalyseur 5wt% Au/ZnO (250°C (4-6nm), 300°C (3-8nm), 350°C (10-15nm), et 400°C (environ 20nm). Ils ont reporté que la sélectivité augmente avec l'augmentation du pourcentage de l'or dans le catalyseur, et aussi par l'augmentation de la température de réduction, et ils ont proposés que la sélectivité en alcool crotylique est augmente avec l'augmentation de la taille des particules de métal. Claus et al. [207] aussi ont étudiés l'effet de la taille des particules dans un séries de trois catalyseurs Au/TiO (1,1, 2,0, et 5,3 nm) préparés par des méthodes de préparation différentes dans l'hydrogénation sélective de l'acroléine sous haute pression (2MPa) et à 240°C. Ils ont observés que TOF diminué dans deux cas parmi les trois et que la sélectivité diminué si la taille des particules diminué de 2 à 1,1nm, la valeur de TOF et sélectivité constante pour les grandes tailles de 2 et 5,3 nm.

Claus et Coll [205] ont préparé trois catalyseur Au/ZnO₂ par la même méthode déposition-précipitation et avec changement du pH de préparation pour obtenir des catalyseur avec des tailles des particules différentes (4, 6,9, et 7,7nm). Ils ont observés que la TOF diminué et la sélectivité en alcool insaturé augment (de 15 à 35%) si la taille des particules augmente.

L'or supporté sur Fe₂O₃ résulte une très haute sélectivité en nérol et géraniol dans l'hydrogénation de citral à 60°C et sous pression de 1bar dans l'éthanol (95% pour 90% de conversion de citral), et cette sélectivité ne dépende pas au pourcentage de l'or dans le catalyseur [208]. Dans la réaction d'hydrogénation d'acroléine en phase gaz à 240°C et sous 1

bar d'hydrogène, le maximum de sélectivité en alcool allylique est de 37°C sur un catalyseur Au/ZrO₂, mais la conversion de l'acroléine ne dépasse pas 5% [205]. le taux de sélectivité diminué avec l'augmentation de la taille des particules d'or.

Une augmentation de TOF a été observé avec l'augmentation de la taille de particule dans l'hydrogénation de l'acroléine sur Au/TiO₂, Au/ZnO₂ (figure 1.25) [212].

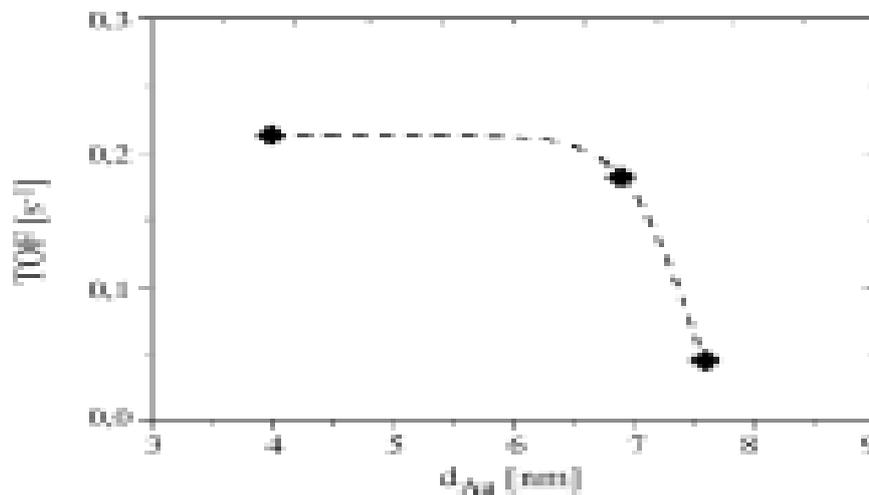


Figure 1.25. TOF en fonction de la taille des particules d'or pour le catalyseur Au/ZnO₂ [207]

III.3 Effet du support

La sélection des support est une tâche indispensable dans la préparation des catalyseurs supportés, l'objectif des chercheurs est d'optimiser la surface métallique active sur les supports.

Généralement, les supports utilisés dans la préparation des catalyseurs d'hydrogénation sont des oxyde acides (argiles, zéolithes, alumines, silices), basique (MgO), réductibles (TiO₂, CeO₂) [209]

Les catalyseurs métalliques supportés sur Al₂O₃ et SiO₂ conduisent très souvent à la formation des aldéhydes saturés. L'utilisation des supports basiques comme MgO dans l'hydrogénation du citral oriente la sélectivité vers l'alcool insaturé sur les catalyseurs métallique Pt-Sn/MgO.

Les supports réductibles ont montré des résultats remarquables en sélectivité vers les alcools insaturés. En effet la réduction des catalyseurs métallique sur ce type de support, produit une fort interaction métal-support. La décoloration de la phase métallique par des espèces partiellement réduits comme TiO_x induit la polarisation du groupement carbonyle ce qui favorise par la suite une bonne sélectivité vers l'alcool insaturé.

L'effet du support a été étendu vers l'utilisation des autres support comme les Zéolites, les matériaux mésoporeux, et les argiles.

Les métaux supportés sur argiles ont été utilisés dans l'hydrogénation du cinnamaldehyde [184] et du crotonaldehyde [210]. Comme des catalyseurs bifonctionnels, ils sont n'est pas très réactifs, mais peut être sont très sélectifs. L'argile a une propriété acide (acide de Lewis et Bronsted) [210].

Une très haute sélectivité en alcool cinnamylique (>95%) a été obtenue dans 2-propanol comme solvant à 25°C et sous 15 bar d'hydrogène sur 5% Pt/k-10. Cette haute sélectivité est due a la présence du site de Lewis présent dans l'environnement du métal, car l'oxygène de la fonction carbonyle est capable de s'adsorber sur ce site de Lewis, et l'adsorption spontanée de C=C est défavorisée.

Dans l'hydrogénation de cinnamaldehyde, la sélectivité en alcool cinnamylique est très grande avec un catalyseur de Pt/K-10(montmorillonite traité par acide), les particules de platine est fixés dans l'espace interlamillaire de l'argile (K-10) et deviennent immobiles [210].

Dans le cas du crotonaldehyde, le maximum de sélectivité est environ de 40 à, 45% en alcool crotilique, a été obtenu avec un catalyseur Pt/H-B et Pt/K-10 [210].

D.Divakar, et coll ont fait une étude comparative entre deux catalyseur à base de palladium (Pd/vermiculite et Pd/C commercial) dans l'hydrogénation de crotonaldehyde, cinnamaldehyde, et benzaldehyde. [211]

Ils ont remarqué que le taux de conversion augment avec l'augmentation de la température de la réaction pour les deux catalyseurs. Une conversion de 100% de benzanaldehyde a été observée avec les deux catalyseuses, et 60% a été obtenu avec Pd/Vermiculite pour le cinnamaldehyde et le crotonaldehyde, par contre 75% de conversion a été obtenu avec Pd/C.

L'augmentation du taux de conversion avec l'augmentation de la température est due à l'augmentation de l'énergie d'activation des sites actifs. Par contre la sélectivité en produit désiré (alcool insaturé) est diminuée avec l'augmentation de la température de la réaction. Initialement une sélectivité de 100% en alcool crotilique est obtenue avec Pd/Vermiculite, et qui est diminué à 40%.par contre Pd/C reste sélectif même à haute température. Le mécanisme de l'hydrogénation d'un aldéhyde insaturé sur Pd/Vermiculite est présenté dans la figure 1.25.

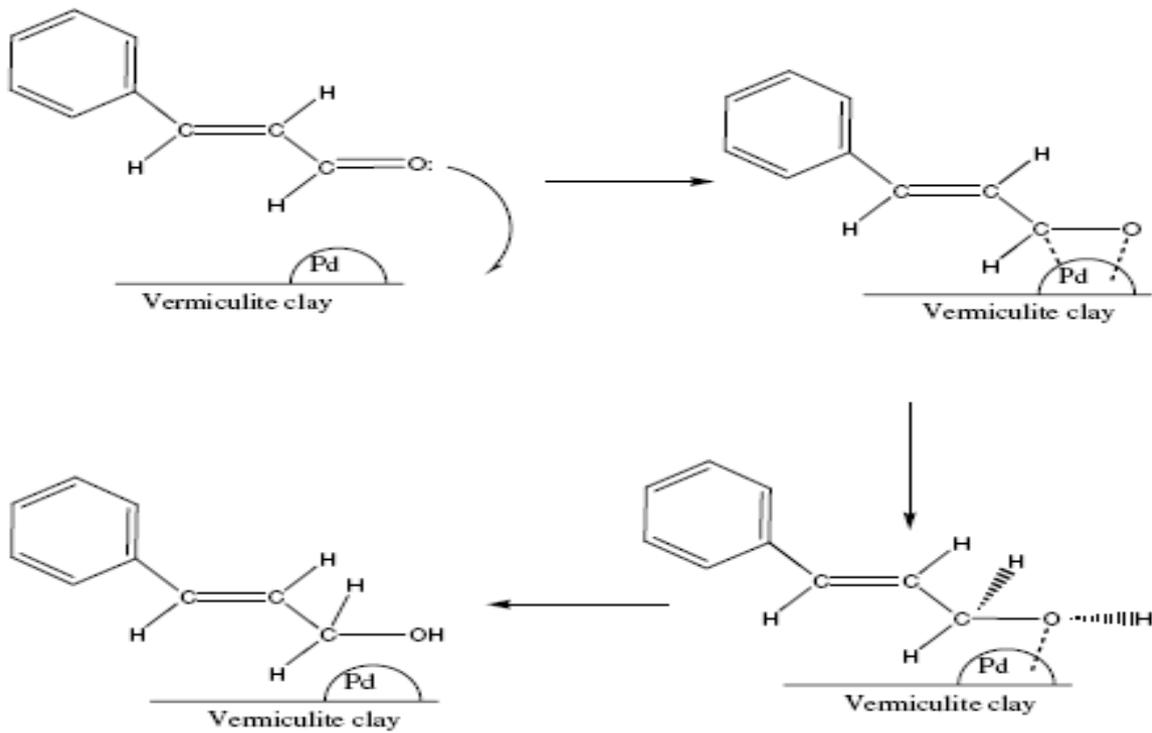


Figure 1.24: mécanisme d'hydrogénation sur vermiculite intercalé par Pd [211]

La haute sélectivité en alcool insaturé sur Pd/Vermiculite est due à l'adsorption du groupe $\text{C}=\text{O}$ sur la surface du métal. L'adsorption est aussi due à l'interaction entre l'acidité faible du groupe $\text{Si}-\text{OH}$ présenté sur la surface de la Vermiculite et la nucléophile forte du groupe $\text{C}=\text{O}$. cette interaction oriente le groupe $\text{C}=\text{O}$ vers l'approche sur la surface de nanoparticules de palladium. Et donc le groupe $\text{C}=\text{O}$ adsorbe sur la surface de métal plus que le groupe $\text{C}=\text{C}$, et ce mode d'adsorption augmente la sélectivité en alcool insaturé.

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] A. Meunier, clays, ce livre est la traduction du travail original (Argiles) publié par série Geoscience.édition scientifique GB. Collaboration avec société géologique de France. France (2003)
- [2] G .Agricola., De Natura Fossilium, (1546)
- [3] S.Guggenheim, R.T.Martin, Clays.clay.Miner, 43 (1995) 255
- [4] S.W.Bailey, Clays.clay.Miner, 28 (1980) 73.
- [5]F. Salles, Thèse de Doctorat, Université Paris Vi- Pierre Et Marie Curie, 2006.
- [6]B.Makhoukhi, thèse doctorat, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2008
- [7]N. Jozja, thèse doctorat Université orleans, 2003.
- [8]T. Pham, thèse doctorat, École Nationale des Ponts et Chaussées, 2008.
- [9]E. Assaad, mémoire présente comme exigence partielle de la maîtrise en chimie, Université Du Québec A Montréal, 2006.
- [9]S.Caillers, S.Henin et M.Rautureau, Minéralogie des argiles, Tomes I, 2^{eme} édition masson et cie, (1982).
- [10] I. Lipatov, Amsterdam, Elsevier, (1988) 450 .
- [11] M. Dumont, « Les argiles. Ressources naturelles Canada. {En ligne} < http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/2003/c1aY_f.pdf>>.
- [12] B. Theng, Amsterdam, Elsevier, (1979)362.
- [13] I. Lipatov, Amsterdam, Elsevier, (1988)450
- [14] H. Klug, P. et L. E. Alexander, New York, J. Wiley (1967) 716.
- [15]M. Déribéré, et A. Esme.. La bentonite, Paris, Dunod, (1951) 224.
- [16]M.EI-Batouti, O.M.Sadek et F.F.Assaad, Colloid and Interface Science 259(2003)223
- [17]Souad. Touati, mémoire magister, université d'Oran, 2005
- [18] B.Velde, "Introduction to clay minerals: chemistry, origins, uses and environmental significance", Chapman et Hall, p. 256, London, 1992.
- [19]J. M.Watts, L. M.Schenk, , U.S. Patent US23,360,573(1967).
- [20]J. M Adams., A. Bylina., S. H. Graham, Clay Minerals, 16 (1981)315
- [21]J.A.Ballantine., J.H.Purnell., J. M.Thomas, European Patent Appl. EP0,0031,252 (1981)
- [22] R. Gregory., D. J. H. Smith., D. J.Westlake, , Clay Minerals, 18, (1983)431
- [23]K.L. Konan, thèse doctorat, université de Limoges, 2006
- [24] M.Yardakoc,M.Akçay, Y.Tonbul, F.Ok, K.Yardakoc, Microporous and Mesoporous Materials 111(2008)211
- [25] D.E.W. Vaughan, R. J. Lussier et J. S. Magee, U.S. Patent. 43 (1981) 271

- [26] T.Pinnavaia, *Science* 220 (1983) 365.
- [27] F. Figueras, *Catalysis*. 30 (1988)457.
- [28]T.J.Pinnavaia, L. A.Caspar, et A.B.Ellis, *Chemistry Series*, 245 (1995) 283.
- [29] J. M. Thomas, W. J. Thomas, VCH Publishers Inc., New York (1997)
- [30] J. J. Fripiat, G.Ertl, H. Knözinger, J.Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ed. VCH: Weinheim, (1997)387.
- [31] A.Vaccari, *Appl. Clay Science*. 14 (1999) 161.
- [32] L. M.Gandía, M. A.Vicente, A.Gil, *Appl. Cata. B:Envir.*, 38(2002) 295-307
- [33]B.M.Choudary, V.L.K.Valli et A. Durga Prasad, *Chem.Soc.Chem.Com*.17(1990) 1186.
- [34] R.Issaadi, F.Garin, C. E.Chitour et G.Maire, *Appl. Catal. A: general*, 207 (2001) 323.
- [35]O.Bouras, thèse doctorat, université de Limoges ; 2003.
- [36] R.Schoonheydt, T.Pinnavaia, G.Lagaly, N.Gangas, IUPAC, *Pure Appl. Chem.*, 71 (1999) 2367.
- [37] G. Johanson, , *Acta.Chem.Scand.*, 143(1960) 771.
- [38] J. Aveston, ,*Chem.Soc.*, (1965) 4438.
- [39] P. H. Hsu, *Clays.clay.Miner.*, 16 (1968) 303.
- [40] G. Brown et A. C. D Newman, *Soil.Sci.*, 24 (1973) 339.
- [41] J. Y. Bottero, J. M. Cases, F. Fiessinger, J. E. Poirier, *Phys.Chem*, 84(1980) 2933.
- [42] G.W.Brindley, S.Yamanaka, *Amer.Mineral.* 64(1979) 830.
- [43] W.Lahav, U.SHani et J.Shabtai, *Clays.Clay.miner*, 26 (1978) 107.
- [44] D.Plee, L.Gatineau et J.J.Fripiat, *Clays.Clay.Miner.*, 35 (1987) 81
- [45] M.S.Tzou et T.J.Pinnavaia, *Cata.Tod.* 2 (1988) 243
- [46] R.A.Schoonheydt, H.Leeman,*Clay.Miner.* 27 (1992) 249.
- [47] R. A. Schoonheydt, *Surf.Sc. and Catal.*, 58 (1991) 201
- [48] H. Auer , H. Hofmann, *Appl. Catal. A.* 97 (1993) 23
- [49] O. Bouras, H. Khalaf, A. Berrezeg et D. Ghribi, *Sco.Alg.Chim.* 8 (1998) 57
- [50] M. L.Occelli, D.H.Finseth, *Catal.* 99 (1986) 316
- [51] R.Burch, C.I.Warburton, *Catal.* 97(1986) 503
- [52] J. Sterte, J. Shabtai, *Clays clay Miner.*, 35 (1987) 429.
- [53] S.Yamanaka, S.Doï, S.Sako, M. Hattori, *Mat. Res.Bull*, 19 (1984) 161.
- [54] S.Mendioroz, F.Gonzalez, C.Pesquera, I.Benito, C.Blanco, G.Poncelet, *Stud.Surf.Sc. and Cata.*, 75(1993) 1637
- [55] L.Chirchi et A.Gorbel, *Appl. Clay Sc.*, 21(2002) 271

- [56] J.Barrault, M.Abdellaoui, C.Bouchoule, A.Majesté et J. M.Tatibouet, *Appl.Catal. B : Environ.* 27 (2000) 225
- [57] R.M.Lewis, K.C.OH, R. A.Van Santen, *U. S. Patent* 4 (1985) 510.
- [58] A.De Andrés, J. Merino, J.G.Galván et E. Ruiz-Hitzky, *Mater.Res.Bull.* 34 (1999) 641.
- [59] S. P. Katdare, V. Ramaswamy, A. V. Ramaswamy, *Mater.Chem.*7 (1997) 2197.
- [60] R. Issaadi, Thèse de Doctorat, ENP, 2001.
- [61] L. Storaro, M. Lenarda, R. Ganzerla et A. Rinaldi, *Microporous and Microporous Materials* 6 (1996) 55.
- [62] C.Volzone, *Microporous and Microporous Materials* 49 (2001) 197.
- [63] T. Matsuda, H. Nagashima et E. Kikuchi, *Appl. Catal.* 45 (1988) 171.
- [64] R.Hubaut, E.Payen et A.Rives, *Actes du 4ème colloque Franco-Maghrébin de Catalyse, Tome 1 “Cours et communications orales”* (1996).
- [65] P.Aldridge, J.R.McLaughlin et C.G.Pope, *Catal.* 30 (1973) 409.
- [66] L.Forni, *Catal. Rev.* 8 (1973) 65.
- [67] M.L.Occelli et R.M.Tindwa, *Clays Clay Miner.* 31(1983) 22
- [68] D. T. B. Tennakoon, W. Jones et J. M. Thomas, *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 182 (1986) 3081.
- [69] A. Auroux et M.L. Occelli, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 84 (1994) 693.
- [70] D. Macqueen, B.H. Chiche, F. Fajula, A. Auroux, C. Guimon, F. Fitoussi et P. Schulz, *Catal.* 161 (1996) 587.
- [71] B. Dragoi, A. Gervasini, E. Dumitriu et A. Auroux, *Thermochim. Acta* 420 (2004) 127.
- [72] R. Burch, , *Catal.Today*, , Elsevier, New York, 2 (1988).
- [73] R.M. Barrew, *Academic*, London, (1975).
- [74] F. Bergaya, *Appl. Catal. B: Environ.*, 15 (1998) 269
- [75] J. Barrault, J. Tatibouëta et N. Papayannakosb, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, 3 (2000) 777
- [76] J. Sterte, *Clays.Clay.Minor.* 39 (1991) 167.
- [77] S. Yamanaka et M. Hattori, *Cat. Tod.*, 2 (1988) 261
- [78] B. Bennikous, Thèse de Magister, ENP, 1985.
- [79] M. L. Occeli, R. A. Innes, F. S. S. Hwu et J. W. Hightower, *Appl. Catal.* 14 (1985) 69.
- [80] D. E. W. Vaughan, *Catal. Today* 2 (1988) 187.
- [81] R. Mokaya et W. Jones, *Catal.* 135 (1995) 76.
- [82] A. Schutz, D. Plee, F. Borg, P. Jacobs, G. Poncelet et J. J. Fripiat, in *Proc. Inter. Clay Conf.* , Denver, (1985).

- [83] J. T. Miller et T. D. Nevitt, *Catal.*, 103(1987) 512
- [84] S.M.Bradley, R.A.Kydd, *Catal.* 141 (1993) 239.
- [85] E. Kikuchi, T. Matsuda, H. Fujiki et Y. Morita, *Appl. Catal.* 16 (1985) 401.
- [86] R.Russi, A.Russi, O.Cira et V.Albu, *Prog. Catal.* 4 (1995) 31.
- [87] K.Urabe, N. Kouno, H. Sakurai et Y. Izumi, *Adv. Mater.* 3 (1991) 558
- [88] Y. F. Shen et A. N. Ko et P.Grango, *Appl. Catal.* 67(1990) 93.
- [89] W. Jones, *Catal. Today* 2 (1988) 357.
- [90] M.-C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev*104 (2004) 293.
- [91]. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. Gold Statistics. [En ligne]
<http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/gold.pdf> (<http://www.usgs.gov>).
- [92] T. Keel, *Gold Bulletin* 43(2010) 2
- [93] Ph. Buffat, J-P. Borel, *Physical review A*, 13 (1976) 2287
- [94] J. Ross and R. P. Andres, *Surface Science* 106 (1981) 11
- [95]S. K. L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, *Phys. Chem. B.* 107 (2003) 668
- [96] C. Dahmen, G. von Plessen, *Chem* 60 (2007) 447
- [97]. A. Kawabata, R. Kubo, *Phys. Soc. Japan* 21(1966)1765.
- [98]. S. L. Logunov, T. S. Ahmadi, M. A. El-Sayed, *Phys. Chem.B.* 101 (1997) 3713
- [99]. M.A. El-Sayed, S. Link, *Phys.Chem.B* 103 (1999) 8410.
- [100]. M.-V. Meli, R.B. Lennox, *Phys. Chem. C.* 111 (2007) 3658.
- [101]. Jackson, J. D. *Classical Electrodynamics*. Seconde Edition. New York : John Wiley & Sons, 1975.
- [102] M.A. El-Sayed, S. Link, *Phys. Chem. B.* 103 (1999)4212.
- [103]C.T.H.Sstodart and C.Kemal, *coll.sci* 11(1956)532
- [104]E.W.Krahé, E.G.Rochow, *Inorganic and nuclear Chemistry Letters* 1(1965)117
- [105]M.Haruta, T.Kobayashow, H.Sano, N.Yamada, *Chemistry.Letters* 2 (1987) 405
- [106]P.J.Murphy and M.S.LaGrange, *Geochimica et cosmochimica acta* 62 (1998) 3515
- [107] P.J.Murphy, G.Stevens, and M.S.LaGrange, *Geochimica et cosmochimica acta* 64 (2000) 479
- [108]C.K.Costello, M.C.Kung, H.S.Oh, Y.Wang and H.H.Kung, *Applied catalysis AGeneral*, 232 (2002)159
- [109]F.Bocuzzi, A Chiorino, M.Manzoli, P.Lu, T.Akita, S.Ichikawa, and M.Haruta, *Journal of catalysis*, 202 (2001) 256.
- [110] R. Zanella, S. Giorgio,C.R.Henry, and C.Louis, *J.Phys.Chem.B*, 106 (2002) 7634
- [111]A.Wolf and F.Schuth, *Applied Catalysis A: General*, 226(2002) 1

- [112] S. Tsubota, D.A.H. Cunningham, Y. Bando, and M. Haruta, *Stud. surf. sci. Cata*, 91 (1995) 1227
- [113] G.R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, and M. Haruta, *Catal. Lett*, 44 (1997) 83.
- [114] M. Haruta, *Cattech*, 6 (2002) 319
- [115] R. Zanella, L. Delannoy, and C. Louis, *App. Catal. A: General*, 291 (2005) 62.
- [116] L. Prati, and G. Martra, *Gold Bull*, 32 (1999) 96101
- [117] G.C. Bond, C. Louis, D.T. Thompson, *Catal. sci*, 6 (2006) 80.
- [118] J.-N. Lin, and B.-Z. Wan, *Appl. Catal. B*, 41 (2003) 83.
- [119] F. Moreau, G.C. Bond, and A.O. Taylor, *catal*, 231 (2005) 105.
- [120] M. Haruta, *Catal. Today*, 36 (1997) 153.
- [121] V.R. Choudhary, V.P. Patil, P. Jana, B.S. Uphade, *Appl. catal. A: General* 350 (2008) 186
- [122] N.S. Patil, , B.S. Uphade, D.G. McCulloh, S.K. Bhargava, V.R. Choudhary, *Catal. Communications*, 5 (2004) 681
- [123] N.S. Patil, R. Jha, B.S. Uphade, S.K. Bhargava, V.R. Choudhary, *appl. Catal*, 275 (2004) 87.
- [124] J.G. Caarriazo, L.M. Martinez, J.A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, M.A. Centeno, *Appl. Catal B: Environmental* 72 (2007) 157.
- [125] C. Li, Y. Shen, R. Hu, P. Li, J. Zhang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17 (2007) 1107
- [126] Jingyi Li, Suyoulema, Wenbo Wang, Sarina, *Solid State Sciences* 11 (2009) 2037
- [127] L. Linhua, L. Sadok, L. Yun, G. Félix, D. Chritian, *appl. clay. sci* 43 (2009) 439
- [128] S. Paek, J. Jang, S. Hwang, J. Choy, *phys. Chem of solide* 67 (2006) 2020
- [129] V. Belova, H. Mohwald, and G. Dmitry, *Langmuir* 24 (2008) 9747.
- [130] V. Belova, H. Mohwald, and G. Dmitry, *phys. chem* 113 (2009) 6751.
- [131] P. Claus, H. Hofmeister, C. Mohr, *Gold Bulletin* 37, 3-4 (2004)
- [132] R. Zanella, S. Giorgio, R. Touroude, *Catal.* 223 (2004) 328.
- [133] R.L. Augustine, *Catal. Today* 37 (1997) 419.
- [134] R.I. Masel, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, Wiley, New York, 1996.
- [135] Y.A. Ryndin, C.C. Santini, D. Prat, J.M. Basset, *J. Catal.* 190 (2000) 364.
- [136] T. Gerlach, H.-G. Gobbel, F. Funke, K. Ebel, E. Schwab, S. Unverricht, R. Korner, L. Lobree, US 01149310, 2003
- [137] L.-P. Tiainen, P. Maki-Arvela, A. Kalantar Neyestanaki, T. Salmi, D. Murzin, *React. Kinet. Katal. Lett.* 78 (2003) 251.

- [138] J. Hajek, N. Kumar, P. Maki-Arvela, T. Salmi, D.Yu. Murzin, I.Paseka, T. Heikkila, E. Laine, P. Laukkanen, J.Vayrynen, *Appl.Catal. A* 251 (2003) 385.
- [139] B. Bachiller-Baeza, I. Rodríguez, A. Guerrero-Ruiz, *Appl. Catal. A* 205 (2001) 227
- [140] P. Maki-Arvela, L.-P. Tiainen, A. Kalantar Neyestanaki, R. Sjoholm, T.-K. Rantakyla, E. Laine, T. Salmi, D.Yu. Murzin, *Appl. Catal. A* 237 (2002) 181
- [141] M. Lashdaf, M. Tiitta, T. Venalainen, H. Osterholm, A.O.I. Krause, *Catal. Lett.* 94 (2004) 7.
- [142] A.M. Silva, O.A.A. Santos, M.J. Mendes, E. Jordao, M.A. Fraga, *Appl. Catal. A* 241 (2003) 155
- [143] U.K. Singh, M.A. Vannice, *Catal.* 199 (2001) 73.
- [144] M. Lashdaf, A.O.I. Krause, M. Lindblad, M. Tiitta, T. Venalainen, *Appl. Catal. A* 241 (2003) 65
- [145] M.L. Toebes, F.F. Prinsloo, J.H. Bitter, A. Jos van Dillen, K.P. deJong, *Catal.* 214 (2003) 78.
- [146] E. Ronzon, G. Del Angel, *Mol. Catal. A: Chem.* 148 (1999) 105
- [147] L. Sordelli, R. Psaro, G. Vlaic, A. Cepparo, S. Recchia, C. Dossi, A. Fusi, R. Zanoni, *Catal.* 182 (1999) 186.
- [148] P. Mastrorilli, A. Rizzuti, G.P. Suranna, C.F. Nobile, *Inorg. Chim. Acta* 304 (2000) 17.
- [149] I. Bergault, P. Fouilloux, C. Joly-Vuillemin, H. Delmas, *Catal.* 175(1998) 328.
- [150] P. Reyes, G. Pecchi, J.L.G. Fierro, *Langmuir* 17 (2000) 522.
- [151] P. Reyes, M.C. Aguirre, J.L.G. Fierro, G. Santori, O. Ferretti, *Mol.Catal. A: Chem.* 184 (2002) 431.
- [152] E.L. Rodrigues, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A* 232 (2002) 147
- [153] E.L. Rodrigues, J.M.C. Bueno, *Appl. Catal. A* 257 (2004) 201
- [154] P. Reyes, H. Rojas, G. Pecchi, J.L.G. Fierro, *Mol. Catal. A: Chem.* 179 (2002) 293.
- [155] P. Reyes, M.C. Aguirre, I. Melián-Cabrera, M. López Granados, J.L.G. Fierro, *Catal.* 208 (2002) 229
- [156] J.P. Breen, R. Burch, J. Gomez-Lopez, H. Griffin, M. Hayes, *Appl. Catal. A: Chem.* 268 (2004) 267.
- [157] P. Reyes, C. Rodríguez, G. pecchi, J.L.G. Fierro, *Catal. Lett.* 69 (2000) 27.
- [158] M. del, C. Aguirre, P. Reyes, M. Oportus, I. Melián-Cabrera, J.L.G.Fierro, *Appl. Catal. A* 233 (2002) 183.
- [159] U.K. Singh, M.A. Vannice, *Appl. Catal. A* 213 (2001) 1.
- [160] U. Singh, A. Vannice, *J. Catal.* 191 (2000) 165.

- [161] R. Malathi, R.P. Viswanath, *Appl. Catal. A* 208 (2001) 323.
- [162] S. Recchia, C. Rossi, N. Poli, A. Fusi, L. Sordelli, R. Psaro, *Catal.* 184 (1999) 1.
- [163] U. Singh, A. Vannice, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 163 (2000) 233.
- [164] B. Liu, L. Lu, T. Cai, K. Iwatani, *Appl. Catal. A* 180 (1999) 105.
- [165] J. Kijenski, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikołajska, *Appl. Catal. A* 233 (2002) 171.
- [166] C. Hoang-Van, O. Zegaoui, *Appl. Catal. A* 164 (1997) 91.
- [167] M. Consonni, D. Jokic, D.Yu. Murzin, R. Touroude, *J. Catal.* 188 (1999) 165.
- [168] S.R. Miguel, M.C. Roman-Martinez, D. Cazorla-Amoros, E.L.Jablonski, O.A. Scelza, *Third International Symposium on Catalysis in Multiphase Reactors, AIDIC, 2000. Italy*, p. 425.
- [169] G.C. Torres, S.D. Ledesma, E.L. Jablonski, S.R. de Miguel, O.A.Scelza, *Catal. Today* 48 (1999) 65.
- [170] M.A. Vannice, D. Poondi, *Catal.* 169 (1997) 166.
- [171] J.Silvestre-Albero, F.Rodriguez-Reinoso, A.Sepulveda-Escribano, *Catal.* 210 (2002) 127.
- [172] J. Silvestre-Albero, A. Sepulveda-Escribano, F.Rodriguez-Reinoso, J.A. Anderson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 208.
- [173] M.A. Keane, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 118 (1997) 261.
- [174] R.V. Malyala, C.V. Rode, M. Arai, S.G. Hegde, R.V. Chaudhari, *Appl. Catal. A* 193 (2000) 71.
- [175] A. Dandekar, M.A. Vannice, *J. Catal.* 183 (1999) 344.
- [176] J. Aumo, J. Lilja, P. Maki-Arvela, T. Salmi, M. Sundell, H. Vainio, D.Yu. Murzin, *Catal. Lett.* 84 (2002) 219.
- [177] M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, A. Porras, F.J. Urbano, *Catal.* 172 (1997) 46.
- [178] M.M. DellAnna, M. Gagliardi, P. Mastrorilli, G.P. Suranna, C.F.Nobile, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 158 (2000) 515.
- [179] M. Shirai, T. Tanaka, M. Arai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 168 (2001) 99.
- [180] C.A. Jacobson, C.A. Hampel, *Encyclopedia of Chemical Reactions*, vol. VII, Reinhold Pub. Corp, New York (1958) 332.
- [181] C.Pham-Huu, N.Keller, L.J.Charbonniere, R. Ziessel, M.J. Ledoux, *Chem. Commun.* (2000) 1871
- [182] W. Koo-amornpattana, J.M. Winterbottom, *Catal. Today* 66 (2001)277.
- [183] J. Hajek, P. Kacer, V. Hulinsky, L. Cerveny, D.Yu. Murzin, *Catal.*, submitted for publication
- [184] G. Szollosi, B. Torok, L. Baranyi, M. Bartok, *J. Catal.* 179 (1998)619.
- [185] U.K. Singh, M.A. Vannice, *Stud. in: A. Corma, F.V. Melo, S.Mendioroz, J.L. G. Fierro (Eds.), Surf. Sci. Catal.*, vol. 130, Elsevier, Amsterdam, (2000) 497.

- [186] P.D. Vaidya, V.V. Mahjani, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 3881
- [187] A. Saadi, Z. Rassoul, M.M. Bettahar, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 164(2000) 205.
- [188] B.M. Nagaraja, V. Siva Kumar, V. Shasikala, A.H. Padmasri, B.Sreedhar, B.D. Raju, K.S. Rama Rao, *Catal. Commun.* 4 (2003) 287
- [189] G. Fogassy, L. Hegedus, A. Tungler, A. Levai, T. Mathe, *J. Mol.Catal. A: Chem.* 154 (2000) 237.
- [190] C. Pham-Huu, N. Keller, G. Ehret, L.J. Charbonniere, R. Ziessel, M.J.Ledoux, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 170 (2001) 155.
- [191] Z. Ferhat, A. Deraoult, J. Barrault, M. Bettaar, *React. Kinet. Catal.Lett.* 76 (2002) 249.
- [192] A. Chambers, S.D. Jackson, D. Stirling, G. Webb, *J. Catal.* 168 (1997) 301.
- [193] P. Claus, *Topics Catal.* 5 (1998) 51
- [194] M. Bron, D. Techner, A. Knop-Gericke, A. Scheybal, B. Steinhauer, M. Havecker, R. Fodisch, D. Honicke, R. Schogl, P. Claus, *Catal.Commun.* 6 (2005) 371.
- [195] H. Li, W. Wang, H. Li, J.-F. Deng, *J. Catal.* 194 (2000) 211
- [196] P. Claus, H. Hofmeister, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 2766.
- [197] P. Claus, P.A. Crozier, P. Druska, Fresenius, *Anal. Chem.* 361(1998) 677.
- [198] P. Claus, M. Lucas, H. Muncher, DE 19533578, 1996.
- [199] P. Claus, P. Kraak, R. Schobelin, H.-U. Blaser, A. Baiker, R. Prins (Eds.), *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 108, Elsevier, Amsterdam, 1997, p.281.
- [200] H. Backman, J. Jensen, F. Klingstedt, J. Warna, T. Salmi, D.Yu.Murzin, *Appl. Catal. A* 273 (2004) 303.
- [201] C. Mohr, P. Claus, *Sci. Progress* 84 (2001) 311.
- [202] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *Catal.* 223 (2004)328.
- [203] M. Okumura, T. Akita, M. Haruta, *Catal. Today* 74 (2002) 265.
- [204] C. Milone, R. Ingoglia, M.L. Tropeano, G. Neri, S.Galvagno, *Chem.Commun.* (2003) 868.
- [205] C. Mohr, H. Hofmeister, P. Claus, *Catal.* 213 (2003) 86.
- [206] C. Mohr, H. Hofmeister, J. Radnik, P. Claus, *J. Am. Chem. Soc.* 125(2003) 1905.
- [207] P. Claus, A. Bruckner, C. Morh, H. Hofmeister, *Am.Chem.Soc.*122 (2000) 11430.
- [208] C. Milone, M.L. Tropeano, G. Gulino, G. Neri, R. Ingoglia, S.Galvagno, *Chem. Commun.* (2002) 868.
- [209] P. Maki-Arvela, J. Hajek, T. Salmi, D.Yu. Murzin, *Appl.Catal A: General* 292 (2005).
- [210] I. Kun, G. Szollosi, M. Bartok, *Mol. Catal. A: Chem.* 169 (2001)235.
- [211] D., Manikandan, D., Rupa, V., Preethi, E. L., Chandrasekar, R. and T. Sivakumar, *Chem Technol Biotechnol* 82 (2007)253
- [212] W. Grunert, A. Bruckner, H. Hofmeister, P. Claus, *Phys. Chem. B* 108 (2004) 5709.

[213] J.E. Bailie, G.J. Hutchings, Chem. Commun. (1999) 2151.

[214] J.E. Bailie, H.A. Abdullah, J.A. Anderson, C.H. Rochester, N.V. Richardson, N. Hodge, J.G. Zhang, A. Burrows, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, Phys. Chem. Chem. Phys.3 (2001) 4113.

Chapitre II : Partie expérimentale

A. Préparation des catalyseurs

I. Préparation des supports

I.1. Préparation de la bentonite

I.1.1. Source

Notre échantillon a été prélevé au niveau de Gisements bentonitique de Hammam Boughrara, carrière de Roussel.

I.1.2. Concassage, Séchage et broyage

L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires suivantes :

- Concassage des roches de Bentonite (B) en morceaux par à un mortier,
- Séchage dans l'étuve pendant 24 h ($T = 65^{\circ}\text{C}$),
- Broyage des morceaux de bentonite dans un broyeur,
- Tamisage de la poudre de bentonite (Tamis de $75\mu\text{m}$).

I.1.3. Purification de la bentonite

Pour la purification de la bentonite, 120 g de bentonite sont dispersés dans un bécher de 5 L contenant 1,5 L d'eau distillée sous agitation pendant 15 minutes. On ajoute ensuite une solution tampon (citrate de sodium 0,3 M, bicarbonate de sodium 1 M et chlorure de sodium 2 M) à $\text{pH} = 7,3$.

Le mélange est chauffé sous agitation à une température de 75°C pendant 20 minutes.

On ajoute ensuite lentement 15 g de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Après 15 minutes d'agitation, l'autre moitié de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ est ajoutée, soit 15 g.

Le mélange refroidi est centrifugé à 6000 tr/min pendant 15 minutes. Le culot de bentonite est lavé deux fois par HCl 0,05 M (1,5 L) pendant 3 à 4 heures.

Après centrifugation, la bentonite est redispersée dans 2,5 L d'eau oxygénée (H_2O_2 :10 volumes) pendant une nuit, puis chauffée à 70°C pendant 30 minutes pour éliminer la matière organique, (une quantité de Fe^{+2} pourrait être réoxydée en Fe^{+3}).

L'échantillon ainsi purifié est lavé 3 fois par une solution NaCl (0,5 M). Par échange d'ions, on obtient la bentonite sodique. Les ions Cl^- gênants sont éliminés par lavage à l'eau distillée (3 fois). Un test à AgNO_3 confirme l'absence des ions Cl^- .

La fraction de bentonite dont la taille des particules est inférieure à $2\mu\text{m}$ est recueillie par sédimentation au bout de huit heures.

La bentonite- Na^+ (Na-B) recueillie est séchée à 60°C à l'étuve pendant 3 jours, puis stockée pour usage ultérieur.

I.2. Préparation de la bentonite pontée :

I.2.1. Solution pontantes conditions d'expérimentations :

Dans cette partie de notre travail nous avons synthétisés deux solutions pontantes à base d'aluminium (Al (III)) et de fer (Fe (III)).

Dans la préparation de ces solutions, nous utilisons le même procédé qui consiste à titrer une solution d'un sel métallique par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à l'aide d'une burette avec un débit discontinu (goutte à goutte).

Lors du titrage l'homogénéisation de chaque solution est réalisée par un agitateur rapide et puissant, afin d'éviter la sur- alcalinité locale des solutions, qui peut déclencher la formation du précipité de l'hydroxyde métallique (Al(OH)₃, Fe(OH)₃).

Tout au long de cette étude, reviendront les notions Al_x(OH)_y, et Fe_x(OH)_y qui désigneront à chaque fois les polycations formés respectivement par les deux solutions pontantes. Les différentes conditions de préparations des solutions pontantes utilisées sont reproduites par le tableau 2.1.

Tableau.2.1. Caractéristiques des solutions pontantes préparées

Solution pontante	Polycation d'aluminium	Polycation de fer
Formule de polycation	[Al ₁₃ O ₄ (OH) ₂₄ (H ₂ O) ₁₂] ⁷⁺	Non identifiée
symbole	Al _x (OH) _y	Fe _x (OH) _y
Rapport molaire	OH/Al=1,8	OH/Fe =2
Temps de vieillissement	48h	48h

a) Solution polycation d'aluminium :

La polymérisation de l'ion Al³⁺ est réalisée selon les conditions opératoires présentées dans le tableau 2.1 optimisées.

Dans cette synthèse, nous procédons au titrage d'une solution de chlorure d'aluminium 0,2M (AlCl₃.6H₂O, 98% MERCK) par une solution d'hydroxyde de sodium 0,2 M (NaOH, 98%, Riedel-deHaen) avec un débit discontinu 1,5 ml.min⁻¹. Les polycations correspondants de

formules $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ont été identifiés grâce à l'analyse par la spectroscopie ^{27}Al RMN dans le travail de D.I.Nistor et coll [1].

b) Solution polycation de fer :

Cette solution est préparée en titrant une solution de sel ferrique chlorure de fer($FeCl_3$, 98% Panreac) par une solution d'hydroxyde de sodium 0,2 M ($NaOH$, 98%, Riedel-deHaen), selon les conditions présentées dans le tableau 2.1.

Le titrage est effectué avec les mêmes conditions que l'aluminium.

I.2.2. Pontage de l'argile

L'intercalation de la Na-B par polycations métalliques a pour but, non seulement d'espacer le mieux possible les feuillets du minéral et élargir d'avantage leurs distances basales(d_{001}), mais aussi , de créer des pores dans le plan (a,b) de ce minéral.

Le pontage des montmorillonites par des polycations d'oxyde métallique est réalisé selon une procédure qui est devenue classique, et qui fait appel à une succession d'opérations fondamentales qui sont l'échange cationique suivi d'un traitement thermique.

Des suspensions de montmorillonite (Na - B) de concentration égales à 0,5% (en poids), initialement bien homogénéisées pendent une heure sont titrée goutte à goutte ($8\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) à l'aide d'une burette, par des solutions pontantes sous agitation rapide et permanente.

A la fin du titrage, nous laissons les montmorillonites en contact avec les polycations métalliques pendant environ 6 h à 25°C dans le but d'assurer une bonne insertion.

Après plusieurs lavage à l'eau distillée et centrifugation, les complexe sont séchés dans une étuve à 60°C pendent 24h à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatiles, puis le solide est calciné à 200°C pendant 4 h.

II. Préparation des catalyseurs Au/support

Différents catalyseurs 1% Au/support (Au/B, Au/Al-B, Au/Fe-B) ont été préparés par la méthode de dépôt par précipitation d'un sel de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ à la soude (NaOH).

Le protocole de préparation est représenté dans la figure 2.1.

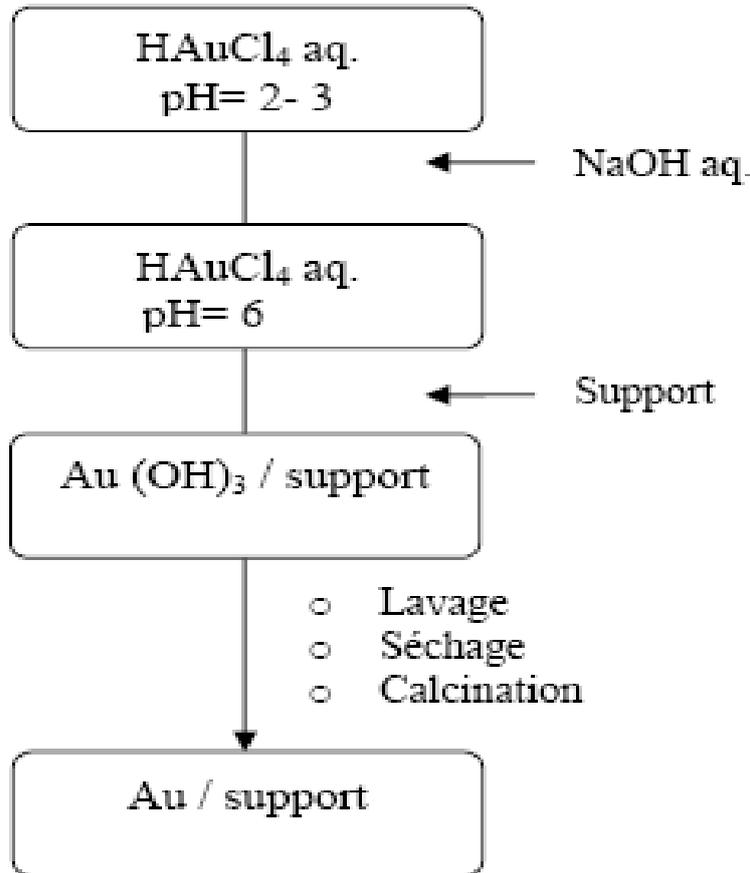


Figure 2.1. schéma de la procédure de dépôt – précipitation

Mode opératoire

Dans un premier temps une quantité bien déterminée du support est dispersée dans une solution aqueuse de nitrate de sodium 1N (NaNO_3 , 99,5%, PROLABO). Le but est d'ajuster le pH de surface du support à une valeur qui permet la déposition des particules d'or. Le pH des suspensions des supports mesurés sont entre 3 et 4,7. Après séparation par centrifugation, les solides sont séchés à 70°C.

La synthèse des catalyseurs à base d'or 1% en poids est réalisé par la méthode déposition-précipitation du sel précurseur ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, SIGMA ALDRICH) selon le protocole proposé par J.G.Caruzo et all[2].

Dans un ballon tri col couvert, 6ml de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est diluée dans 250ml d'eau distillée après avoir ajusté le pH à 6 avec une solution de NaOH (0,1M).

Après chauffage à 80°C , une masse de 2,97g du support sont ajoutés. Le mélange, est maintenue sous agitation pendant 1h, après refroidissement, et lavage à l'eau distillée, les solides sont séchés à 100°C .

B. Méthodes de caractérisations

I. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité [3]

Elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [4, 5]. Les phases amorphes ou très mal cristallisées comme certains hydroxydes de fer naturellement présents dans les argiles ne sont pas observables par cette méthode.

I.1. Principe [6]

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement, et principalement, par les électrons. Dans les solides cristallins, où les particules sont disposées de façon périodique, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il y a diffraction.

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférences constructives ou cohérentes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction, à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en phase et s'additionnent si la différence entre leurs chemins parcourus au sein du cristal est égale à n fois (n = nombre entier) leur longueur d'onde :

$$n\lambda = 2d.\sin\theta$$

avec λ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé ;

θ : l'angle de réflexion. ;

d : la distance réticulaire entre deux plans atomiques adjacents d'une même famille ;

n : l'ordre de réflexion.

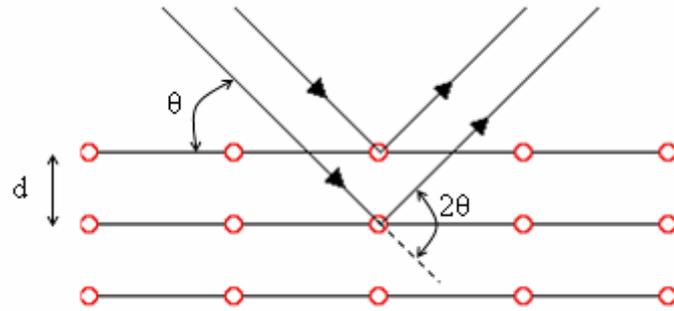


Figure 2.2. Loi de Bragg

Cette relation permet, à partir des valeurs de l'angle d'incidence, de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristiques du matériau analysé.

L'utilisation de la diffraction des rayons X permet aussi d'estimer la taille des cristallites.

La détermination de la taille des cristallites repose sur l'élargissement des raies de diffraction. Plus les raies sont larges, plus les cristallites sont petites. Mais l'élargissement des raies de diffraction dépend aussi des imperfections du réseau cristallographique (défauts, contraintes...) et de l'appareillage utilisé.

La formule de Scherrer est très souvent utilisée pour déterminer la taille des cristallites

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cdot \cos \theta}$$

t : taille du cristallite dans la direction [hkl] (m)

λ : longueur d'onde de l'onde incidente (m)

ε : largeur intégrale du pic de diffraction [hkl] corrigé de l'élargissement instrumental (radian)

θ : angle de diffraction (degré)

En pratique, on utilise souvent la largeur à mi-hauteur H du pic. On utilise donc la formule

$$t = \frac{k \lambda}{H \cdot \cos \theta}$$

H : largeur à mi-hauteur du pic corrigé de l'élargissement instrumental

k : rapport entre largeur à mi-hauteur et largeur intégrale pour un profil de pic

« typique ». On utilise souvent la valeur arrondie $k=0,9$.

Nos analyses sont effectuées sur un diffractomètre de type PW.1830.Philips, avec une anticathode Cu ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$).

II. Spectroscopie UV-Visible Solide : [7,8]

L'absorption dans les régions visible et ultraviolet est largement utilisée pour obtenir des informations sur la structure électronique des catalyseurs. La spectroscopie UV-Visible permet ainsi de caractériser l'état de valence et la coordination des ions des métaux de transition dans des catalyseurs ainsi que leur modification au cours d'une réaction. Dans le cas des solides argileux, la technique de réflexion diffuse est utilisée.

II.1. Principe :

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique par des molécules dans le domaine énergétique de l'ultraviolet (200-400 nm) et le visible (400-800 nm) donne lieu à des transitions entre différents niveaux électroniques.

L'envoi d'un photon de fréquence ν telle que $h\nu = \Delta E$ provoque une variation de l'état d'énergie de l'espèce chimique. L'énergie nécessaire pour passer de l'état E_n à l'état E_{n+1} ou l'inverse a lieu sous forme d'énergie électronique et est exprimée selon la relation :

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n$$

Dans le cas des ions des métaux de transition, la principale possibilité concerne les transitions d-d. Ceux-ci sont caractérisés par une configuration $3d^n$, $4d^n$, $5d^n$ selon la série. L'ion libre possède ces 5 orbitaux d dégénérés. Lorsque l'ion est complexé, ces 5 orbitaux d peuvent acquérir des énergies différentes selon la symétrie du complexe et la nature des coordinaats dont le champ cristallin lève la dégénérescence. Lorsque la couche d n'est pas totalement remplie ($0 < n < 10$) avec n : le nombre d'électron, la radiation peut entraîner des sauts d'électrons, de la valence du métal et de la nature du coordinaat.

II.2. Appareillage :

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de la lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi I doit être comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences (double faisceau)(figure 2.3).

L'appareil utilisé est un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 800 utilisé en mode réflexion diffuse couvrant la zone spectrale 200-800 nm.

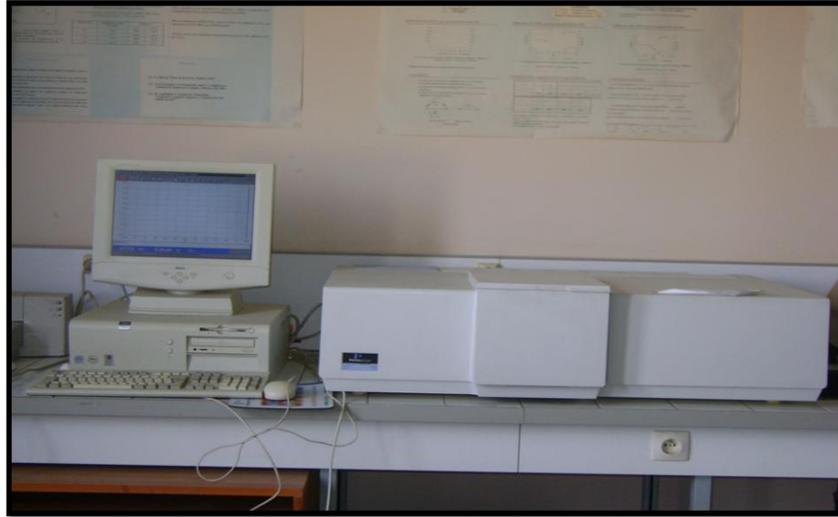


Figure 2.3. Appareil de l'Ultraviolet-visible Perkin-Elmer Lambda 800

-Réflexion diffuse :

La plupart des catalyseurs hétérogènes sont des poudres opaques peu transparentes et la technique par réflexion est appliquée. Lorsqu'un faisceau de lumière d'intensité I_0 arrive sur une poudre en lit plan, deux phénomènes de réflexion se produisent, la réflexion spéculaire pour laquelle les microcristaux constituant le lit agissent comme un miroir, et la réflexion diffuse pour laquelle les grains diffusent le rayonnement dans tout l'espace. Par suite de l'absorption, l'intensité diffusée I est plus faible que l'intensité incidente I_0 . Une sphère d'intégration recouverte de BaSO_4 , matériau diffusant et peu absorbant, réfléchit la lumière diffusée et permet d'augmenter la fraction de rayonnement arrivant au détecteur. Le pourcentage de réflexion est comparé à celui d'une pastille de BaSO_4 , l'intensité I_0 étant envoyée alternativement sur l'échantillon et sur la référence.

L'absorption de l'échantillon s'exprime en fonction de la réflectance ou pouvoir de réflexion $R = I/I_0$. Mais, comme la relation entre la réflectance et l'absorption réelle de l'échantillon dépend de nombreux facteurs (diamètre des particules, coefficient d'absorption, profondeur de pénétration (au moins 1000 couches), réflexion spéculaire, domaine de longueur d'onde...), on utilise généralement la fonction de Schuster-Kubelka-Munk, blanc dans un grand domaine de longueur.

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

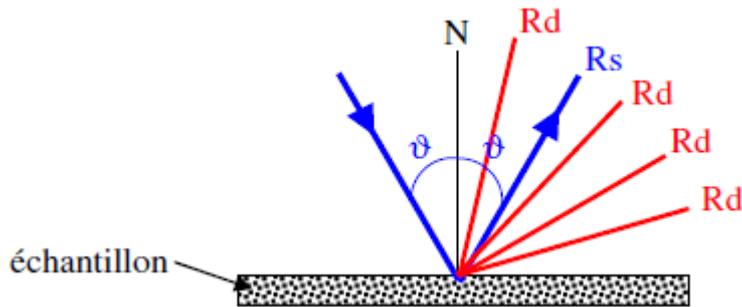


Figure 2.4. Schéma présentant les deux composantes de réflexion : spéculaire (R_s) et diffuse (R_d)



Figure 2.5. photo du système utilisant la réflexion diffuse

III. Spectrométrie infrarouge [7]

Dans cette étude, la spectrométrie IR est utilisée de façon complémentaire aux autres méthodes de caractérisations comme outil d'analyse minéralogique. Par exemple la diffraction des rayons X, sur un matériau argileux, permet de déterminer la nature des phases cristallisées. Les phases amorphes ou mal cristallisées ne sont pas observables par cette méthode.

La spectrométrie infrarouge est sensible aux énergies de vibration des liaisons moléculaires. Elle constitue une méthode d'analyse des environnements locaux quel que soit l'état physique du système étudié.

III.1. Principe :

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance, empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie. Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires

absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation). Le domaine infrarouge, dans lequel se trouvent les énergies de vibration des liaisons moléculaires, est divisé en trois zones :

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1})
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à $25 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1})
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à $1000 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

III.2. Appareillage

Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace hémisphérique.

Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT; AVATAR 320 FT-IR, THERMO-NICOLET).

IV. La microscopie Electronique à Balayage [9,10]

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre $0,4 \text{ nm}^2$ et 20 nm^2 .

IV.1. Principe

Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'oeil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de $0,1$ à $0,2 \mu\text{m}^3$. Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles

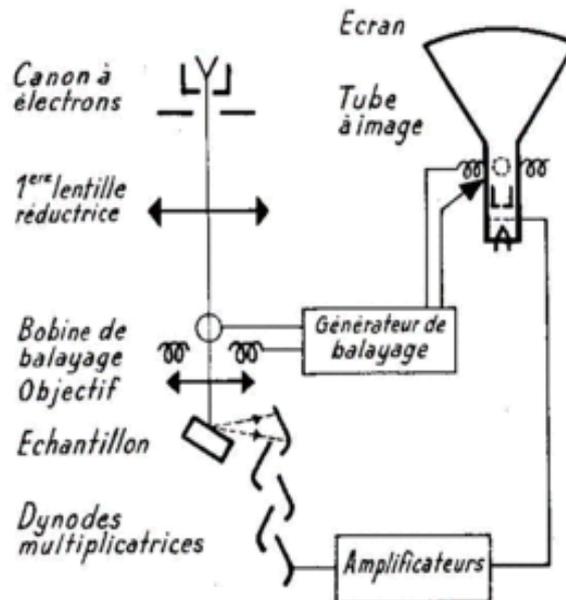


Figure 2.6. Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage

La figure 2.6 est le schéma de principe « historique » de la microscopie à balayage. À partir des années 1980, le tube cathodique synchronisé avec le MEB a progressivement disparu pour céder la place à une acquisition numérique d'image.

La figure 2.7 illustre le schéma de principe d'un MEB moderne: une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

La sonde électronique fine est produite par un « canon à électrons » qui joue le rôle d'une

source réduite par des « lentilles électroniques » qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, *photoniques* dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés permettent de soumettre la sonde à un *balayage* du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, qui sont généralement des lentilles magnétiques et les bobines de balayage forment un ensemble que l'on appelle la *colonne électronique*.

La cartographie d'électrons secondaires est enregistrée sous forme numérique, mais le MEB a pu être développé dès le début des années 1960, bien avant la diffusion des moyens de stockage informatique, grâce à un procédé analogique qui consistait, comme sur le schéma de la figure, à synchroniser le balayage du faisceau d'un tube cathodique avec celui du MEB, en modulant l'intensité du tube par le signal secondaire. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et pouvait être enregistrée sur une pellicule photographique

IV.2. Appareillage

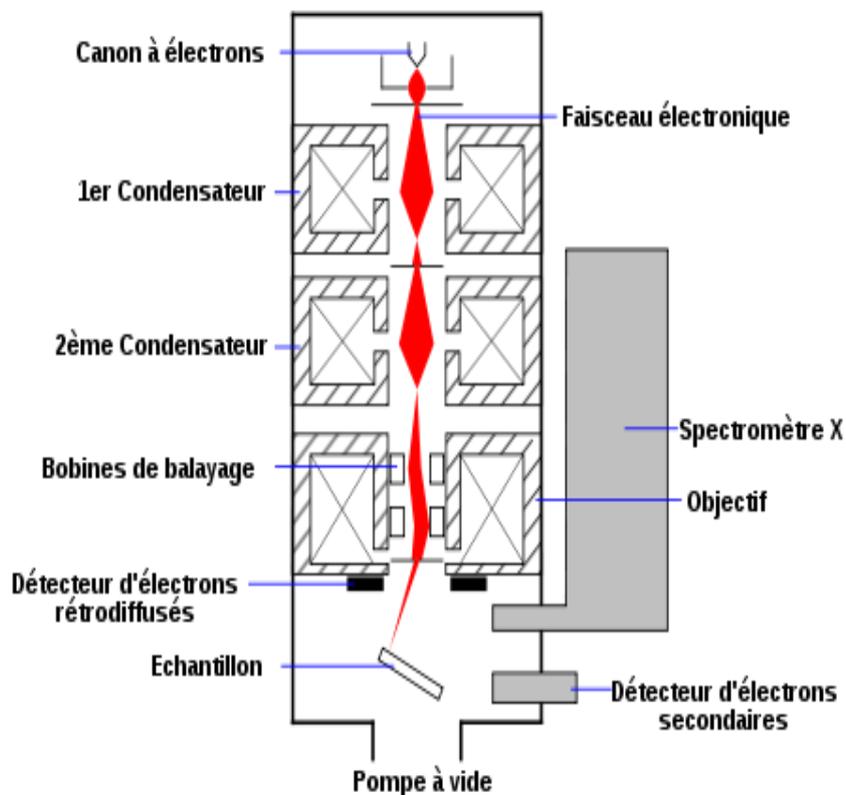


Figure 2.7. Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS »
(À dispersion d'énergie)

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompe à vide.

Les observations sont effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de marque HITACHI-TM1000.

V. Adsorption-désorption d'azote : [11]

L'adsorption- désorption d'azote est une méthode qui permet de déterminer les propriétés texturales des matériaux tels que la surface spécifique, le volume poreux et la taille des pores. La connaissance de ces caractéristiques est d'autant importante que les propriétés catalytiques sont définies par la surface accessible, l'adsorption ainsi que les ouvertures permettant l'accès aux sites actifs de réactifs ou de produits.

La quantité d'azote physisorbée à température constante (-196°C) à la surface d'un solide est mesurée en fonction de la pression. On obtient une isotherme d'adsorption en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant à pression décroissante. Ces isothermes ont été classées en 6 catégories (Figure 2.8) :

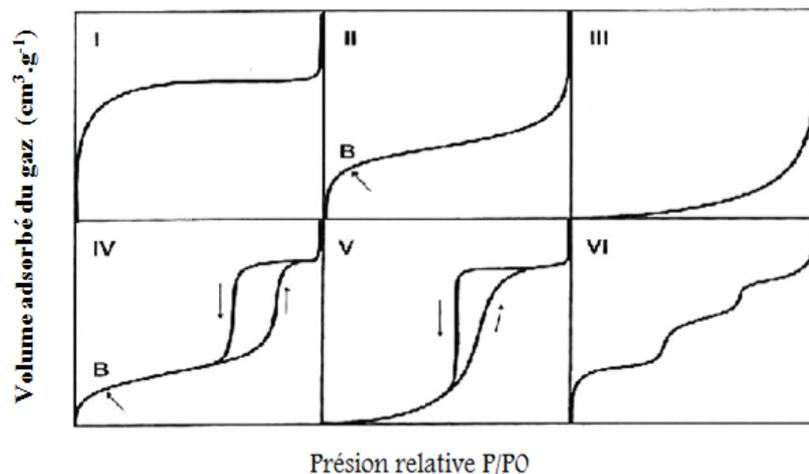


Figure 2.8. Différents types d'isothermes d'adsorption-désorption, selon la classification de l'IUPAC .

La forme des isothermes d'adsorption et des hystérésis donne des renseignements sur la nature et la forme de la porosité. Leur classification a été proposée initialement par Brunauer,

L.Deming, W.Dming et Teller (BDDT) et reprise et codifiée maintenant par l'IUPAC qui a rajouté le cas des isothermes à marche (figure 2.8).

-Le type **I** est obtenu sur des solides microporeux ou ne présentant pas de porosité (diamètre de pores inférieur à 2 nm).

-Les types **II** et **III** sont obtenus sur des solides non poreux ou macroporeux, pour lesquels le diamètre de pores est supérieur à 50 nm. Le type **III** est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle. Avant le point B (isotherme de type **II**, faibles valeurs de pressions relatives p/p_0), une monocouche de molécule d'azote se constitue sur le solide. Au delà de ce point, à des pressions plus élevées, on observe une adsorption multicouche. La section quasi-linéaire du graphe correspond à l'augmentation progressive de l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée, qui continue jusqu'à ce que la pression de condensation soit atteinte. L'adsorption sur ce substrat est totalement réversible.

-Les types **IV** et **V** sont obtenus en présence de solides mésoporeux (diamètre des pores compris entre 2 et 50nm). Le saut apparaissant aux hautes valeurs de pressions relatives est lié au phénomène de condensation capillaire (remplissage de la mésoporosité). Une fois les pores remplis, l'adsorption continue à la surface du solide. Le phénomène inverse a lieu à une pression différente lors de la désorption générant le cycle d'hystérèse. Le type **V** est très rare et est associé à des solides dont la chaleur d'adsorption est quasiment nulle.

-Les isothermes à marche du type VI sont rares également. Elles sont obtenues avec des surfaces assez bien définies comme des noirs de carbone graphite . Lorsque la courbe de désorption d'une isotherme n'est pas superposable à l'isotherme d'adsorption, l'isotherme présente une hystérèse liée à la morphologie des pores (Figure 2.9).

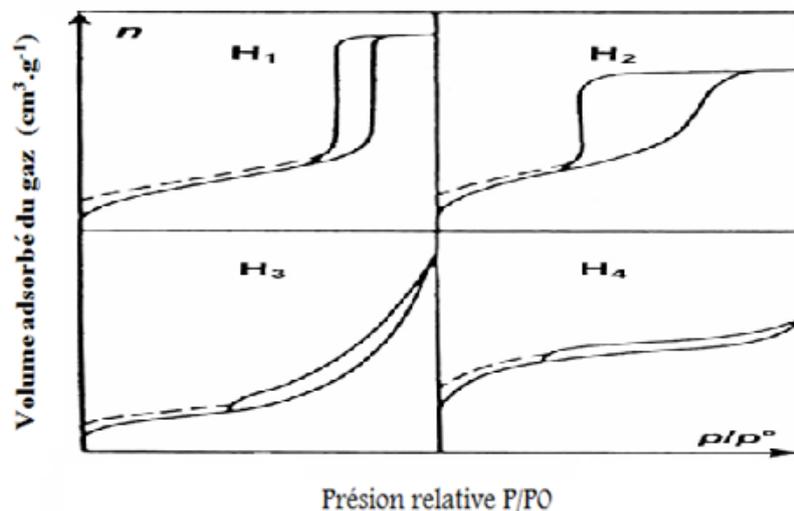


Figure 2.9. Les quatre boucles d'hystérésis selon la classification de l'IUPAC.

-Le type **H1** correspond à des pores tubulaires de section quasi constante, ouverts aux deux extrémités.

-Le type **H2** est répandu et résulte d'une forme de pores dite en «bouteille à encre» ou provient d'une porosité interconnectée constituée par des pores de formes et de tailles différentes.

-Le type **H3** est assez rare et correspond à des pores en fente de section non constante.

- Le type **H4** est lié à des pores en feuillets, qui gonflent lors de l'adsorption.

-L'absence de cycle d'hystérèse signifie que le solide est uniquement microporeux ou non poreux, ou que la taille des pores est inférieure à 3,5-4 nm. En effet, pour des valeurs de $P/P_0 < 0,42$, la tension superficielle du liquide condensé dans les pores devient nulle et l'adsorbat devient gazeux (dans le cas des argiles purifiés ou intercalés).

V.1. Détermination de la surface spécifique :

La surface spécifique des solides est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode développée en 1938 par Brunauer, Emmett et Teller (BET). Cette méthode a été mise au point en se fondant sur les hypothèses suivantes :

-La surface est homogène et l'adsorption se déroule sur des sites bien définis, qui possèdent la même énergie et qui n'admettent qu'une seule molécule adsorbée,

-La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide,

-Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables,

-A partir de la deuxième couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est constante et équivalente à la chaleur de liquéfaction. Ceci implique que l'interaction avec le solide devient négligeable au-delà de la monocouche ; ce phénomène est réversible à tout instant et donc il y a un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et se désorbent.

Ce model ne permet d'identifier que les surfaces spécifiques des solides méso et macroporeux. Dans le cas des solides microporeux, ceci n'est pas réalisable vu que le phénomène d'adsorption ne peut pas être décrit par les hypothèses précédentes, et le calcul de la surface spécifique s'effectue par l'usage de l'équation BET. En pratique, on utilise pour les calculs l'expression linéarisée dans le domaine de la monocouche ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) ;

$$P/[V(P_0-P)] = [1/(V_m.C)] + [(C-1)/(V_m.C)] P/P_0$$

P : Pression d'équilibre,

P_0 : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat a la température de la mesure,

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P,

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat,

C : Constante caractéristique du système gaz / solide étudié.

Le tracé de $P/[V(P_0-P)]$ en fonction de P/P_0 nous donne une droite de pente α

($\alpha = (C-1) / (V_m.C)$), et d'ordonnée à l'origine β ($\beta = 1 / V_m.C$). Ces deux valeurs nous permettent d'accéder à la valeur de $V_m = 1/(\alpha+\beta)$. Ainsi, la surface BET est donc calculée à l'aide de la formule suivante :

$$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)} = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M$$

m : masse du solide analysée,

A : aire occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å² pour N₂),

N : nombre d'Avogadro,

V_M : volume molaire 22414 cm³/mol.

Dans le cas de l'azote, l'équation devient :

$$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)} = 4,35 \cdot V_m$$

V.2. Détermination du volume poreux :

Le volume poreux total d'un matériau est déterminé directement sur l'isotherme en convertissant la valeur du volume adsorbé à $p/p_0 = 0,97$ (exprimée en cm³.STP.g⁻¹) en cm³.liquide.g⁻¹ à l'aide de l'équation suivante :

$$V_{liq} = \rho_{gaz} \cdot V_{ads} / \rho_{liquide} = 1,547 \cdot 10^{-3} \cdot V_{ads}$$

ρ : masse volumique de l'azote à l'état physique mentionné en indice,

V_{ads} : volume d'azote en cm³ STP.g⁻¹,

V_{liq} : volume d'azote en cm³ liquide.g⁻¹.

V.3. Détermination de la répartition poreuse :

L'étude des solides mésoporeux est profondément liée au phénomène de condensation capillaire et à son expression quantitative donnée par l'équation de Kelvin qui relie la pression relative et r_K le rayon du ménisque formé à l'intérieur du pore :

$$\ln P/P_0 = - f \cdot \gamma \cdot V \cdot \cos \theta / R \cdot T \cdot r_K$$

γ : tension superficielle de l'adsorbat a la température T ,

r_K : rayon de Kelvin, $r_K = r_p - t$; r_p : rayon du pore, t : épaisseur de la couche adsorbée,

R : constante des gaz parfaits,

θ : angle de contact (pris égal à zéro),

V: volume molaire du liquide (condensat),

f : facteur de forme (dépend de la forme du ménisque).

Différentes méthodes ont été proposées dans la littérature pour prendre en considération les facteurs tels que la forme des pores, leur longueur ou encore la courbure du ménisque. Les valeurs de l'épaisseur t sont calculées à partir des données d'adsorption obtenues pour un solide non poreux de même nature que l'échantillon. Dans la pratique on utilise les expressions mathématiques « standards » établies expérimentalement. Parmi les plus utilisées, on trouve dans le cas de l'azote l'expression de Halsey :

$$t = 3,5. (5 / \log P/P_0)^{1/3}$$

Ou encore celle utilisée par Harkins et Jura :

$$t = [13,99 / (0,034 - \log P/P_0)]^{1/2}$$

Les incréments de volume et de surface correspondant à chaque famille de pores sont obtenus grâce à un modèle géométrique de forme de pore. La répartition poreuse s'obtient en traçant la courbe dV/dr_p en fonction de r_p . Dans la littérature, plusieurs méthodes de calcul ont été proposées, la méthode BJH du nom de ses auteurs (Barrett, Joyner et Halenda) étant la plus simple et de loin la plus fréquemment employée.

Le principe de cette méthode est simple, il consiste à diviser la branche de désorption de l'isotherme en intervalle de pression relative. Le calcul s'effectue en partant des pressions relatives les plus élevées. A chaque décrétement de pression, le volume désorbé dV provient à la fois : de la vidange capillaire des pores dont le rayon correspond aux pressions relatives données par la loi de Kelvin et de la diminution de l'épaisseur du film adsorbé sur les parois des pores déjà vidés de leur condensat capillaire.

Les isothermes d'adsorption- désorption d'azote des échantillons préparés sont réalisées à l'aide d'un appareil de type Quantachrome NOVA1000° à la température de l'azote liquide. Les surfaces spécifiques des échantillons sont calculées à partir de l'isotherme d'adsorption par la méthode BET, qui s'appuie sur l'évaluation de la quantité de gaz inerte physisorbée correspondant à la monocouche, et les tailles des pores sont calculées à l'aide de l'isotherme de désorption par la méthode BJH.

VI. Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique d'une argile est la quantité de cations qui peut être fixée à sa surface pour annuler sa charge structurale négative. Elle s'exprime en mole d'équivalents (Me) pour 1 kilogramme de matière sèche. Un milliéquivalent (még) équivaut à la charge

d'une millimole de cations adsorbés. Dans le système international, cette unité est remplacée par le moleKg-1 ($100 \text{ meq}/100 \text{ g} = 1 \text{ moleKg-1}$)

La fixation de cations est due à l'existence d'une charge structurale négative. Par type d'argile, les ordres de grandeur de la CEC (en Me/Kg) sont les suivants Bardon[12] : Kaolinite : 3 à 10 ; Illite : 10 à 40 ; Smectite 80 à 120.

Dans le cadre de cette étude, la mesure de la CEC a été réalisée par déplacement des cations échangeables selon le mode opératoire suivant :

On met en suspension 1 g d'argile séchée dans 100 mL d'eau distillée pendant 20 min, on ajoute à la suspension 150 mL d'une solution BaCl_2 (1M) tamponnée à $\text{pH} = 8,2$ par le triethanolamine, le mélange est maintenu sous agitation et à une température de 343 K pendant 4 heures, on répète cette opération 4 fois afin d'assurer la saturation complète de l'échantillon ce dernier est lavée jusqu'au test négatif de nitrate d'argent AgNO_3 et séché à 333 K, on obtient ainsi l'échantillon Mont-Ba.

0,5 g de Mont-Ba est dispersé dans 50 mL d'eau distillée. On procède au un titrage conductimétrique classique au moyen d'une solution de sulfate de Magnésium.

VII. Caractérisation physicochimique : [13]

VII.1. Mesure de la colloïdalité :

Les argiles humides ou en suspension concentrées ont un aspect gluant lié à leur plasticité. Les particules de certaines argiles humides se présentent sous forme d'agrégats de grains très petits que l'on appelle « micelles » pour les composés colloïdaux.

La nature colloïdale des particules argileuses est liée aux charges électriques négatives qu'elles présentent en suspension aqueuse. Elles s'entourent d'un certain nombre d'ions de charges opposées, se répartissant selon une double couche :

1. Une couche fixe de faible épaisseur liée au solide
2. Une couche diffuse et mobile, formant une sorte de nuage

Par exemple, dans le cas de la montmorillonite, la charge est due à la dissociation des groupes hydroxyles de bordures et d'autre part à des substitutions au niveau de la couche octaédrique provoquant un déficit en charge.

Mode opératoire

La première opération est la mise en suspension de 4g d'argile séchée préalablement à 105°C dans 100ml d'eau distillée avec 0,2g d'oxyde de magnésium. La suspension obtenue est agitée

pendant 15 min puis abandonnée au repos pendant 24 heures. On note le volume surnageant et la colloïdalité sera déterminée par la formule suivante :

$$C = 100 - V$$

C : colloïdalité %

V : volume d'eau surnageant en ml

Remarque :

L'oxyde de magnésium est utilisé comme défloculant, ce qui provoque la stabilité de la suspension. Dans le cas contraire, les particules s'attirent et forment des agrégats.

VII.2. L'acidité

L'acidité de l'argile est mesurée comme suit : Une masse de 1g d'argile est introduite dans 100 ml d'eau distillée déminéralisée, la solution est agitée d'une manière continue pendant 24 heures, puis filtrée. Le pH est mesuré au repos sur le filtrat. en utilisant un pH-mètre à électrode de verre

VII.3. Humidité :

Procédure :

- Peser 10g de bentonite sur un verre à montre.
- Sécher à l'étuve à une température de 105°C, suivre l'évolution de la masse pendant le temps jusqu'à un poids constant.

$$\% H = \frac{m_2 - m_1}{m_2} * 100$$

H : humidité.

m₁ : masse de l'échantillon après séchage.

m₂ : masse de l'échantillon avant séchage.

VIII. Caractérisation des catalyseurs par la réaction test

Dans cette étude nous avons étudié l'influence de la nature du prétraitement sur la réaction d'hydrogénation du crotonaldehyde en phase liquide (figure 2.10)

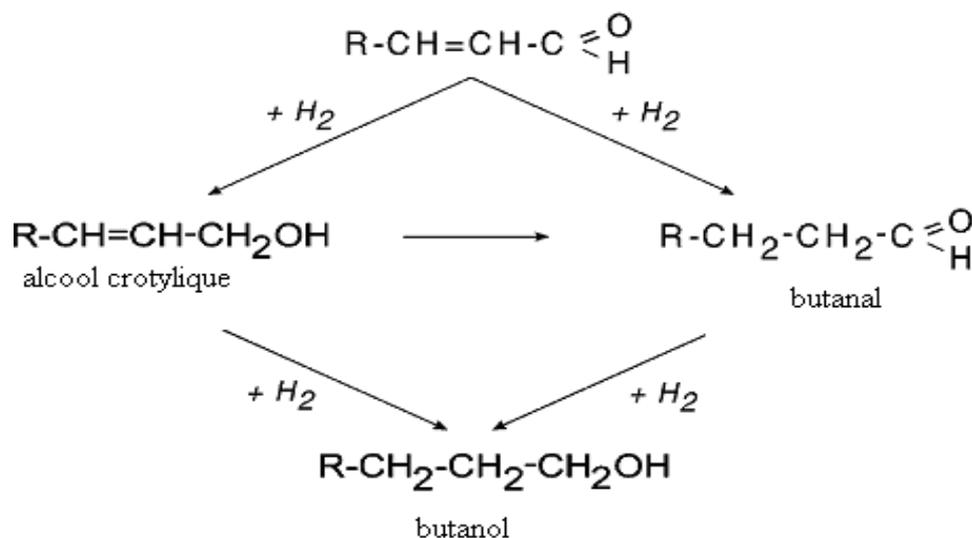


Figure 2.10. Hydrogénation sélective du crotonaldehyde

La réaction d'hydrogénation du crotonaldehyde conduit soit à la formation de butanal (hydrogénation de la double liaison) soit à la formation de l'alcool insaturé « alcool crotylique » (hydrogénation de la fonction carbonyle). Ces deux produits de base conduisent à la formation du butanol, il y a une autre possibilité de l'isomérisation de l'alcool insaturé en aldéhyde saturé.

Les conditions opératoires :

Les conditions opératoires adoptées pour cette réaction sont :

Température : 80°C

Pression : 1 atm

Masse du catalyseur : 400mg

Réactif : crotonaldehyde (M=70,09g/mol, d=0,853, BIOCHEM).

Solvant : éthanol (M=46,07g/mol, d=0,78, 99,8%, Riedel-de Haën)

Rapport réactif/solvant = 2ml/78ml

Débit d'hydrogène =100 ml/min

Mode opératoire :

Dans un ballon tri-col muni d'un réfrigérant et de trois sorties (thermomètre, barbotage du gaz, et prélèvement) (figure 3.21), on introduit 400 mg de catalyseur, 50 ml éthanol, et on fait passer l'hydrogène pendant 1h à 80°C, puis on complète le volume de solvant à 78 ml, puis 2 ml de crotonaldehyde sont ajoutés, Cet instant correspond au temps 0 de la réaction. Le système est maintenu sous agitation magnétique et la température est réglée à 80°C.

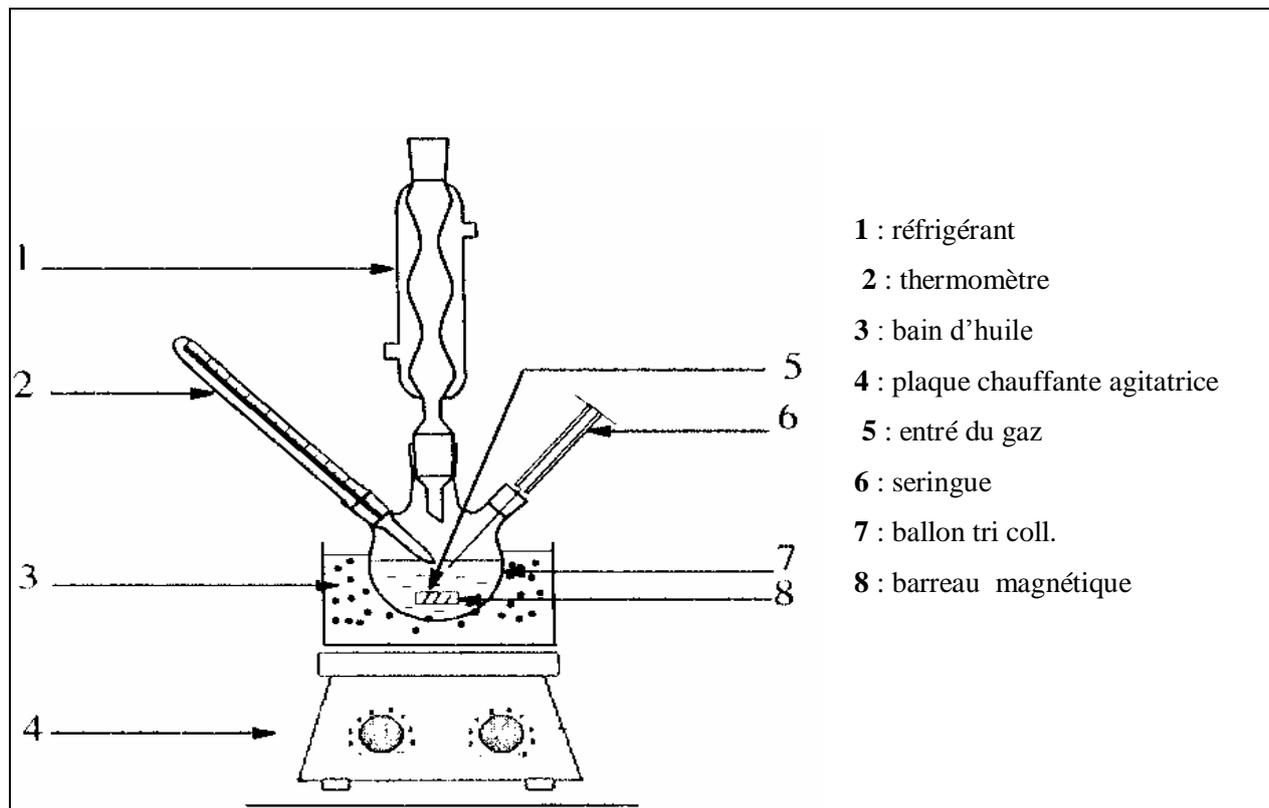


Figure 2.11. Montage de la réaction d'hydrogénation du crotonaldehyde

Prélèvement de la phase liquide :

A l'aide d'une seringue, on prélève 0,9 ml de la solution. Ce prélèvement est effectué après chaque 1h. Les échantillons sont analysés par chromatographie en phase gaze (CPG) afin de suivre la cinétique de la réaction.

La chromatographie en phase gazeuse [9]

1. Principe

C'est une méthode de séparation, non destructrice en son principe, basée sur le fait que le coefficient de partage d'un soluté entre deux phases dépend de la nature du soluté, et donc, si l'une des phases est mobile par rapport à l'autre, les solutés mettront un temps plus ou moins long à parcourir le chemin imparti à cette phase mobile.

Il s'agit d'identifier des solutés qualitativement et / ou quantitativement, l'opération se faisant par le seul processus chromatographique, auquel peuvent être associées, en passage direct, d'autres techniques analytiques chimiques ou physico-chimiques destinées à faciliter l'analyse qualitative (on qualifie cela de *couplage*). Les quantités analysées doivent être extrêmement minimales afin de ne pas s'écarter des règles d'idéalité de la thermodynamique (le coefficient de partage n'est autre qu'une constante d'équilibre thermodynamique, où les activités intervenant ne sont égales aux concentrations que si elles sont très faibles. Les systèmes de détection devront donc être très sensibles).

Le substrat est toujours contenu dans un tube ou *colonne* (classiques ou capillaires). Là encore, c'est un adsorbant (chromatographie gaz - solide : CGS) ou un support inerte imprégné d'un liquide lourd stationnaire (chromatographie gaz - liquide : CGL). Quand le mélange à analyser est liquide, il est généralement introduit sous cette forme dans l'appareil, conçu pour le vaporiser instantanément. Le véhicule est toujours un gaz dont la pression d'entrée peut être choisie et éventuellement programmée, de même que la température à laquelle est portée la colonne peut être maintenant constante ou au contraire programmée.

2. Appareillage

Un chromatographe est constitué en première approximation de trois organes essentiels :

- L'injecteur
- Le détecteur
- La colonne

L'appareillage est schématisé par la figure 2.1 ci-dessous

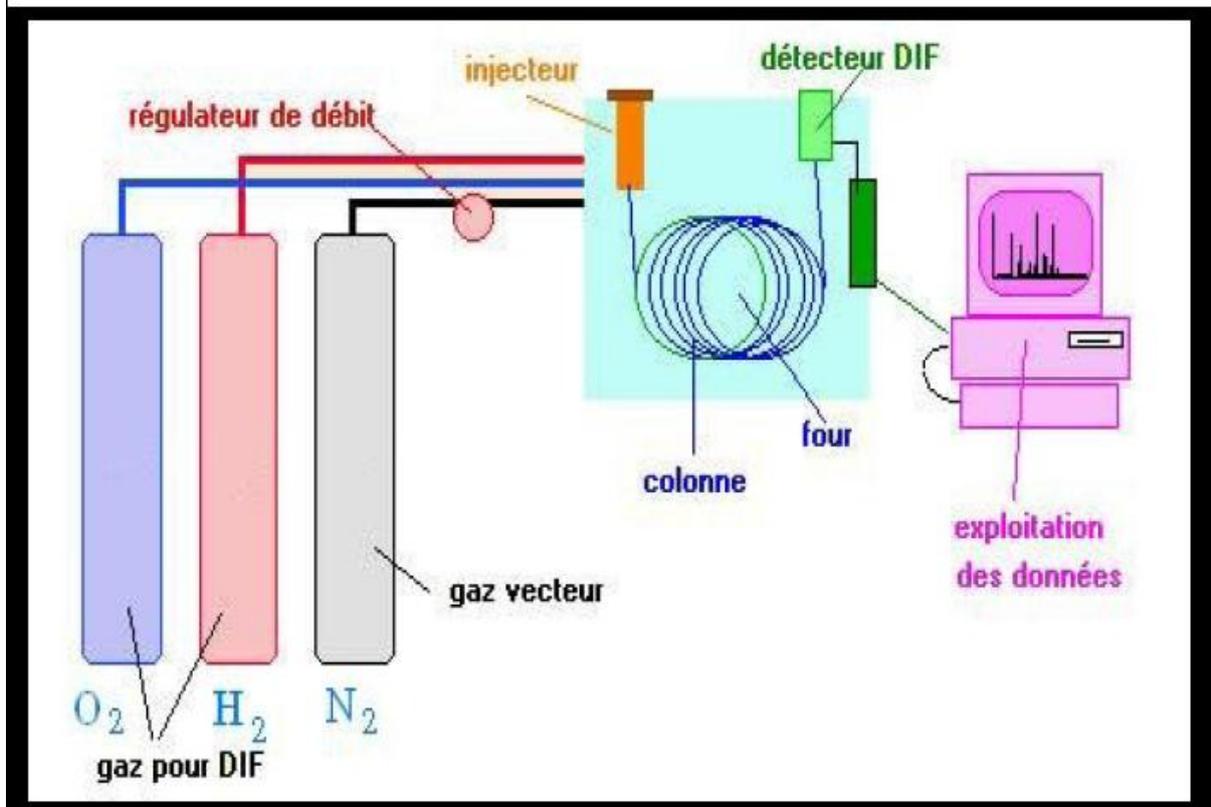


Figure 2.12. Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse

2.1. Injecteur:

Il permet d'introduire un liquide qui doit être vaporisé instantanément avant d'être transféré dans la colonne. Sa température doit être supérieure d'environ 20°C à la température du produit le moins volatil.

le gaz porteur, de préférence préchauffé, entre dans une chambre chauffée, obturée par une pastille d'élastomère, la *septum*, qui assure l'étanchéité. A l'aide d'une seringue hypodermique de petite capacité, on pique au travers du septum, afin que l'extrémité de l'aiguille arrive au-dessous du niveau de l'arrivée du gaz porteur, puis on pousse le piston pour réaliser l'injection.

2.2. Détecteur

Il permet de mettre en évidence le passage des différents gaz séparés par la colonne. La détection peut être basée sur la technique FID. Il a l'inconvénient, contrairement au catharomètre, de détruire le soluté qui le traverse, car son principe est de brûler, dans une flamme d'hydrogène, l'effluent apporté par de l'azote (gaz vecteur). Sous l'effet d'un champ électrostatique, il se forme des ions carbonés de charge positive qui sont précipités sur une

électrode où ils créent un courant d'ionisation que l'on amplifie grâce à un électromètre amplificateur. Sur un enregistreur, on obtient par conséquent un signal proportionnel au débit-masse du soluté dans le détecteur. En fait, il n'est pas exactement proportionnel au nombre d'atomes de carbone du composé concerné, car il y a une influence défavorable des autres atomes que C et H. Par contre, il est inutile de placer ce détecteur dans une enceinte thermostatée.

2.3. Colonne

C'est l'organe principal. Elle est constituée d'un tube généralement métallique de diamètre intérieur de l'ordre du millimètre. Ce tube contient la phase stationnaire constituée par un liquide adsorbant fixé sur un solide inerte (ex : brique pilée, alumine, etc... soigneusement calibrés). La phase stationnaire est un liquide peu volatil, formant environ 10% de la masse du support non imprégné.

3. Analyse qualitative

Elle sert essentiellement à l'identification des composants d'un mélange *1.1*. Utilisation des grandeurs de rétention.

Pour une phase stationnaire donnée, le volume de rétention spécifique est caractéristique du soluté concerné. Mais sa mesure précise n'est pas possible avec un chromatographe ordinaire aussi recourt-on aux valeurs de rétention relatives, c'est-à-dire en rapportant la grandeur (essentiellement un temps de passage dans la colonne) relative à un soluté inconnu, à celle d'un produit connu, injecté sur la même colonne, dans les mêmes conditions. On obtient ainsi

une valeur $\alpha_{1,2} = \frac{(V_g)_1}{(V_g)_2} = \frac{(t_r)_1}{(t_r)_2}$ où les valeurs de rétention *i* indexées "2" correspondent à l'étalon.

Les temps de rétention sont mesurés au sommet des pics chromatographiques

4. Analyse quantitative

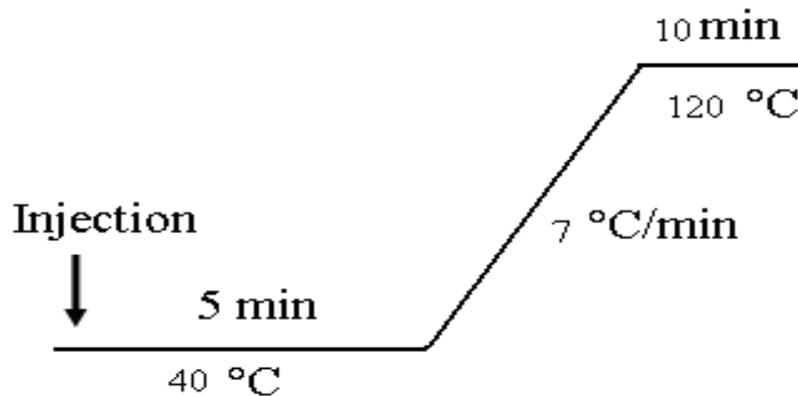
Une fois identifiés le ou les solutés intéressants, celui-ci permet l'analyse quantitative grâce à la relation: $m_i = K_i A_i$, qui relie la masse *m* du soluté *i* injecté à l'aire du pic *A_i* représentant ce soluté. Il est donc nécessaire de mesurer les aires des pics et de déterminer, pour chaque soluté, le coefficient de proportionnalité *K_i*.

Conditions d'utilisation de la CPG :

L'analyse des produits de transformation du crotonaldehyde est réalisée par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est un CPG Shimadzu type GC-14B, muni d'un détecteur à ionisation de flamme FID et d'une colonne capillaire Sol gel Wax avec une phase stationnaire polyéthylène glycol, de 25 m de longueur et de 0,25 mm de diamètre intérieur.

La séparation des produits de la réaction est réalisée dans les conditions suivantes :

- Température de l'injecteur : 250°C
- Température du détecteur : 250°C
- pression d'azote est de 100 KPa
- Programmation de la température du four :

**Calcul des concentrations des produits**

La concentration des produits est calculée par la relation suivante :

$$C_i = A_i / \lambda_i$$

Où C_i : la concentration du produit i

A_i : la surface du pic pour le produit i

λ_i : le coefficient de réponse du produit i

Principe de l'étalonnage

L'étalonnage s'effectue en deux étapes :

-la première étape consiste à injecter chaque produit seul pour déterminer son temps de rétention.

-la deuxième étape consiste à préparer divers mélanges de différentes compositions des constituants qui doivent être bien séparés par la colonne qui est utilisé dans les même conditions que celles utilisés pour analyser les produits de la réaction.

On traçant le graphe $A_i = f(C_i)$, la pente λ_i , nous donne le coefficient de réponse de chaque produit et réactif et par conséquent, on peut calculer la concentration C_i .

Taux de conversion (%)

Le taux de conversion est calculé par la relation suivante

$$\text{Conversion (\%)} = [(n_0 - n) / n_0] \cdot 100$$

- n_0 nombres de moles initiales du crotonaldehyde

- n nombres de moles du crotonaldehyde à l'instante t

Sélectivité (%)

La sélectivité de butanal, butanol, et alcool crotylique est calculée par la relation :

$$S(\text{butanal}) = n(\text{butanal}) / \sum n(\text{produit})$$

$$S(\text{butanol}) = n(\text{butanol}) / \sum n(\text{produit})$$

$$S(\text{alcool crotylique}) = n(\text{alcool crotylique}) / \sum n(\text{produit})$$

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] D. I. Nistor, N.D. Miron, I. Siminiceanu, *sci.study and Reserch* 3(2006)1582
- [2] J.G. Caarriazo, L.M. Martinez, J.A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, M.A. Centeno, *Appl.Catal B: Environmental* 72 (2007) 157
- [3] T. Delineau, *Les argiles du bassin des Charentes (France) : Analyses typologique, cristalochimique, spéciation du fer et applications*, Thèse INPL, (1994)
- [4] A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, 3^{ème} édition, Dunod Paris (1964)
- [5] G.W. Brindley and G. Brown, *Mineralogical Society London* (1980) 495
- [6] N.D. Tran, *Thèse Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon- 1*, (2008)
- [7] N. Sergent, *Thèse doctorat, Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Saint-Etienne*, (2003)
- [8] S. Ivanova, *Thèse Doctorat, Université Louis Pasteur De Strasbourg*, (2004)
- [9] D. Samake, *Thèse Doctorat, Université Joseph Fourier de Grenoble et de l'Université de Bamako*, (2008)
- [10] <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=4606>
- [11] F. Rouquerol, J. Rouquerol, S. W. Sing k. "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and application", Academic Press: London (1999).
- [12] C. Bardons, *Revue de l'IFP*, 38 (1983) 621
- [13] B. Makhoukhi, *Thèse Doctorat, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen*, (2008)

Chapitre III : Résultats des caractérisations et discussions

I. Propriétés de la Bentonite brute et purifié

I.1. Analyse chimique

Les tableaux 3.1 et 3.2 montrent les résultats de l'analyse chimique de notre échantillon de Bentonite, et cela pour l'état naturel et l'état purifié respectivement [1].

Tableau 3. 1. Analyse chimique de la bentonite naturelle (% en poids)

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	H ₂ O +	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
(%)	61,0	16,10	2,80	3,53	3,15	1,50	1,60	0,04	0,22	10,16	6,44

Éléments en trace	Ba	Sr	Cu	Pb	Zn	S	SO ₄
ppm)	210	160	20	35	70	270	810

Tableau 3.2. Analyse chimique de la bentonite purifiée, sous forme sodique (% en poids)

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	H ₂ O +	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
(%)	62,4	17,33	1,2	2,56	0,81	1,59	1,50	0,04	0,20	12,37	6,12

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans notre échantillon. La montmorillonite dont la structure correspond à deux couches siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1), ont par ailleurs une teneur en silice très importante (supérieure à 60%), ce qui conduit à un rapport massique SiO₂/Al₂O₃ égale respectivement à 6,44 et 6,12 dans notre bentonite brute et purifié respectivement. Pour la montmorillonite pure, le rapport molaire silice sur alumine varie entre 3,2 (substitution maximale de Si⁴⁺ par Al³⁺) et 4,8 (substitution maximale d'Al³⁺ par Mg²⁺). [2]. Ces valeurs élevées suggèrent la présence d'une quantité importante de silice libre dans notre échantillon.

La teneur en oxyde de fer, est assez importante dans notre bentonite. D'après la littérature [3,4], le fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite (FeOOH α), et/ou d'oxydes tels que l'hématite (Fe₂O₃ α) et la maghémite (Fe₂O₃ γ). Enfin, la teneur en CaO et MgO est très élevée. Le magnésium et le calcium pouvant faire partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Cette teneur en CaO et MgO, très élevée, suggérerait aussi la présence de calcite, CaCO₃, et de dolomite, MgCa(CO₃)₂.

L'analyse chimique de l'échantillon de la bentonite brute montre aussi une teneur relativement élevée en soufre ce qui suggère la présence de gypse ou d'anhydride. On remarque une diminution de la teneur en fer après purification.

L'élimination des impuretés alumineuses (hydroxydes) et siliceuses (quartz) augmente sensiblement les teneurs en Al et Si (réseau argileux).

Le tableau 3.3 montre la variation de la teneur des principaux constituants après la purification.

Tableau 3.3. Variation de la teneur des oxydes après la purification

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	TiO ₂	H ₂ O +
Δen(%)	+1,40	+1,23	-1,60	-0,97	-2,34	+0,09	+0,10	-0,10	-0,02	2,21

Le tableau montre que la bentonite a tendance à perdre entre 20 à 30% de son potassium, la perte étant plus ou moins proportionnelle au taux de sable. Leur gain en eau de cristallisation est appréciable. Ces observations suggèrent une perte en feldspaths.

I.2. Analyses minéralogiques

Notre bentonite brute était analysée par diffraction des rayons-X pour déterminer sa composition minéralogique.

La montmorillonite était identifiée comme étant le principal minéral présent dans l'échantillon. La présence de quartz était également identifiée d'une façon positive. Le diffractogramme révèle la présence de plusieurs autres pics de faible intensité.

Cependant, ces pics de faible intensité peuvent être groupés pour coïncider avec les diffractogrammes standards de plusieurs autres minéraux qui sont normalement rencontrés dans la bentonite tels que chlorite, illite, etc. Le tableau 3.4 montre les résultats de ces analyses.

Tableau 3. 4. Répartition des minéraux contenus dans la bentonite.

Minéraux	(%)
Montmorillonite	75 - 80
Quartz	05 - 10
Feldspaths	3 - 5
Gypse	Tr
Anhydrite	Tr
Illite	1 - 2
Carbonates	1 - 2
Biotite	1 - 2
Verre volcanique	<1
Rutile	-
Zircon	Tr
Zéolite	Tr

D'après ce résultat on note que :

Notre bentonite renferme un taux élevé de montmorillonite indice indiquant la pureté des bentonites (75–80%) et une faible teneur en quartz libre (5–10%), elle est de bonne qualité.

La présence de verre volcanique (une roche similaire à la rhyolite avec des grains fin : sable, feldspath, biotite.....) est très nuisible à la qualité de la bentonite. D'après le tableau, notre bentonite présente une teneur plus faible en verre.

I.3. Capacité d'échange des cations

La capacité d'échange cationique de la bentonite est une caractéristique intrinsèque qui ne dépend que de la structure de la bentonite et du pH de la suspension.

A partir de la courbe de titrage conductimétrique (figure 3.1), le point équivalent est déterminé par l'intersection des deux demi-droites.

Soit V le volume de sulfate de magnésium de formule $MgSO_4, 7H_2O$ et de concentration de 0,1158M.

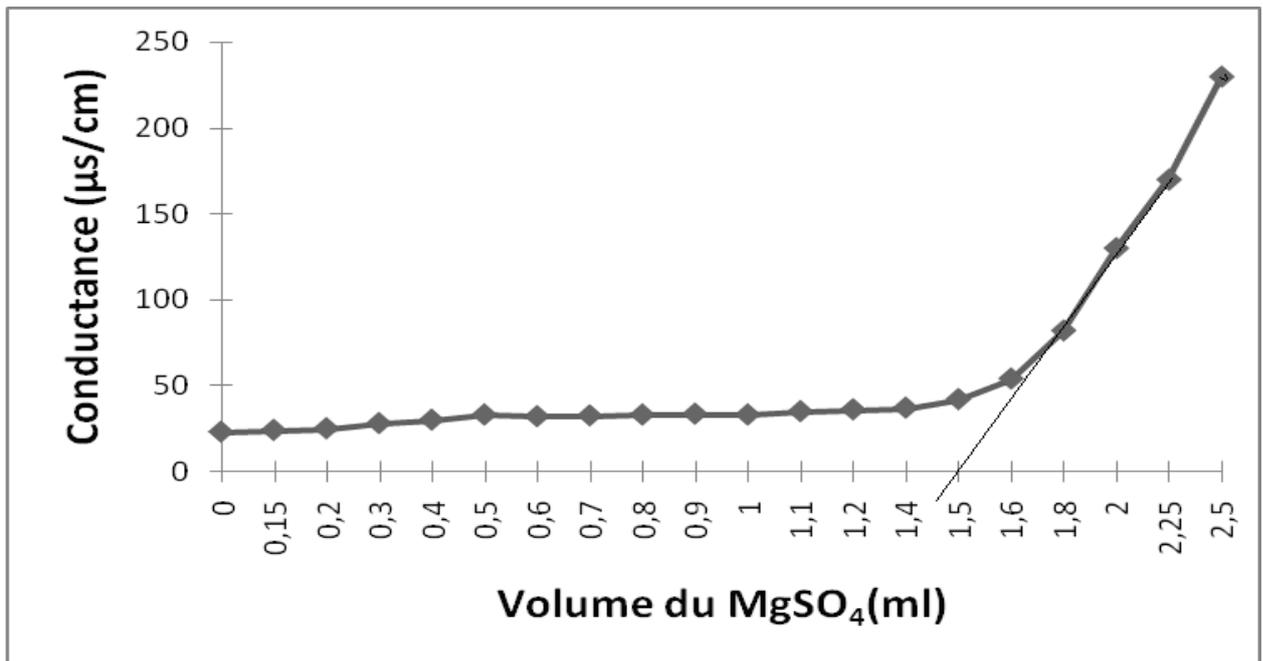


Figure 3.1. Variation de la conductivité électrique en fonction du volume de $MgSO_4$ sur la Bentonite naturelle

La formule pour calculer la capacité d'échange cationique est donc : $CEC = 0,1158 \cdot 2 \cdot V \cdot 200$

Le volume d'équivalent est 1,5ml d'après la courbe, la capacité d'échange cationique de notre argile naturelle est donc de $CEC = 69,6 meq/100g$ d'argile.

I.4. Analyses BET (Surface spécifique)

Les valeurs de la surface spécifique mesurées pour la bentonite avant et après la purification sont présentées dans le tableau.3.5.

Tableau 3.5. Surface spécifique de la bentonite

Bentonite naturelle (m ² /g)	Bentonite Na ⁺ (m ² /g)
45,6	80,7

La surface spécifique de la bentonites après la purification est importante (deux fois plus grande) par rapport à la bentonite naturelle.

I.5. Analyses physicochimiques

Les analyses effectuées sur la bentonite naturelle sont données dans le tableau suivant

Tableau 3.6. Propriétés physico-chimiques de la bentonite naturelle

Paramètre	Echantillon
pH	7,55
Colloïdalité (%)	69
Humidité (%)	19,5

I.6. Caractérisation par (DRX) de l'échantillon préparé

La diffraction des rayons X (DRX) nous a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans la bentonite brute et de préciser la nature des minéraux argileux. Le spectre de diffraction des rayons X des phases de l'échantillon de la bentonite brute de Roussel est montré sur la figure 3.2.

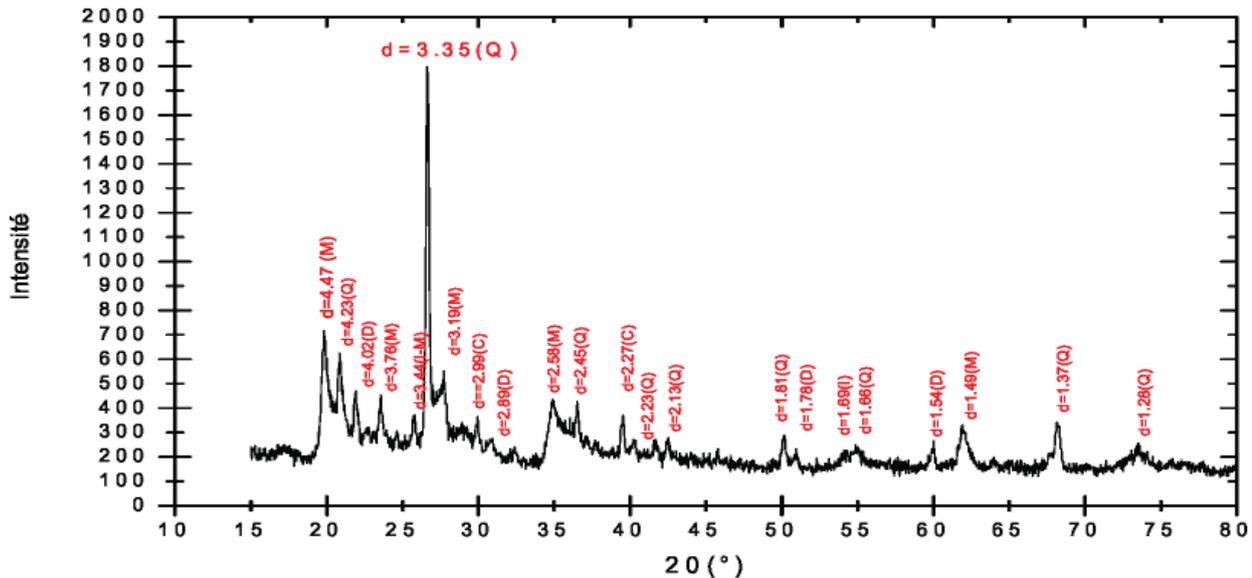


Figure 3.2. Spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute [1]

Après diffraction, on obtient un spectre d'énergie du faisceau diffracté en fonction de l'angle de diffraction 2θ .

L'examen préliminaire du diffractogramme de la bentonite brute révèle la présence des minéraux suivants :

Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C).

Les impuretés cristallines (minéraux non argileux) se composent essentiellement de quartz, de calcite et de dolomite.

L'examen du diffractogramme d'un échantillon de bentonite brute, montre la présence du pic relatif à la montmorillonite, en particulier à ($2\theta = 19,84^\circ$), et des impuretés cristallines (quartz). Cela nous permet de nous assurer de l'identité du produit brut comme étant de la bentonite. Par contre les pics à ($2\theta = 34,65^\circ$) et à ($2\theta = 54,08^\circ$) sont attribués à la présence de l'illite.

Certains pics ont été identifiés comme impuretés. On note la présence du Quartz à ($2\theta = 26,53^\circ$) et à ($2\theta = 20,89^\circ$) comme impureté majeure dans la bentonite brute. La calcite à ($2\theta = 29,97^\circ$) et ($2\theta = 39,58^\circ$) existe en très faible quantité sur l'échantillon. Les réflexions à ($2\theta = 22,10^\circ$) et à ($2\theta = 30,92^\circ$) sur le spectre prouvent la présence de dolomite.

Le tableau 3.7 montre les angles de diffraction et les distances inter réticulaires des différentes phases minéralogiques présentes dans la bentonite brute.

Tableau 3.7. Angles de diffraction et distances inter réticulaires des phases argileuses et des impuretés de la bentonite brute.

		2θ (°)	d (Å)	Plans (hkl)
Phases argileuses	Mont	19,84	4,47	110, 020
		23,62	3,76	200
		25,91	3,44	005
		27,88	3,19	114
		34,65	2,58	006
		41,37	2,16	007
		62,07	1,49	060
	Illite	34,65	2,58	100
		54,08	1,69	133 bar
	Impuretés	Quartz	20,89	4,23
26,53			3,35	101
36,55			2,45	117
40,34			2,23	111
45,85			1,97	201
63,97			1,45	113
68,34			1,37	203
73,67			1,28	104
Dolomite		22,10	4,02	101
		30,92	2,89	104
				121
Calcite		29,97	2,99	104
		39,58	2,27	113

L'identification de notre bentonite se réfère à celle du type 14 Å, c'est une montmorillonite sodique de formule : $\text{Na}_{0,3}(\text{Al,Mg})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. [1]

I.7. Caractérisation de la bentonite purifiée

I.7.1. Caractérisation par (DRX)

La bentonite a été caractérisée après l'opération de sodification par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes des bentonites précurseurs (bentonite naturelle et bentonite-Na) présentés sur les figure.3.3 et figure3.4, confirment réellement une bonne purification de la bentonite avec:

- une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 26,8^\circ$.
- une intensification de certaines raies localisées à $2\theta = 5,7$ et 29° .
- apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers $2\theta = 15^\circ$ et 17° .

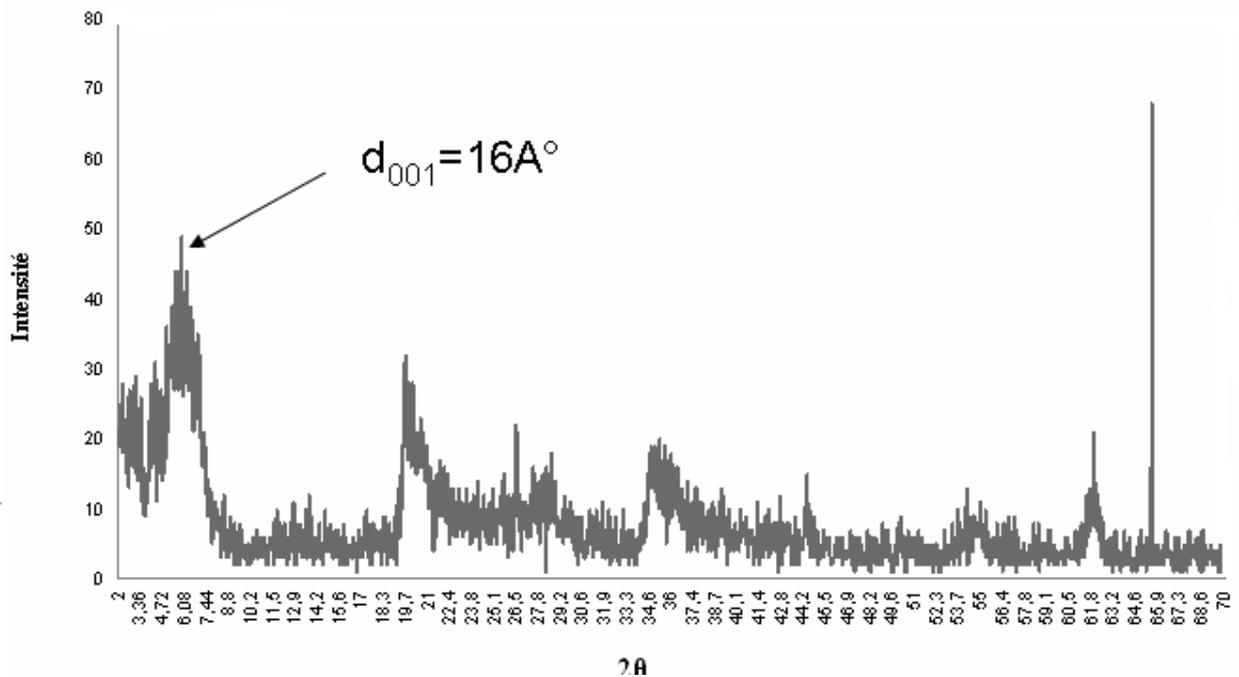


Figure 3.3. Diffractogramme de la bentonite naturelle

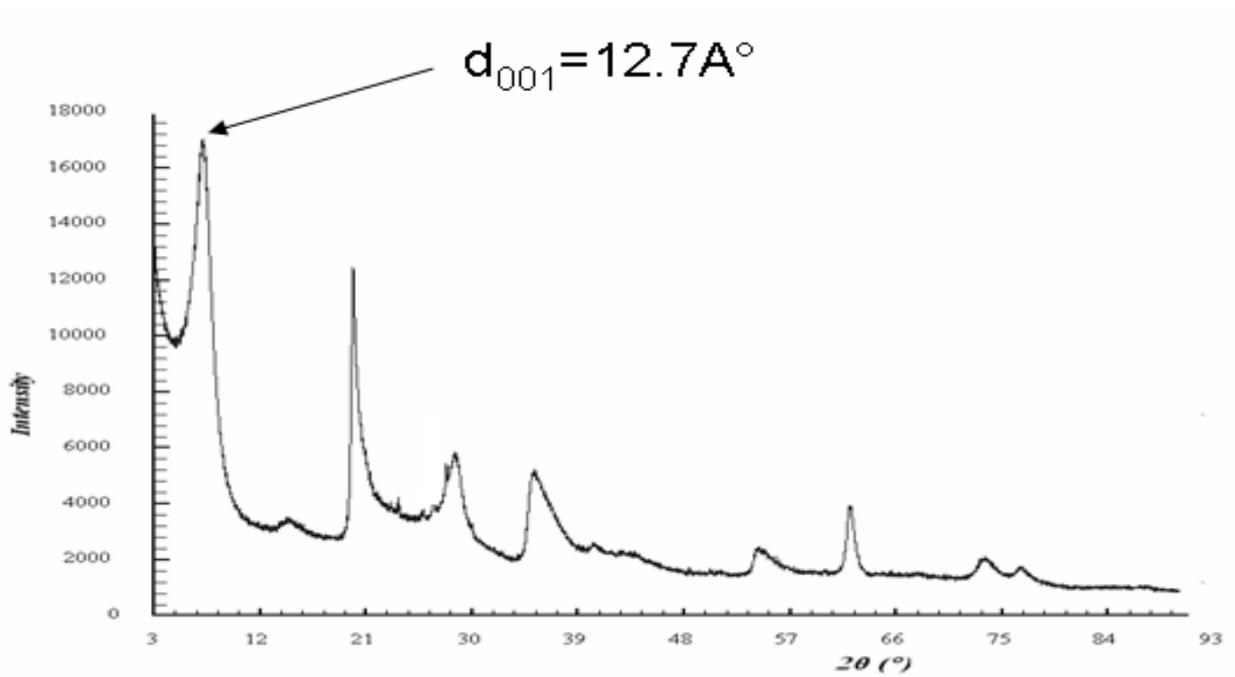


Figure 3.4. Diffractogramme de la bentonite après purification

Nous remarquons que la distance réticulaire a subi une baisse (elle passe de 16 Å dans la bentonite naturelle à 12,7 Å dans la bentonite purifiée). Cette baisse est due au départ des cations Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ , remplacés par Na^+ de rayon atomique plus petit.

I.7.2. Caractérisation par IR spectroscopie :

Les figures 3.5 et 3.6 présentent les spectres infrarouge de la bentonite naturelle et purifiée respectivement. On remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés cristallines.

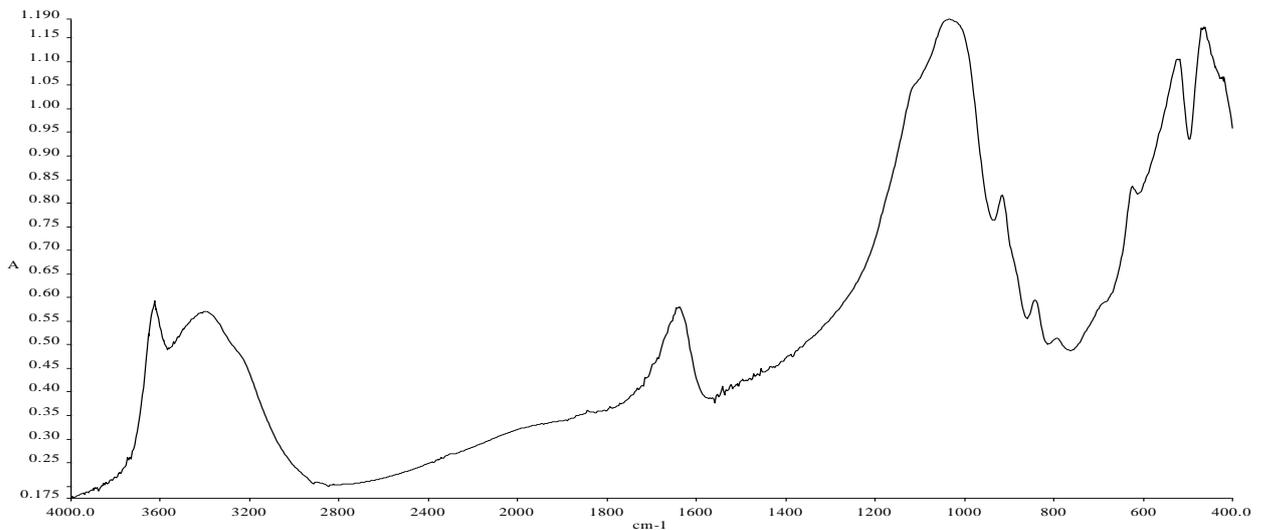


Figure 3.5. Spectre IRTF de la bentonite naturelle

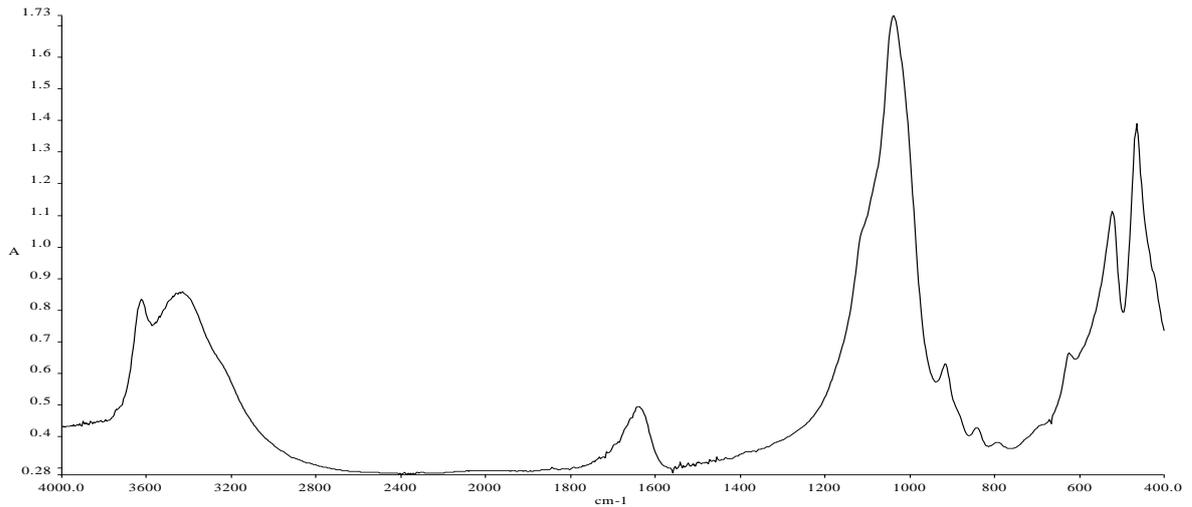


Figure 3.6. Spectre IRTF de la bentonite sodique

L'énergie absorbée est reportée en fonction de la fréquence du rayonnement. La position des pics dans le diagramme est caractéristique des liaisons atomiques. Par exemple pour le groupement OH, la position de la bande d'absorption va dépendre du type de feuillet (di- ou tri-octaédrique), de la nature des cations dans les sites octaédriques et du taux d'occupation. L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption présentées dans le tableau 3.8 [1].

Tableau 3.8. Les fréquences de vibrations IR des liaisons de la bentonite brute

	ν (cm ⁻¹): OH	ν (cm ⁻¹): Si-O	ν (cm ⁻¹): Si-O-Al ^{VI}	ν (cm ⁻¹): Al ^{VI} -OH
Bentonite-Na ⁺	3626, 1634	1027	692	913

a) Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse :

Ces bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH. [11]

- Liaisons O-H

Les spectres montrent deux bandes d'absorption situées entre 1600-1700 cm⁻¹ et 3200-3800 cm⁻¹

- la bande qui s'étale entre 1600-1700 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.
- la bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm⁻¹, avec un pic intense et des épaulements à 625 et 3400 cm⁻¹ caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à 1 Al + 1 Mg (3640 cm⁻¹) soit à 2 Al (3620 cm⁻¹).

- les vibrations de déformation des molécules H₂O sont caractérisées par la bande 3400 cm⁻¹
- la bande centrée vers 1630 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H₂O adsorbées entre les feuillets.

- Liaisons Si-O

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'absorption suivantes:

- la bande intense située entre 900-1200 cm⁻¹ et centrée vers 1040 cm⁻¹ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans l'argile purifiée, elle est située vers 1030 cm⁻¹ entre 1115 et 1020 cm⁻¹
- les bandes situées à 525, 468 et 425 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiOAl^{VI}, SiOMg^{VI} et Si-O-Fe

- Liaisons M^{VI}-OH (M^{VI} = Al, Mg, et Fe)

Le partage du groupement OH entre les atomes Fe et Al en position octaédrique peut déplacer les vibrations Al-OH vers les basses fréquences aux environs de 815 et 915 cm⁻¹. Ainsi, les vibrations Mg-O et Mg-OH (confondues avec celle de SiO) sont localisées respectivement à 530 cm⁻¹ et 560 cm⁻¹.

b) Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines

Les bandes caractéristiques d'impuretés apparaissent à 1034, 915, 798 et 694 cm⁻¹. Elles se manifestent par des épaulements que nous attribuons à la présence du quartz. La bande caractéristique de la silice libre cristallisée (quartz) se situe à 1010 cm⁻¹, cette bande est difficilement mise en évidence, puisqu'elle est masquée par la bande des liaisons Si-O (vers 1027 cm⁻¹), beaucoup plus étendue pour les silicates en feuillets que pour la silice libre. Dans le spectre infrarouge, on remarque la présence d'un faible pic de vibration à 1394 cm⁻¹ caractérisant la calcite (CaCO₃).

I.7.3. Caractérisation par UV- Visible en réflexion diffuse (uv-vis-RD)

Les spectres DR UV-VIS de la bentonite avant et après la purification est présentée dans la Figure 3.7.

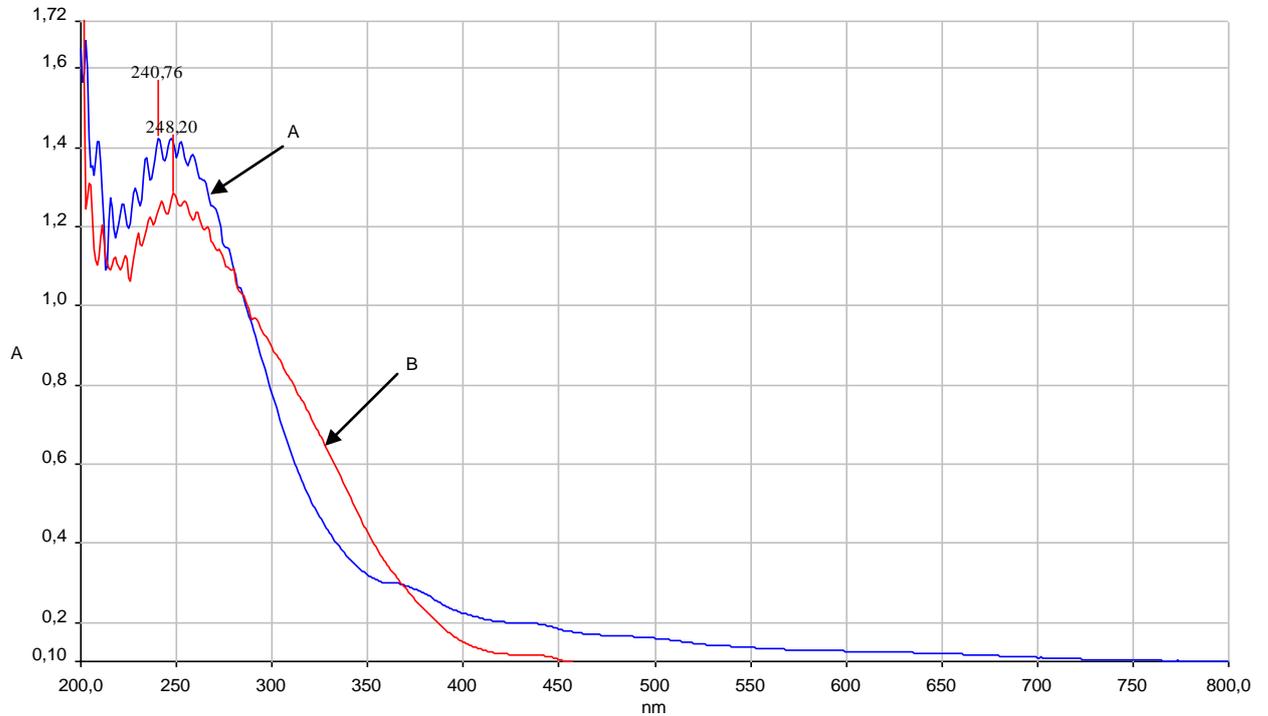


Figure 3.7. Spectres DR UV-VIS de (A) : bentonite naturelle, (B) : bentonite purifié

La Bentonite- Na^+ et la Bentonite naturelle font preuve d'une bande large centrée à environ 240 nm qui est assignée au ($\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}, \text{OH}^-, \text{ou } \text{OH}_2$) une bande de transfert de charge du fer présent dans la couche octaédrique de la montmorillonite[6].

On remarque aussi que l'intensité de cette bande est diminuée après purification. La diminution de l'intensité de cette bande est due à l'élimination des quantités de Fe^{3+} pendant la purification. [1]

II. Caractérisation des supports (Bentonite intercalée au Fer(Fe-B) et à l'aluminium(Al-B))

II.1. Caractérisation par uv- visible en réflexion diffuse (uv-vis-RD)

Les spectres uv-visible en réflexion ont été enregistrés avec un spectrophotomètre (lambda 800) couvrant la zone spectrale 200-800nm.

Les spectres des supports sont reportés sur la figure 3.8

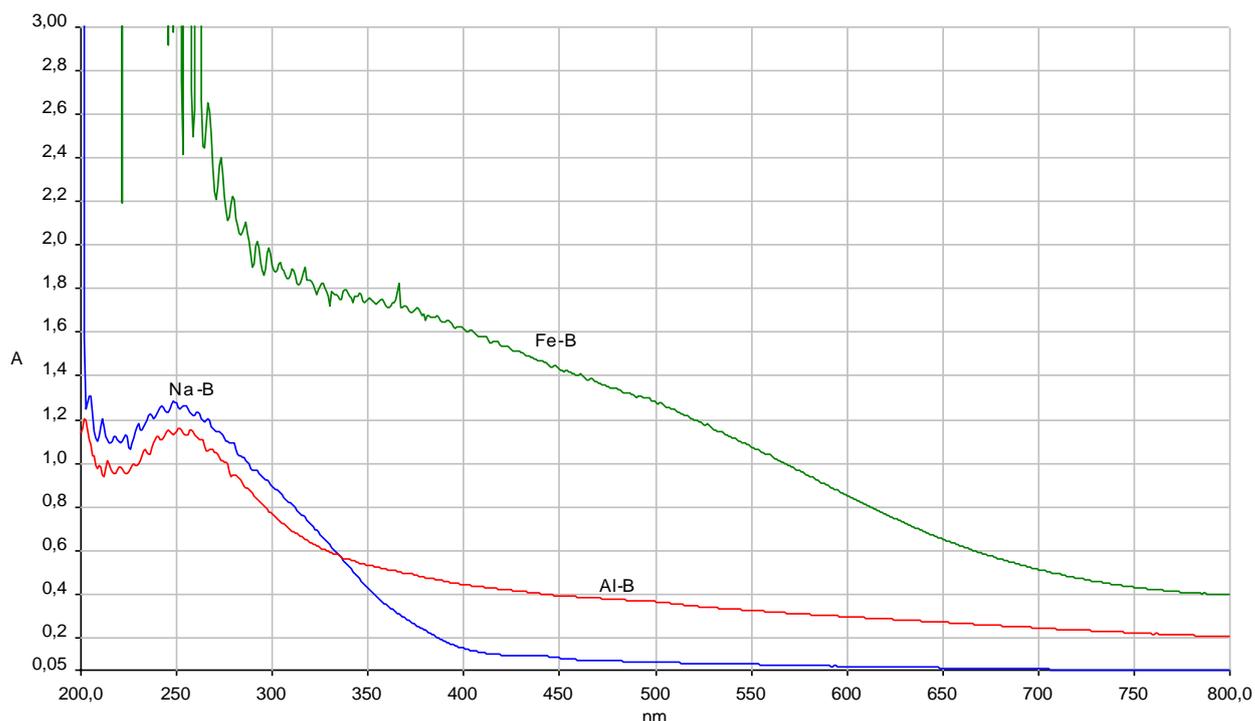


Figure 3.8. Spectres DR UV-VIS de Na-B, Al-B, et Fe-B

On remarque pour les trois spectres (Na-B, Al - B, Fe - B) une bande large centrée à 242 nm.

Cette bande est assignée au ($\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}, \text{OH}^-$, ou OH_2) une bande de transfert de charge du fer présent dans la couche octaédrique de la montmorillonite [8]

La structure de base (SiO_4) de la couche tétraédrique n'absorbe pas dans le domaine uv-vis(200-800nm), exceptionnellement, si une ion du métal de transition est échangé entre les couches argileuse, ou dans la structure de silicate, c'est le cas de la montmorillonite utilisé dans cette étude. Elle contient un ion de fer (Fe^{3+}) isomorphe substitué dans la couche octaédrique [8]

Pour le spectre de Fe-B, les bandes entre 400 à 500 nm sont attribuées au transfert de charge de Fe-O-Fe dans la chaîne type pilier argile fer- alumine.

*-L'aluminium n'absorbe pas dans l'intervalle spectrale 200-800 nm.

III. Caractérisation des catalyseurs Au/ argile

III.1. Caractérisation par DRX :

Les diffractogrammes DRX des bentonites modifiées permettent de suivre l'évolution de la distance interfoliaires.

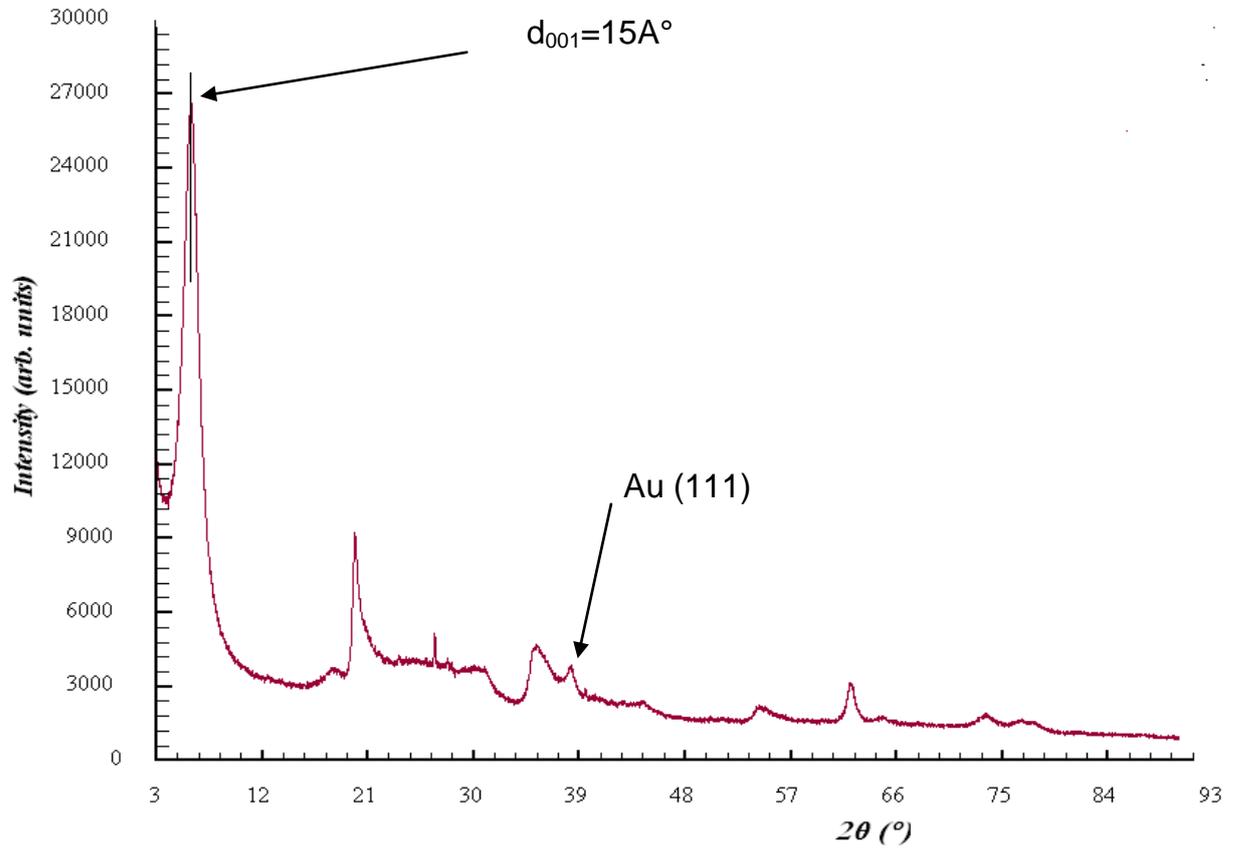


Figure 3.9. Diffractogramme de Au/B à pH=4

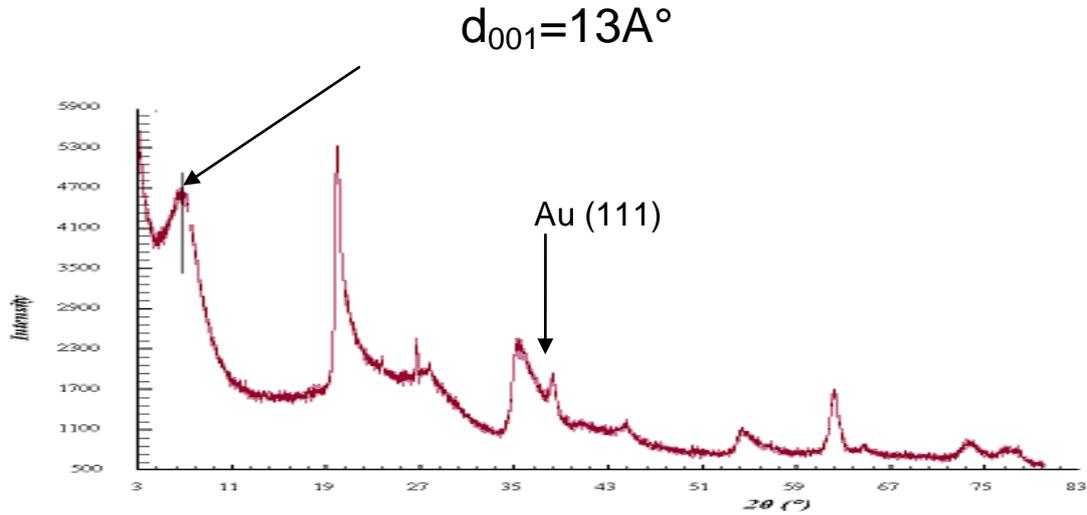


Figure 3.10. Diffractogramme de Au/Al-B à pH=4

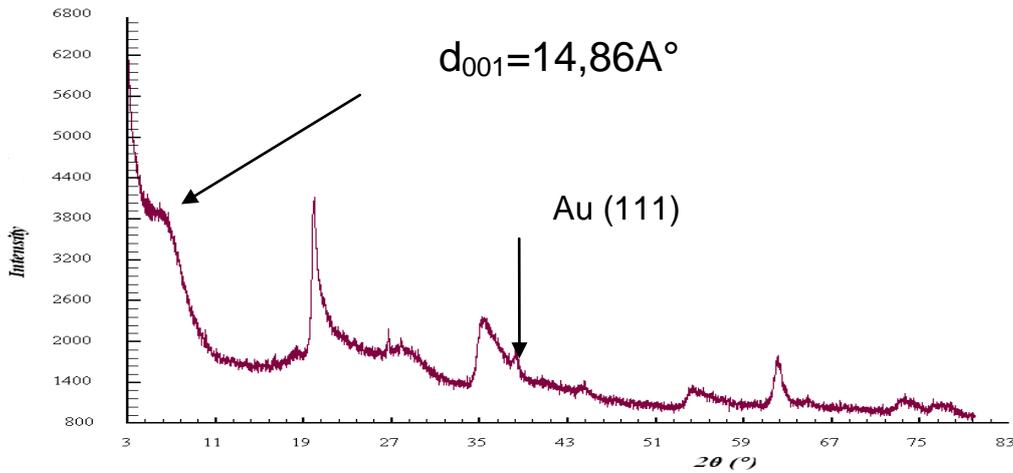


Figure 3.11 : Diffractogramme de Au/Fe-B à pH=4

La Na-B présent une distance interfoliaires ($d_{001}=12,7\text{\AA}$) qui caractérise la distance de répétition du motif cristallographie dans la direction (001).

Ce pic est déplacé un peu vers la région des faibles angles, ce qui permet de déduire qu'il y a formation d'une structure partiellement intercalée, correspondant aux distances de 13 et $14,86\text{\AA}$ pour les catalyseurs Au/Al-B, et Au/Fe-B respectivement.

Dans le cas de Au/B la distance augment jusqu'à 15\AA .

Rappelons que la montmorillonite de Maghnia une fois purifiée et séché, présente une distance réticulaire entre 12 et 13Å [11,12].

Lorsqu'elle est calcinée, cette distance diminue à 9,7Å cette valeur correspond à l'épaisseur du feuillet 2 :1 [13].

Après comparaison de cette valeur avec les deux valeurs pour Au/Al-B, et Au/Fe-B on conclut que l'expansion des feuillets des argiles, résulte de l'intercalation des polycations de fer et d'aluminium et probablement des particules d'or, car les argiles lorsqu'elle sont pontée et calcinée leur structure devient très stable.

Par contre dans le cas de Au/B, l'augmentation de la distance interfoliaires est due à l'insertion des particules d'or [15].

Les tailles des particules d'or sont calculées par l'équation de Deby-Scherrer pour la raie intense Au (111) ($2\theta = 38,2^\circ$).

Les tailles des particules d'or pour les trois catalyseurs Au/B, Au/Al-B, et Au/Fe-B sont approximativement de 7nm.

III.2. Caractérisation par UV- Visible en réflexion diffuse (UV-VIS-RD) :

Les analyses uv- visible en réflexion diffuse ont été effectuées sur les échantillons Au/B, Au/Al-B , et Au/Fe-B dans la zone spectrale 200 à 800nm .

la position du pic de l'or dans l'état métallique est généralement admis entre 500-600 nm, et les positions des pics des espèces d'or ioniques sont encore en discussion. Toutefois, il a été signalé que le cation Au^+ affichait une bande d'absorption autour de 240 nm, tandis que de petits groupes tels que $(Au)_n^{\delta+}$ présentent une bande autour de 390 nm [16].

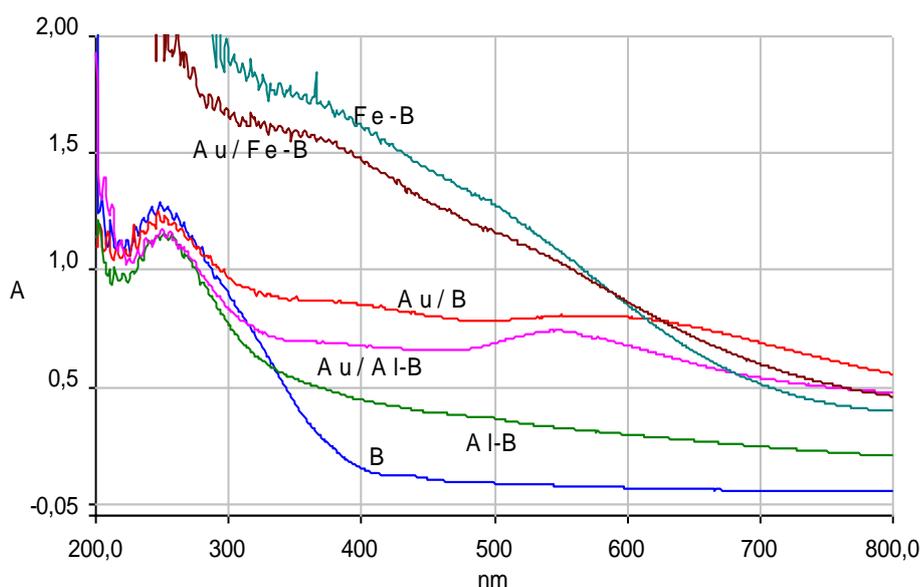


Figure 3.12. Spectres DR UV-VIS : catalyseurs Au/B, Au/Al-B, et Au/Fe-B (à pH= 4)

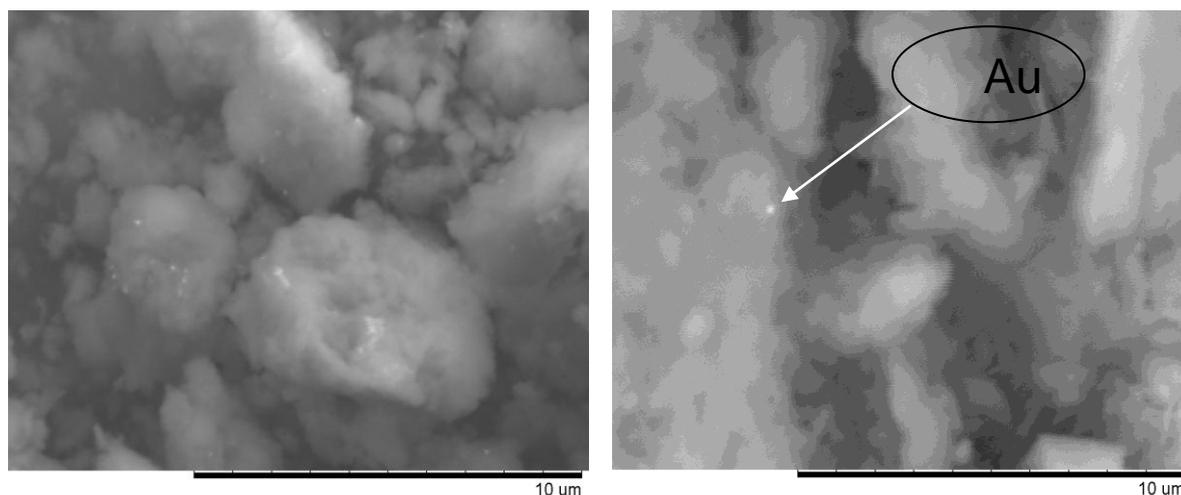
On observe un pic intense à 240nm correspondant à la structure du support.

L'intensité de l'absorption dans cette bande a baissé après le dépôt de l'or, ceci peut être due à l'interaction entre le métal et le support [9]. Les bandes observées à des largeurs d'ondes entre 500-600nm correspondent à la résonance plasmon de surface de Au° . Cependant, le spectre optique de Au/ B a montré un petit épaulement autour de 390 nm. Ce pic correspond à la même longueur d'onde que celui rapporté dans la littérature pour $(\text{Au})_n^{\delta+}$ [16].

Dans le spectre Au/Fe-B, on observe seulement les bandes correspondent à la structure du support, avec une baisse dans l'intensité de l'absorption, pouvant être due à l'interaction support- métal. Selon C.Li et coll, l'or est trouvé sous les formes Au^+ , $\text{Au}_n^{\delta+}$, et Au° et ces bande de réflectance peuvent être masqués par les bandes concernant le support (Fe-B) [17].

III.3. Caractérisation par le Microscopie Electronique a Balayage MEB

Cette technique permet d'accéder à la dimension des cristallites des argiles.



Na⁺-B

Au/Al-B (séché)

Figure 3.13. Images MEB du catalyseurs Au/B, Au/Al-B, (à pH= 4)

L'analyse permet de mettre en évidence la présence des macropores dont les largeurs sont supérieures à 50 nm. Cependant les micropores dont les largeurs sont inférieures à 2 nm et les mésopores dont les largeurs varient entre 2 nm et 50 nm n'ont pas pu être observés.

On observe un agrégat d'or de diamètre de 100 nm approximativement.

IV. Effet du pH de préparation

Le pH est l'un des paramètres clés de la préparation des catalyseurs à base d'or. Les préparations sont réalisées en mettant en contact le support Al-B avec une solution aqueuse de nitrate de sodium (NaNO_3 , 1N). L'ensemble est placé sous agitation vigoureuse à température ambiante. Le pH initial de la suspension est d'environ 4,7. Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (0.1N) est ajoutée progressivement jusqu'à atteindre un pH de 6. La suspension est maintenue dans ces conditions pendant une nuit. Puis le protocole de la préparation des catalyseurs est identique que celle détaillé précédemment.

IV.1. Caractérisation par UV- Visible en réflexion diffuse (UV-VIS-RD)

Les spectres DR UV-VIS du catalyseur Au/Al-B préparé avec des supports traités à pH=4 et à pH=6 et après séchage sont présentés dans la figure 3.14.

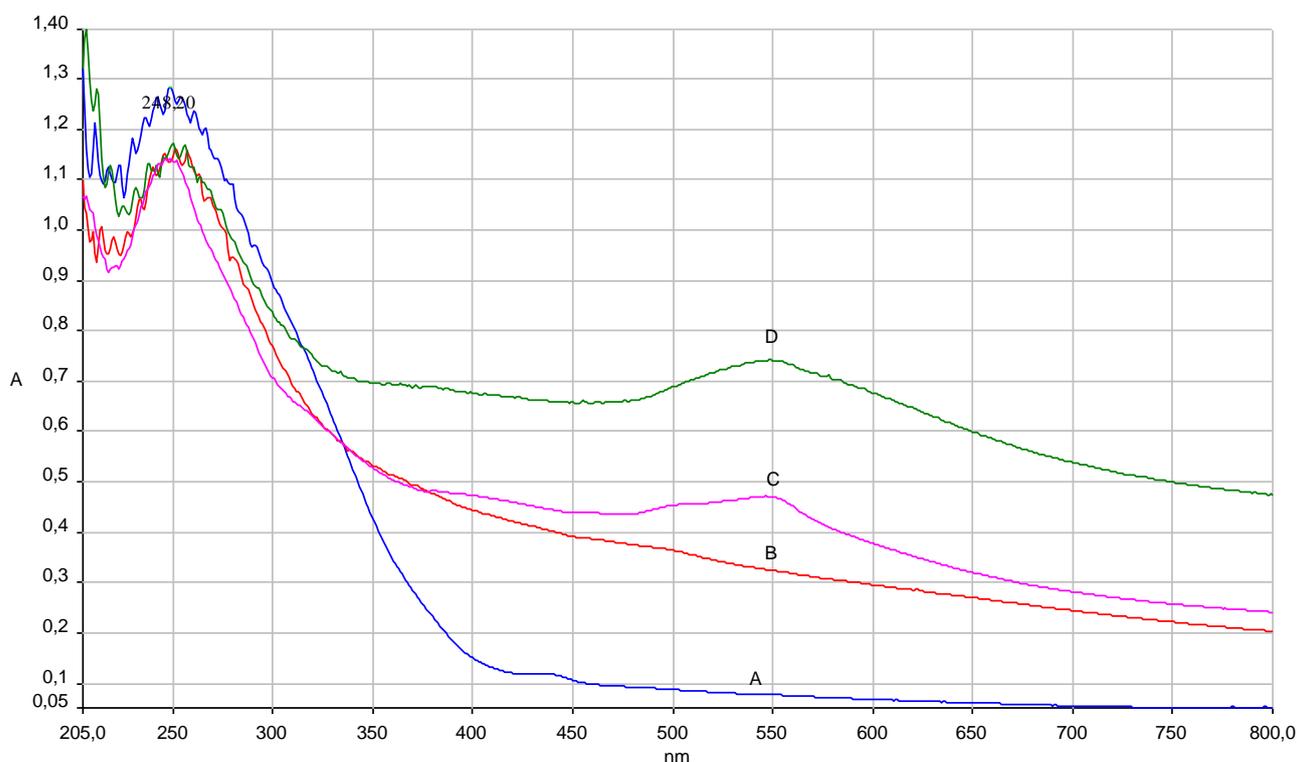


Figure 3.14. Spectres DR UV-VIS : (A) :Na-B, (B) :Al-B ,(C) :Au/Al-B à pH=6,
(D) :Au/Al-B à pH=4

Le catalyseur qui est préparé à pH=4 présente deux bandes à 380 nm, et à 550nm. D'après la littérature [16] la bande à 380 nm est attribuée à la présence des clusters d'or qui peuvent être positivement chargé ou neutres ($\text{Au}_n^{\delta+}$, Au_n°). la bande à 550 nm est attribuée à la résonance plasmon des nanoparticules d'or à la surface (Au°). L'augmentation du pH du prétraitement du support à pH= 6 provoque une disparition de la bande à 380nm et une

diminution de l'intensité de la bande à 550 nm. Cette diminution de l'intensité du pic peut être à la diminution de la taille des particules [18].

La diminution dans la taille des particules avec l'augmentation du pH est due à la quantité du chlore présenté dans chaque échantillon. Selon C.H.Lin et coll. [19] les espèces qui peuvent être trouvées à pH=4 sont $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$, et $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$, par contre dans la gamme de pH entre 7 à 10 les espèces trouvées sont $\text{Au}(\text{OH})_3$ et $\text{Au}(\text{OH})_4$.

V. Influence de la nature du prétraitement : réduction ou calcination

La nature du prétraitement des catalyseurs à base d'or (sous hydrogène ou sous oxygène/air) peut influencer la taille des particules d'or.

Un catalyseur 1% Au/Al-B a été préparé par DP NaOH. Le pH d'une solution aqueuse de HAuCl_4 est ajusté à 6 par l'ajoute de NaOH, et chauffé à 80°C, puis le support (préparé à pH=6) est ajouté. La suspension est maintenue sous agitation pendant 1h. Après lavage à l'eau et séchage à 100°C, le catalyseur est divisé en trois lots qui sont ensuite prétraités sous air ou sous hydrogène ou sous air puis hydrogène dans des conditions similaires (tableau 3.9)

Tableau 3.9. Conditions de prétraitement des catalyseurs à 200°C

Gaz de prétraitement	Air	Hydrogène	Air puis hydrogène
Débit du gaz (cc)	10	10	10
Programmation de la température	Montée 5°C/min Pendant 4h	Montée 5°C/min Pendant 4h	Montée 5°C/min Pendant 4h

V.1. Caractérisation par UV- Visible en réflexion diffuse (UV-VIS-RD)

Les spectres de DR UV VIS des trois échantillons traités sous air, H₂, et air puis H₂ sont regroupés dans la figure 3.15.

On remarque que l'intensité du spectre concernant l'échantillon traité sous air est plus grande par rapport au deux autres spectres, ce qui indique que l'échantillon traité sous air a des particule de taille plus grandes que les autres qui sont traité sous H₂ ou sous air puis hydrogène.

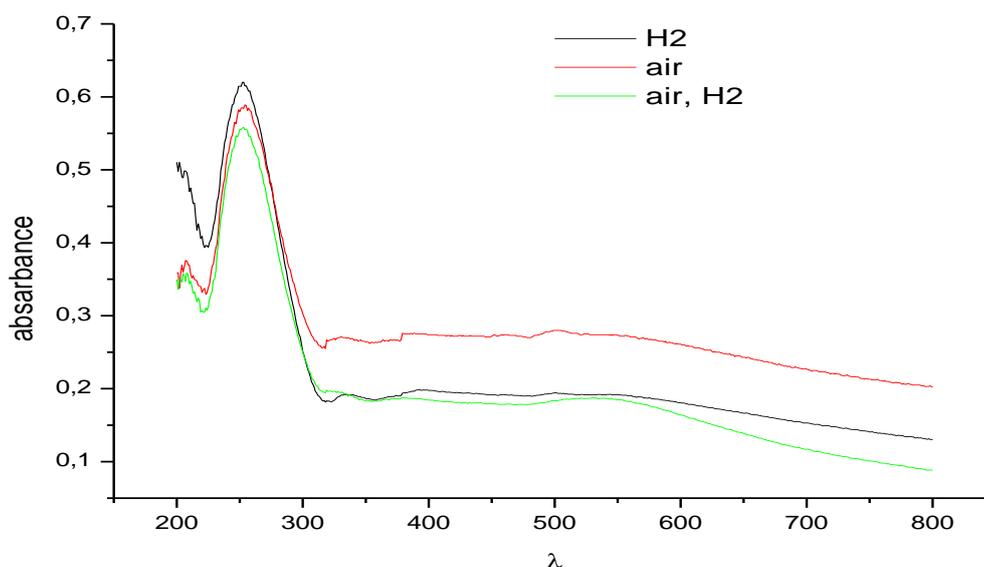


Figure 3.15. Spectres DR UV-VIS : Au/Al-B traité sous air, H₂ et air puis H₂ à 200°C.

Ce résultat est similaire à celui obtenu dans les travaux de Zanella et coll [20], le prétraitement des catalyseur préparés par DPU ou DP NaOH sous hydrogène a conduit à la formation des particules d'or de taille moyenne inférieure à celle observée pour les catalyseur prétraités sous air dans le gamme de température de 200-400°C

Un résultat similaire a été trouvé par le groupe de Tuobnota et coll.[21]. Ils ont remarqué que les catalyseurs qui sont prétraités sous H₂ ont de taille moyenne plus petite que celle prétraités sous air (2,1 nm et 3.3nm à 250°C). Ils ont proposé que le H₂ réduit les espèces Au³⁺ à basse température par rapport au air.

Cette proposition a été confirmée par d'autres travaux [22,23] où les particules d'or sont complètement réduites à 120°C sous flux d'hydrogène et à 150°C sous air pour des échantillons préparés par DP NaOH et DPU respectivement.

Deux interprétations sont proposées par le groupe de Haruta et coll. [21] pour que le prétraitement sous H₂ donne des particules d'or de taille plus petite.

- 1- la réduction des particules d'or à basse température provoque une forte interaction entre le métal et le support ce qui empêche l'agglomération des particules d'or.
- 2- La réduction sous H₂ arrache les molécules de chlorure qui sont déposées sur la surface du support sous forme de HCl [24]

L'évolution du comportement optique a également été utilisée pour suivre l'apparition des pics pour le catalyseur Au/Al-B soumis à divers traitements thermiques, sous flux d'oxygène ou d'hydrogène ou les deux (calcination puis réduction).

Figure 3.16. présente l'évolution des pics du catalyseur Au/Al-B traité sous flux d'hydrogène à température (100, 200, 300, 400, et 500°C).

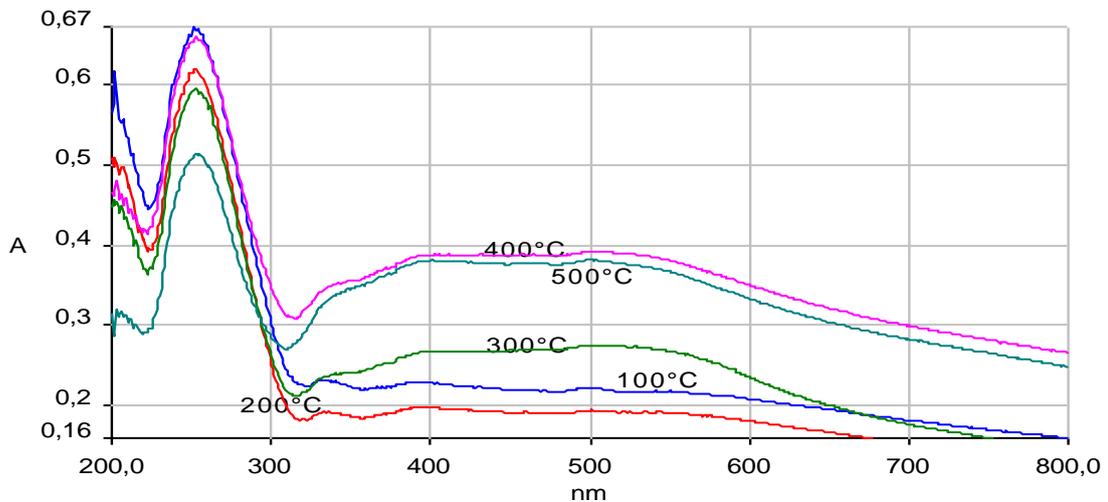


Figure 3.16. Spectres DR UV-VIS : Effet de la température de la réduction de catalyseur (Au/Al-B)

La figure 3.17 résume les spectres DR UVIS du catalyseur Au/Al-B traités sous air à 100, 200, 300, 400, 500°C, et la figure 3.18 présente les spectres DR UVIS des catalyseurs Au/Al-B traités sous air puis sous hydrogène. Comme cela a été déjà discuté, Au/Al-B séché, présente un pic de plasmon à 550 nm. Notons que ce pic est déplacé vers 500 nm avec une diminution de l'intensité après traitement thermique à 100°C. Ce déplacement du pic vers les faibles longueurs d'onde est peut-être dû, à l'insertion des particules d'or dans les pores du support.

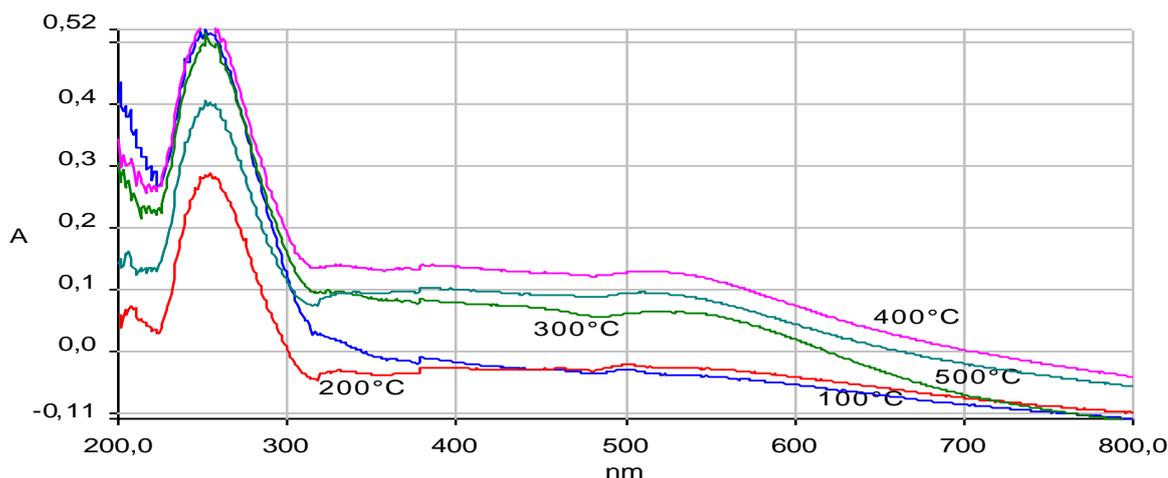


Figure 3.17. Spectres DR UV-VIS : Effet de la température de calcination catalyseur
(Au/Al-B)

avec une formation des nouvelles particules métalliques avec des tailles moins que celle présentés dans l'échantillon séché. Aussi l'interaction métal-support devient plus fort dans les échantillons traités thermiquement. cette bande déplacé vers les longueur d'onde plus grande avec augmentation de l'intensité si la température passe de 200 à 500°C. Ce changement est peut être due à la croissance des particules d'or[18].

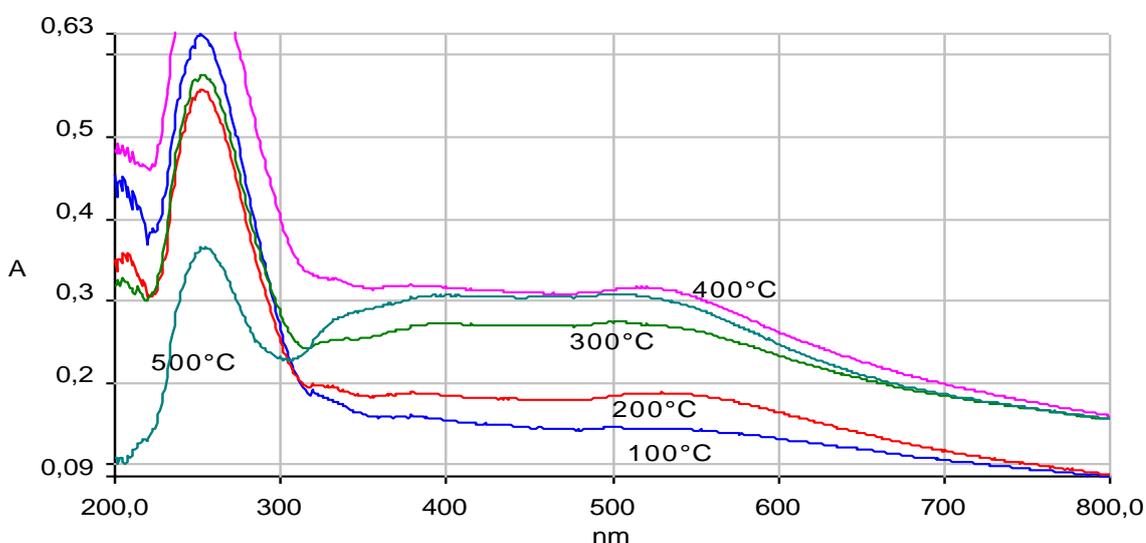


Figure 3.18. Spectres DR UV-VIS : Effet de la température du calcination + réduction
(Au/Al-B)

Autres bandes sont observés entre 300 et 400 nm, ces bandes sont attribuées à la présences des clusters d'or qui peuvent chargés positivement ou neutre ($Au_n^{\delta+}$, Au_n°).

L'intensité de ces bandes est aussi augmentée avec l'augmentation de la température du prétraitement.

Dans leur travail, Zwijnenburge et coll [25] ont observé que les tailles des particules d'or préparé par DP NaOH et calciné entre 100 et 400°C n'augmente pas avec la température, mais il y a une augmentation dans le nombre des particules. Ils ont proposé comme explication que l'espèce $Au(OH)_3$ sont réduit avec l'augmentation de la température.

D'autre part Haruta et coll. [21] ont remarqué que les tailles des particules d'or qui sont préparés par DP NaOH passe de 3 à 6,7 nm pour une gamme de température entre 200 et 600°C.

Akita et coll. [26] ont proposé un explication pour le changement des tailles des particules durant la calcination entre 25 à 600°C.

Ils ont observé des petites particules d'or de taille de 1nm à la température ambiante, ces particules sont disparus si la température augmente à 300°C avec l'apparition de nouveaux particules de taille de 2,9 nm .ils ont proposé que les particules d'or sont grandis à cause de mobilité du cluster, et d'adatom, mais les particules qui sont piégés dans les site du support ne bougent pas dans cette intervalle de température.

Entre 300 (2,9 nm) et 400°C (4,2 nm), les adatoms et les clusters peuvent être diffusé sur toute la surface du support, et les particules qui sont piégé, sont grandis dans l'interface entre les particules du support.

Et comme explication de l'augmentation des tailles des particules à 600°C (9,7), ils ont proposé que l'or à cette température devient liquide, et diffusé dans la surface du support.

Ils ont proposé aussi que le grossissement des tailles des particules est peuvent être due à la présence du chlore sur la surface du support.

V.2. Mesure texturale (méthode BET) :

Tableau 3.10. propriétés texturales des catalyseurs Au/Al-B.

catalyseur	Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Diamètre des pores (nm)	Volume des pores (cm^3/g)	
			V_{total}	$V_{micropore}$
Au/Al-B séché à 100°C	48,063	3,8	0.085	0
Au/Al-B réduit sous H_2 à 100°C	50,70	4,2	0.075	0
Au/Al-B réduit sous H_2 à 300°C	57,51	3.8	0.081	0.005

Les mesures texturales de ces trois échantillons montrent que nos catalyseurs présentent un volume microporeux très faible. Comparées aux surfaces spécifiques des produits de départ (montmorillonite sodique) qui est de l'ordre de $80 \text{ m}^2/\text{g}$, la surface spécifique de nos catalyseurs est faible. Nous remarquons aussi que cette surface augmente légèrement avec la température de réduction. Par contre le volume poreux total reste presque constant avec une valeur relativement importante ($0,085 \text{ cm}^3/\text{g}$) malgré le changement de la température du prétraitement. A partir de ces résultats (volume poreux important, volume microporeux très faible), on conclut que nos matériaux sont des matériaux mésoporeux [13]. Ce qui est confirmé par les valeurs de diamètres des pores (4 nm).

V.3. Réaction teste

V.3.1. Teste avec le support seul

Avant de tester nos catalyseurs dans la réaction d'hydrogénation du crotonaldehyde. La réaction a été faite en présence du support seul figure 3.19.

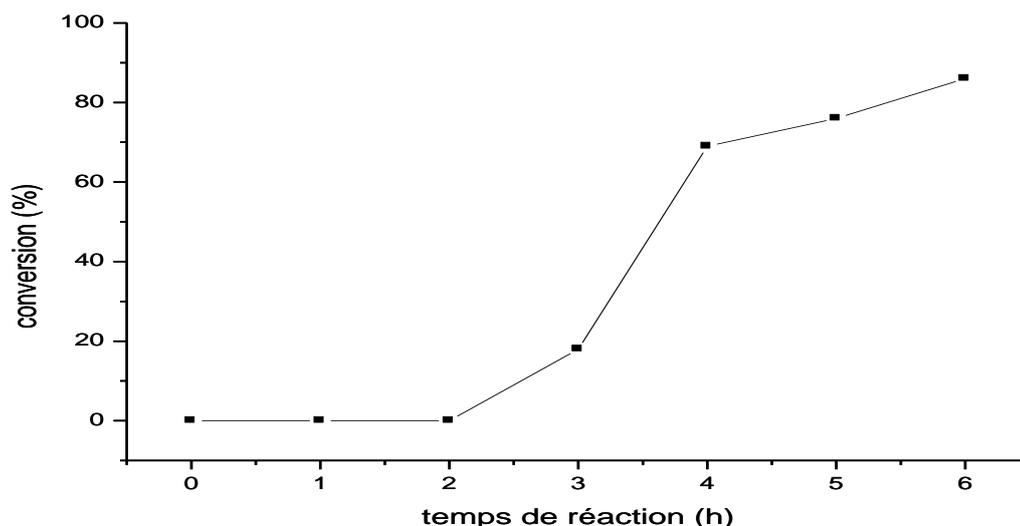


Figure 3.19. évolution de la conversion en crotonaldehyde en fonction du temps de réaction (crotonaldehyde/éthanol= 2ml/78ml, 80°C , 1atm, débit $\text{H}_2=100\text{cc}$) en présence du support seul (400mg).

La figure 3.19 présente l'évolution de la conversion en crotonaldehyde en fonction du temps de réaction en présence du support Al-B seul. On remarque que jusqu'à 2 h de réaction, la conversion est nulle. Mais après ce temps la conversion est augmentée avec le temps. Cette activité du support est probablement due à l'existence des sites acides des piliers d'aluminium intercalés [28]. Le seul produit de la réaction est le butanal.

V.3.2. Etude de la réactivité des catalyseurs

L'hydrogénation sélective du crotonaldehyde en phase liquide est étudiée avec trois catalyseurs Au/Al-B prétraités sous hydrogène, air, et air puis hydrogène à 200°C.

La figure 3.20. Montre que la conversion est augmentée avec le temps. En l'absence de H₂ il n'y a aucune activité en hydrogénation a été détectée, mais après le transfert du H₂ dans le mélange, la conversion est augmentée avec le temps pour les trois catalyseurs.

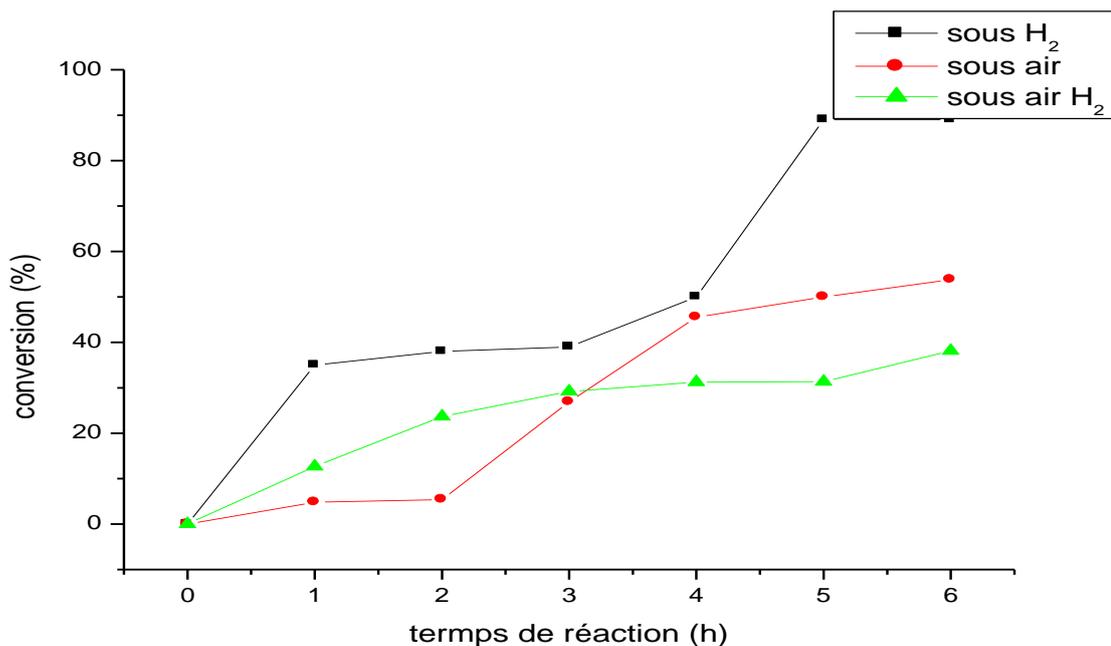


Figure 3.20. Evolution de la conversion du crotonaldehyde en fonction du temps pour les catalyseurs Au/Al-B prétraités à 200°C sous air, hydrogène, et air puis hydrogène (T réaction = 353°C, P= 1 atm, m_{cata}= 400 mg.)

Le catalyseur prétraité sous hydrogène se révèle être plus efficace que les autres catalyseurs prétraités sous air ou air puis hydrogène. Selon Zanella et coll [20] les catalyseurs prétraités sous hydrogène ont une taille moyenne inférieure à celle prétraité sous air, donc on peut dire que la différence dans l'activité de nos catalyseurs est due à la taille des particules.

V.3.3. Etude de la sélectivité des catalyseurs

Les catalyseurs ont donné des sélectivités différentes comme nous pouvons le voir sur les figures 3.21, 3.22, et 3.23 :

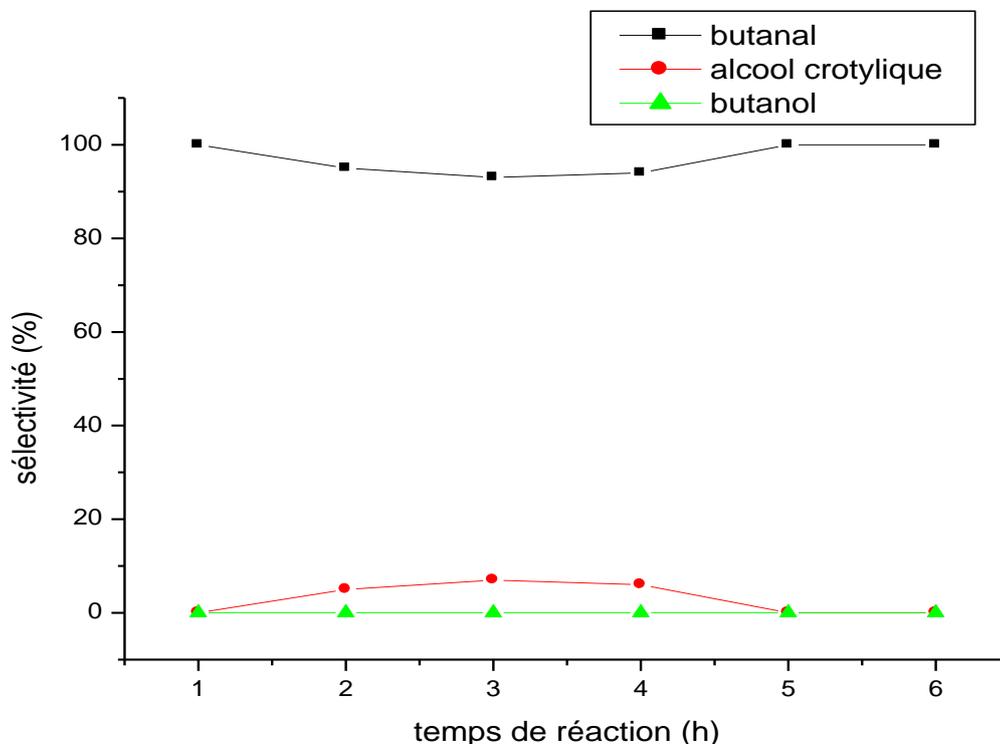


Figure 3.21. la sélectivité en fonction du temps du catalyseur 1% Au/Al-B prétraité sous H₂ à 200°C (Tréaction= 353K, P= 1 atm, m_{cata}= 400 mg)

En comparant les résultats donnés dans les figures 3.21, 3.22, et 3.23.

Nous remarquons que le produit majoritaire pour les trois catalyseurs est le butanal. D'autre part une sélectivité de 5% en alcool insaturé est observée avec le catalyseur prétraité sous H₂ (figure 3.21), et moins de 2% a été observé avec le catalyseur prétraité sous air (figure 2.22), par contre aucun alcool insaturé a été obtenu avec le catalyseur prétraité sous air puis hydrogène (figure 3.23).

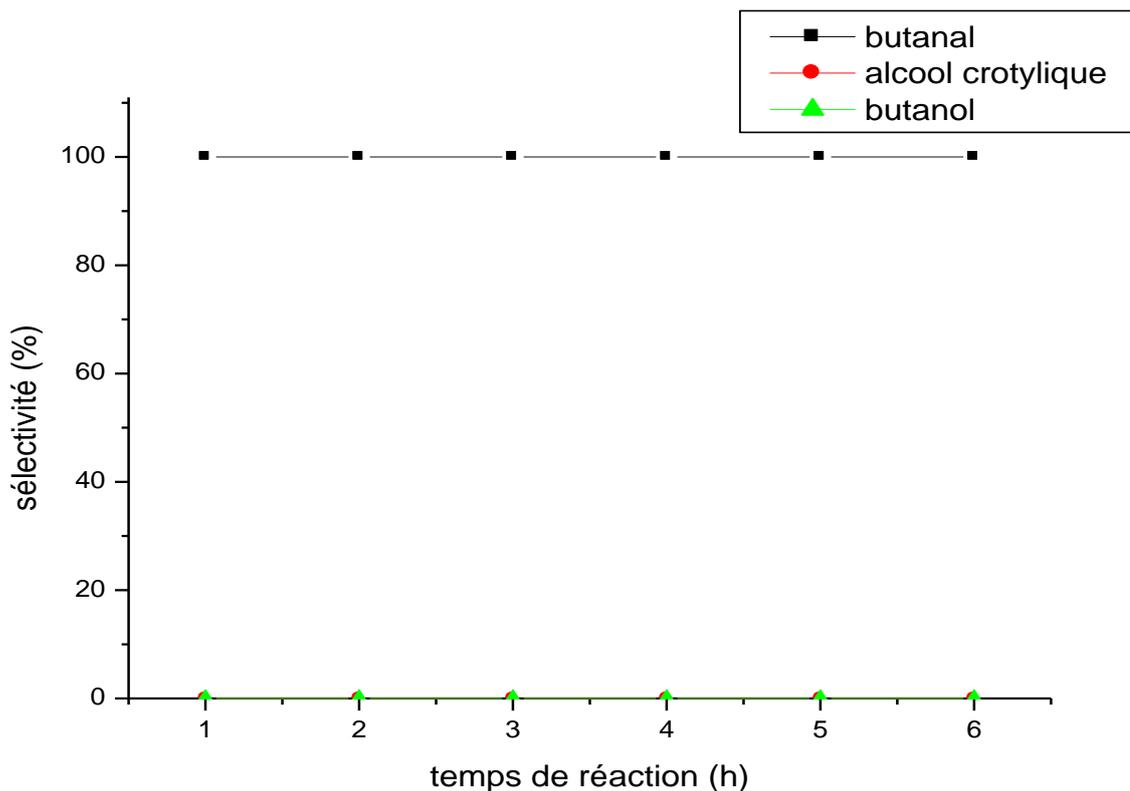


Figure 3.22. La sélectivité en fonction du temps du catalyseur 1% Au/Al-B prétraité sous air puis H₂ à 200°C (T_{réaction}= 353K, P= 1atm, m_{cata}= 400mg)

La raison de cette sélectivité du catalyseur prétraité sous hydrogène en alcool insaturé peut être relié à la faible taille des particules par rapport aux autres catalyseurs. Cette sélectivité est disparue après 5 h de la réaction environ. Elle est due probablement à l'isomérisation de l'alcool crotylique en aldéhyde saturé le butanal [30].

B.Compo, et cool. Ont trouvé dans leurs travaux que la sélectivité en alcool insaturé diminué avec l'augmentation de la taille des particules d'or. Ils ont donné comme explication que la façon la plus possible de l'adsorption du crotonaldehyde sur la surface de la particule d'or est η_4 (figure 3.24 (b)). Il y a autre possibilité comme elle est postulée pour l'adsorption du crotonaldehyde sur la surface de Pt (figure 3.24). [27]

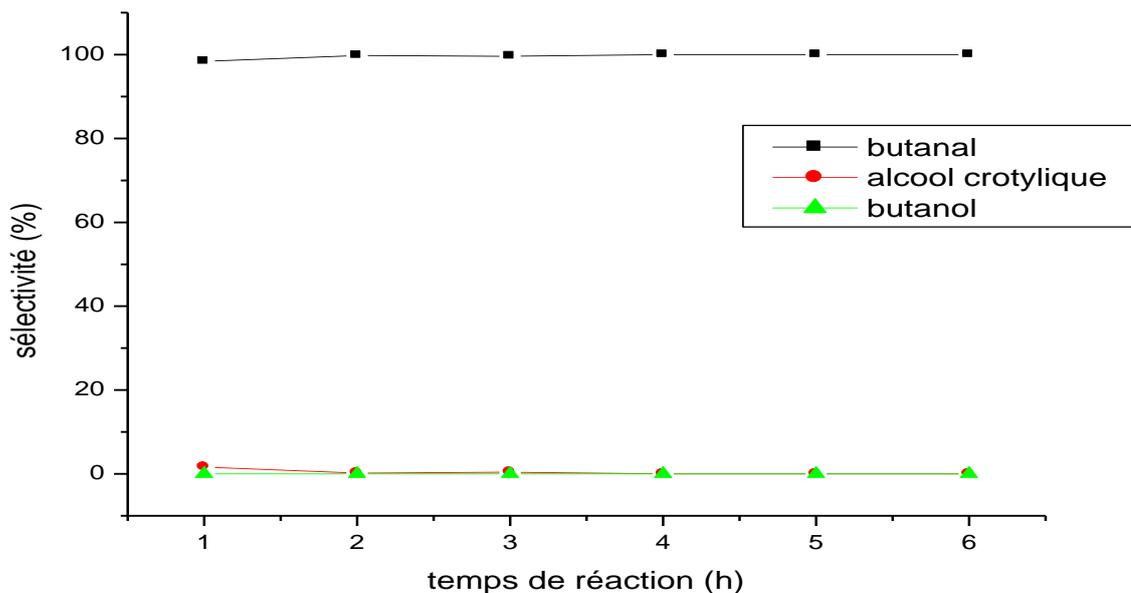


Figure 3.23. la sélectivité en fonction du temps du catalyseur 1% Au/Al-B prétraité sous air à 200°C ($T_{réaction} = 353K$, $P = 1atm$, $m_{cata} = 400mg$).

Mais selon B.Compo, et coll [27] les deux derniers modes d'adsorption du crotonaldehyde, ne vont pas se produire sur la surface de l'or, et que le mode d'adsorption η_4 seul qui est le responsable de la production de butanal ou alcool crotylique, selon la taille des particules.

Pour des particules d'or relativement grandes, l'hydrogénation de la fonction $C=C$ est favorisé par rapport à la fonction $C=O$, due à la faible densité électronique de l'orbital d.

L'augmentation de la densité des électrons de la bande d, si la taille des particules diminuait, favoriser l'interaction entre le métal et la fonction $C=O$, donc ceci augment la sélectivité ver le produit désiré.

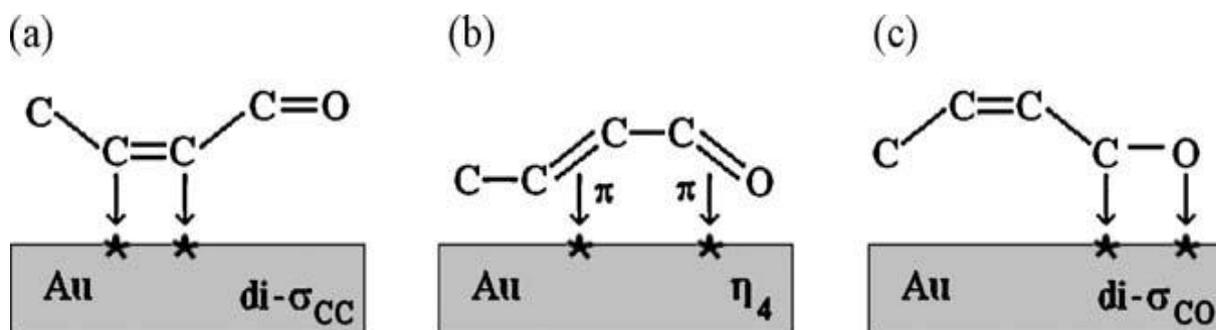


Figure 3.24. Les modes d'adsorptions possibles du crotonaldehyde sur la surface de la particule d'or. [24]

Referens bibliographie du chapitre III

- [1] B. Makhoukhi, thèse doctorat, université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, (2008)
- [2] C. A. Jouenne., "Traité de céramiques et matériaux minéraux", Editions Septima, Paris (1990).
- [3] J. Sei, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, H. Quiquampoix et S. Straunton, *Clays and Clay minerals*, 50(2002)212.
- [4] N. S. Soro, P. Blanchart, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J. M. Jumas, et J. P. Bonnet. *Journal of American Ceramic Society*, 86(2003)129
- [5] Souad. Touati, mémoire magister, université d'Oran, (2005)
- [6] G. Ranga Rao, B. G. Mishra, *Material Chemistry and Physics* 89(2005)110
- [7] D. I. Nistor, N. D. Miron, I. Siminiceanu, *sci.study and Reserch* 3(2006)1582
- [8] S. Caudo, G. Centi, C. Genovese, S. Perathoner, *appl.catalB: Environmental* 70(2007)437
- [9] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys, *Catal.* 232 (2005) 96
- [10] J. G. Caarriazo, L. M. Martinez, J. A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, M. A. Centeno, *Appl. Catal B: Environmental* 72 (2007) 157
- [11] R. Issadi, thèse de doctorat, Alger, (2001)
- [12] L. S. Belaroui, J. M. M. Millet et A. Bengueddach *Catal. Tod.* 89 (2004) 279-286
- [13] Z. Chemat-Djenni, thèse doctorat, université, M'Hamed Bouguerra Boumerdes (2008)
- [14] M. S. Tzou, UMI dissertation information service, (1983).
- [15] V. Belova, H. Mohwald, and G. Dmitry, *phys.chem* 113(2009)6751
- [16] J. L. Margitfalvi, A. Fasi, M. Hegedus, F. Lonyi, S. Gobolos, N. Bogdanchikova, *Catal. Today* 72 (2002) 157.
- [17] C. Li, Y. Shen, R. Hu, P. Li, J. Zhang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 17 (2007) 1107
- [18] S. Ivanova, Thèse Doctorat, Université Louis Pasteur De Strasbourg, 2004
- [19] C. H. Lin, S.-H. Hsu, M.-Y. Lee, and S. D. Lin, *catal* 209 (2002) 62
- [20] R. Zanella, C. Louis, *Catal. Today* 107-108 (2005) 768-777
- [21] S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Cata.* 91(1995)227.
- [22] R. Zanella, S. Giorgio, C. Shin, C. R. Henry, C. Louis, *Catal.* 222 (2004) 357
- [23] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *J. Catal.* 223 (2004) 328.
- [24] M. Haruta, *Cattech* 6 (2002) 103
- [25] A. Zwijnenburg, A. Goossens, W. G. Sloof, M. W. J. Craje', A. M. van der Kraan, L. Jos de Jongh, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Phys. Chem. B* 106 (2002) 9853.

- [26] T. Akita, P. Lu, S. Ichikawa, K. Tanaka, M. Haruta, *Surface . Interface Anal.* 31 (2001) 73.
- [27] B.Campo, G.Santori, C.Petit, M.Volpe, *appl.catalysis A: General* 359(2009) 79
- [28] L.Y.Jin, L.P.Tao, X.J.Liu, G.Q.Xie, M.F.Luo, *Indian, Chem* 49A (2010) 49
- [29] S.Englisch, A.Jentys, J.Lercher, *catal.* 166 (1997)25.
- [30] S.Schimpf , M.Lucas, C.Mohra, U.Rodemerck, A.Brückner, J.Radnik, H.Hofmeister, P.Claus, *Catal.Today* 2592 (2002) 1

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail est consacré à la préparation de catalyseurs monométalliques à base d'or supportés sur une argile : la Bentonite, pure (B), intercalée par l'aluminium (Al-B), ou par le fer (Fe-B). Ces solides notés Au/B, Au/Al-B, et Au/Fe-B ont été préparés par la méthode de déposition-précipitation. L'objectif de ce travail était d'étudier :

-L'influence du support, du pH de prétraitement de la surface du support, la température et la nature de prétraitement sur la taille des particules d'or.

-l'influence de la nature du prétraitement sur l'activité et la sélectivité du 1%Au/Al-B en hydrogénation sélective du crotonaldehyde.

-L'étude par DRX de l'effet du support a montré que les supports qui sont utilisés n'ont pas une grande influence sur la taille des particules d'or. Cependant, la caractérisation par UV-Vis a montré que la taille et la distribution des particules d'or ne sont pas les mêmes sur les trois supports utilisés. Cette étude doit être complétée par TEM.

- L'étude par DR UV-VIS des catalyseurs 1% Au/Al-B qui sont préparés à pH=4 et à pH=6 a montré que les catalyseurs préparés à pH=4 ont des tailles de particules d'or plus grandes que celles préparées à pH=6.

- La caractérisation de nos catalyseurs par DR UV-VIS a aussi montré que :

-le prétraitement sous hydrogène provoque la formation des nanoparticules de taille plus petite que celle prétraitée sous air ou sous air puis Hydrogène.

- la taille des particules d'or augmente avec l'augmentation de la température du prétraitement quelque soit la nature du gaz du prétraitement.

D'autre par les résultats de la réaction teste a permis de conclure que l'activité et la sélectivité de nos catalyseurs dépendent à la taille des particules d'or. Lorsque la taille des particules diminue, l'activité du catalyseur augmente, la sélectivité en alcool insaturé augmente.

Nos résultats tendent à montrer que les catalyseurs prétraités sous flux d'hydrogène sont légèrement plus actifs, et nous avons expliqué cette activité par leur faible taille des particules, en réalité les propriétés catalytiques de nos matériaux ne sont pas seulement fonction de la dispersion des particules d'or mais aussi d'autres paramètres comme : la nature des espèces actives à la surface des catalyseurs, l'interaction du métal actif avec le support ...

Donc, des caractérisations complémentaires pour déterminer la taille des particules (MET), la composition et/ou la nature des espèces à la surface des particules (XPS, XANES ...) seraient

nécessaires pour mieux corrélérer l'activité catalytique à la structure des catalyseurs (en relation avec la nature des prétraitements).

ملخص

هذا العمل كرس لتحضير محفزات من الذهب محمولة على الطين : البنتونيت المنقى (B) مقحم بأعمدة من الألمنيوم (IA-B)، أو بأعمدة من الحديد (eF-B) و ذلك من أجل دراسة:

تأثير الحامل، درجة حموضة تحضير سطح الحامل، درجة حرارة المعالجة، و طبيعة المعالجة على حجم جزيء الذهب .
- تأثير طبيعة المعالجة الحرارية على نشاط و انتقائية المحفز 1% Au/Al-B في معادلة الهدرجة الانتقائية لمركب الكرتون الديهيد

هذه المحفزات قد حضرت بطريقة الإسقاط و الترسيب ثم درست خصائصها أساسا بواسطة الأشعة السينية XRD، الأشعة مرئية- فوق البنفسجية SIV-VU، و حساب سطوحها الخاصة بواسطة BET.

نتائج دراسة خصائص المحفزات و أساسا نتائج VIS-VU اظهرت بان حجم و توزيع جزيئات الذهب ليس نفسه على الحوامل المستعملة B، Fe-IA، B.

و في المقابل حجم جزيئات الذهب ازداد مع زيادة درجة حرارة المعالجة و تناقص مع زيادة حموضة المعالجة لسطح الحامل. الإرجاع (تحت تيار من الهيدروجين) كان سببا في تكوين جزيئات ذهب بإحجام صغيرة بالمقارنة مع المحفزات المعالجة تحت تيار من الهواء أو الهواء ثم الهيدروجين ولذلك أبدت نشاطا تفاعليا و انتقائية في إنتاج الكحول غير المشبع مهمين.
الكلمات المفتاح: الذهب النانوية، البنتونيت، الإسقاط و الترسيب، إقحام، بلازمون الذهب، كروتونالدهيد.

Abstract

This work is devoted to the preparation of monometallic catalysts containing gold supported on clay: Bentonite, purified (B), pillared by aluminum (Al-B), or iron (Fe-B) to study

-The influence of the support, the pH of pretreatment of the support surface, the temperature and the treatment nature, on the size of gold particles.

-The influence of the pretreatment nature on the activity and selectivity of the catalyst 1% Au /Al-B in selective hydrogenation of crotonaldehyde.

These solids were prepared by deposition-precipitation method and characterized mainly by DRX, UV-Vis spectroscopy; and the measurement of BET surface area.

The results of the characterizations, especially those from UV-VIS showed that the size and distribution of gold particles are not the same on the supports B, Al-B; and Fe-B. However, the sizes of gold particles were increased with increasing temperature of heat treatment and decreased with increasing pH of the support pretreatment.

The reduction (by hydrogen) causes the formation of nanoparticles with smaller sizes than those treated in air or under air and hydrogen, therefore they showed more important catalytic activity and selectivity in unsaturated alcohol.

Keywords: gold nanoparticles, Bentonite, deposition-precipitation, intercalation, gold plasmon, crotonaldehyde.

Résumé

Ce travail est consacré à la préparation de catalyseurs monométalliques à base d'or supportés sur une argile : la Bentonite, purifiée (B), intercalée par l'aluminium (Al-B), ou par le fer (Fe-B) dans le but d'étudier :

- L'influence du support, du pH de prétraitement de la surface du support, de la température et de la nature du traitement, sur la taille des particules d'or.

- l'influence de la nature du prétraitement sur l'activité et la sélectivité du catalyseur 1%Au/Al-B en hydrogénation sélective du crotonaldehyde.

Ces solides ont été préparés par la méthode dépôt- précipitation puis caractérisés principalement par DRX, UV-VIS et mesure de la surface spécifique BET.

Les résultats des caractérisations et notamment ceux de l'UV-VIS ont montré que la taille et la distribution des particules d'or ne sont pas les mêmes sur les supports B, Al-B et Fe-B. Cependant, les tailles des particules d'or sont augmentées avec l'augmentation de la température du traitement thermique et diminuées avec l'augmentation du pH du prétraitement du support.

La réduction (sous hydrogène) provoque la formation de nanoparticules de tailles plus petites que celles traitées sous air ou sous air puis Hydrogène, et par conséquent une activité catalytique et une sélectivité en alcool insaturé plus importantes.

Mots clés : nanoparticules d'or, Bentonite, dépôt-précipitation, intercalation, plasmon or, crotonaldéhyde.