

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

Faculté des Sciences

Département de Chimie



THÈSE

Pour l'obtention du grade de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : *Catalyse et chimie fine*

Présentée Par :

HAKKOUM Abdelkader

*Etude de l'effet de support sur l'activité
Catalytique de nanoparticules d'Or*

Soutenu le 18/06/2022 devant le jury composé de :

Président	Dr. Chaouki SELLES	<i>Professeur, UABB Tlemcen</i>
Rapporteur	Dr. Redouane BACHIR	<i>Professeur, UABB Tlemcen</i>
Examineurs	Dr. Sumeya BEDRANE	<i>Professeur, UABB Tlemcen</i>
	Dr. Driss LAHCENE	<i>Maitre de conférences A, U. Béchar</i>
	Dr. Zohra BAILICHE	<i>Maitre de conférences A, U. Ain Temouchent</i>

Dédicaces

Je dédie ce travail de Doctorat à :

-Mes parents Bachir et Mariam;

-Ma femme Halima et mes enfants imane et Mohamad Elbachir;

-Toute ma famille.

-Tous mes Enseignants

Remerciements

Ce travail a été réalisé au niveau du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen dirigé par Monsieur **CHOUKCHOU-BRAHAM Nourddine**, professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

Mes premiers remerciements s'adressent à mon encadreur, Monsieur **BACHIR Redouane**, professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid 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 cette thèse.

Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **SELLES Chawki**, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de ce jury.

Je remercie également Madame **BEDRANE Sumeya**, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de juger ce travail, qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Monsieur **LAHSENE Driss** Maître de conférences à l'Université de Béchar pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de juger ce travail.

Je tiens à remercier très sincèrement Madame **BAILICHE Zohra** Maître de conférences à l'Université de Ain Témouchent pour avoir accepté de participer à ce jury.

Mes remerciements à tous mes amis du laboratoire (LCSCO) : surtout M^{ed} **BENABDELLAH**, Nawel **AMEUR**, Fatima **MOKRI**, Soumia **OUMILOUD** et également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Liste des figures

Figure I.1 : Un diagramme d'énergie potentielle montrant une réaction non catalysée et catalysée de A et B pour donner P.....	7
Figure I.2 : Schéma simplifié de la catalyse homogène.....	8
Figure I.3 : Schéma simplifié de la catalyse hétérogène.....	8
Figure I.4 : Schéma simplifiée de la catalyse enzymatique.....	8
Figure I.5 : Schéma représente le processus de formation de l'argile.....	11
Figure I.6 : Schématisation d'un feuillet, couche, et d'un plan d'atomes.....	12
Figure I.7 : Brucite : $Mg(OH)_2$ et Gibbsite: $Al(OH)_3$	13
Figure I.8 : Structure de la montmorillonite.....	15
Figure I.9 : Protocole général de pontage	18
Figure I.10 : Structure du polycation $[(AlO_4)Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$	19
Figure I.11 : Représentation de l'effet de l'activation par acide.....	22
Figure I.12 : Production d'Or/an dans le monde de 1900 à 2020.....	25
Figure I.13 : La carte de développement historique des catalyseurs à base d'or dans cinq dernières décennies.....	27
Figure I.14 : Nombre de publications sur le thème «Catalyseurs d'or» pour la période allant de 1985 à mars 2019, selon la base de données Web of Science.....	27
Figure I.15 : Corrélation de l'activité de l'hydrochlorination de l'éthyne avec le potentiel d'électrode standard.....	28
Figure I.16 : Taux de désactivation des catalyseurs Au/C pour l'hydrochloruration de l'éthyne en fonction de la température ($5 \cdot 10^{-5}$ mol% Au/C, C_2H_2 : HCl = 1:1,2).....	29
Figure I.17 : Spectres de Mössbauer ^{197}Au de: (a) 2% $H AuCl_4/C$ (b) le même catalyseur après désactivation à $180^\circ C$ pendant 6 h (C_2H_2 : HCl = 1: 1.1), (c) un échantillon du même type après réactivation par ébullition dans l'eau et (d) $H AuCl_4 \cdot xH_2O$ cristallin.....	30
Figure I.18 : Mécanisme proposé par Bond-Thompson pour l'oxydation du CO.....	31
Figure I.19 : Effets de la taille des particules sur l'activité de l'Au supporté sur l'oxyde de titane pour l'oxydation du CO.....	32
Figure I.20 : Profils de réaction pour l'oxydation du CO sur les particules d' Au_{10}	32
Figure I.21 : Représentation schématique des voies d'oxydation du CO sur Au/ TiO_2	33
Figure I.22 : a) Conversion du CO en CO_2 par Au/MgO en fonction de la température de recuit du support MgO avant le dépôt de l'Au.....	34
Figure I.23 : Corrélation de l'activité catalytique avec le pourcentage et concentration en surface d'or cationique et zéro valent.....	34
Figure I.24 : Illustration schématique de la préparation d'un catalyseur à base d'or par dépôt-précipitation.....	36
Figure I.25 : Illustration schématique de la préparation d'un catalyseur à base d'or par co-précipitation.....	37
Figure I.26 : Illustration schématique de la préparation d'un catalyseur à base d'or par imprégnation.....	38
Figure I.27 : Illustration schématique de la préparation d'un catalyseur à base d'or par réduction-dépôt.....	38
Figure I.28 : Facteurs influençant l'activité catalytique des catalyseurs à base d'or.....	40
Figure I.29 : Relation entre la taille des AuNP avec leur surface (a) et l'activité catalytique (b).....	40
Figure I.30 : Évolution de l'activité catalytique de Au/ TiO_2 en fonction de la taille de Au dans la réaction d'oxydation de CO à $0^\circ C$	41
Figure I.31 : Mécanisme catalytique proposé pour la conversion du 4-phényl-1-butène	

en 4-phényl-2-butène dans une solution de toluène à l'aide d'un catalyseur Ph_3PAuOTf	46
Figure I.32 : Images de TEM obtenues pour la Bentonite (a), Pt /B1 (b) et Pt / B2 (c, d).....	51
Figure I.33 : Image du MET pour (a) nanoparticules d'or formés (b) Na^+ -Montmorillonite (c) nanohybride Au-Montmorillonite.....	52
Figure I. 34 : Illustration schématique du mécanisme proposé pour les successives formations d'hydrosol de Pd et de Pd-argile organique dans un système micellaire.....	54
Figure I.35 : (A) Image TEM et histogrammes de taille des particules avec un ajustement de courbe gaussienne (encart) de nanoparticules Ru^0 sur H^+ -Montmorillonite. (B) Image HRTEM et motif SAED correspondant (encart) de Ru^0 -nanoparticules sur H^+ -Montmorillonite.....	55
Figure I.36 : Images TEM (a) de Na^+ -montmorillonite; (b) nanoparticules d' Au; (c, d) Na^+ -montmorillonite chargée avec 4,2% en poids de solution colloïdale d' Au; et (e, f) Na^+ -montmorillonite chargée avec 8,2% en poids de solution colloïdale d' Au.....	57
Figure I.37 : Schéma d'intercalation ultrasonique de nanoparticules d'or dans la matrice argileuse en présence de tensioactifs.....	57
Figure I.38 : image de MET pour Au/Al-Bentonite	57
Figure I.39 : Les produits possibles de l'oxydation du propène.....	61
Figure I.40 : Représentation schématique de la dispersion de Ti dans la matrice de silice titanosilicates et dispersion d' Au et mécanisme probable d'époxydation de propène.....	62
Figure I.41 : Mécanisme de réaction proposé pour l'oxydation directe du propylène sur Au/ $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	63
Figure I.42 : Les produits possibles de l'oxydation de 1-octène.....	64
Figure 1.43 : Voie possible qui explique les produits observés de l'oxydation du 1-octène...65	65
Figure 1.44 : Voies possibles qui représentent les produits observés de l'oxydation du 1-hexène.....	66
Figure I.45 : Les produits possibles de l'oxydation du cyclohexène. Époxyde de Cyclohexane (A), 2-cyclohexène-1-ol (B), 2-cyclohexène-1-one (C) et cyclohexane-1,2-diol (D).....	67
Figure I.46 : Mécanisme de séquence de chaîne radicale du 2-cyclohexène-1-hydroperoxyde pour former d'autres produits.....	69
Figure I.47 : La sélectivité des produits individuels et la conversion totale en fonction du temps pour la réaction d'oxydation de cyclohexène par H_2O_2 aqueux sur 1% Au/ SiO_2 à 80°C	71
Figure I.48 : Mécanisme de réaction proposé pour l'oxydation du cyclohexène par H_2O_2 sur 1% Au / SiO_2	71
Figure I.49 : Oxydation du cyclohexène catalysée par (A) Au_9/SiO_2 avec des teneurs en Or de 0.5, 0.1 et 0.02% en poids et (B) $0.1\text{Au}_{101}/\text{SiO}_2$ et $0.1\text{Au}_9/\text{SiO}_2$	72
Figure I.50 : (A-D) micrographies MET de $0.5\text{Au}_9/\text{SiO}_2$ (A) et $0.5\text{Au}_9/\text{SiO}_2$ tels que fabriqués, échantillonnés à partir de la réaction après 0.5 (B), 1 (C) et 16 h (D). (E-G) DR Spectres UV-vis de $0.5\text{Au}_9/\text{SiO}_2$ (E), $0.1\text{Au}_9/\text{SiO}_2$ (F) et $0.02\text{Au}_9/\text{SiO}_2$ (G) échantillonnés aux temps de réaction.....	72
Figure I.51 : Mécanisme proposé pour l'oxydation du cyclohexène sur Au/ WO_3	73
Figure I.52 : Mécanisme propose pour l'oxydation du cyclohexène par TBHP.....	75
Figure I.53 : Mécanisme proposé pour l'oxydation du cyclooctène sur 1% Au/graphite comme catalyseur en présence de TBHP.....	76
Figure I.54 : Les produits possibles de l'oxydation du styrène. Epoxyde de styrène (A), acétophénone (B) et benzaldéhyde (C).....	77
Figure I.55 : Résumé des différentes voies possibles pour la production d' AA.....	79
Figure I.56 : Mécanisme proposé pour la formation des différents produits de réaction de l'oxydation du cyclohexène.....	80

Figure I.57 : Mécanisme proposé pour la formation des différents produits de la réaction catalysée de l'oxydation du cyclohexène par H_2O_2	81
Figure I.58 : Mécanisme de réaction d'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone par H_2O_2 sur des nanoparticules d'Or supportées proposé par Carabineiro et al.....	81
Figure II.1 : Schéma de préparation des catalyseurs à base d'or par DPU.....	96
Figure II.2 : Représentation d'un colloïde.....	97
Figure II.3 : Appareil Quantachrom NOVA 1000 ^e	101
Figure II.4 : Loi de diffraction de Bragg.....	101
Figure II.5 : Schéma du tube à rayons X, du détecteur de rayons X et de l'échantillon.....	102
Figure II.6 : Schéma de principe de Spectromètre d'absorption atomique.....	103
Figure II.7 : Courbes d'étalonnages de AAF pour le l'Or et Fer.....	104
Figure II.8 B : Schéma présentant les deux composantes de réflexion : spéculaire (Rs) et diffuse (Rd).....	105
Figure II.9 : Appareil de l'Ultraviolet-visible Perkin-Elmer Lambda 800 avec le système utilisant la réflexion diffuse.....	106
Figure II.10 : Cycle de préparation des échantillons pour les mesures Infrarouges.....	108
Figure II.11 : Image du spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	109
Figure II.12 : Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage.....	110
Figure II.13 : Schéma d'un microscope électronique en transmission.....	111
Figure II.14 : Produits obtenus par l'oxydation du cyclohexène.....	112
Figure II.15 : Schéma du Montage de la réaction.....	113
Figure II.16 : Schéma la réaction d'oxydation du cyclohexène.....	113
Figure II.17 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse.....	115
Figure II.18 : Image de la chromatographe en phase gazeuse utilisée.....	115
Figure II.19 : les Courbes d'étalonnages pour la CPG.....	118
Figure III.1 : Spectre de diffraction des rayons X des phases de la Bentonite brute.....	124
Figure III.2 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour B et Na-B.....	126
Figure III.3 : Diffractogramme de la Bentonite avant(a) et après(b) la purification.....	127
Figure III.4 : Spectre IRTF de la Bentonite sodique.....	128
Figure III.5 : Spectres DR UV-VIS de (A) : Bentonite naturelle, (B) : Bentonite purifiée...	130
Figure III.6 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour Na-B et 1% Au/Na-B...	131
Figure III.7 : Diffractogramme DRX de Na-B et 1% Au/Na-B.....	132
Figure III.8 : Spectre IRTF de la Bentonite sodique avant et après l'ajout de l'Or.....	133
Figure III.9 : Spectres DR UV-VIS de Bentonite sodée avant et après l'ajout de l'Or.....	133
Figure III.10 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour 1% Au/Na-B séché, calciné sous air à 200°C et réduit sous hydrogène à 200°C.	135
Figure III.11 : DRX de 1% Au/Na-B (NaOH) séché et calciné à 200°C.....	136
Figure III.12 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour 1% Au/Na-B préparé Par DPU.....	137
Figure III.13 : DRX de 1% Au/Na-B préparé avec le NaOH et l'urée comme agent précipitant.	138
Figure III.14 : DRX de Na-B, Au/Na-B à pH=4 et pH=6.....	140
Figure III.15 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour les matériaux Na-B, Al-B, Fe-B et H-B.....	142
Figure III.16 : DRX de matériaux Na-B, H-B, Al-B, et Fe-B.....	144
Figure III.17.A : Spectre FTIR des matériaux Na-B, Al-B, Fe-B et H-B.....	145
Figure III.17.B : Zoom de spectre FTIR des matériaux Na-B, Al-B, Fe-B et H-B de la zone spectrale $1300-550\text{cm}^{-1}$	145
Figure III.18 : Spectres DR UV-VIS de Na-B, Al-B, Fe-B et H-B.....	146

Figure III.19 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour Au/Na-B, Au/Al-B, Au/Fe-B et Au/H-B.....	148
Figure III.20 : DiffractogrammesDRX de Au/Na-B, Au/Al-B, Au/Fe-B et Au/H-B.....	149
Figure III.21 : images du MEB pour 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B.....	150
Figure III.22 : Images du MET pour 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B et 1% Au/Fe-B.....	152
Figure III.23 : Spectre FTIRpour 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B...	153
Figure III.24 : Spectres DR UV-VIS pour 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B.....	154
Figure III.25 : Bandes dans le spectre FTIR des matériaux acides contenant de la pyridine adsorbée dans la région de 1420–1650 cm ⁻¹ . Pyridine adsorbée sur les sites B : Brønsted; L : sites de Lewis; H : lié à l'hydrogène et P : pyridine physisorbée.....	155
Figure III.26 : Spectres DRIFT de la pyridine adsorbée sur les catalyseurs 1% Au/Al-B, 1% Au/Na-B et 1% Au/H-B	156
Figure III.27 : Spectres DRIFT de pyridine adsorbée sur le catalyseur 1% Au/Al-B désorbé entre à 150, 200, 300, 350 et 380°C.....	157
Figure III.28 : Spectres DRIFT de la pyridine adsorbées sur le catalyseur 1% Au/Na-B désorbé à 150, 200, 250, 300 et 380°C	158
Figure III.29 : Spectres DRIFT de la pyridine adsorbée sur le catalyseur 1% Au/H-B désorbé à 150,230, 300 et 370°C	158
Schéma IV.1 : Schéma général pour l'oxydation du cyclohexène en acide adipique.....	165
Figure IV.1 : spectre FTIR standard de l'acide adipique (AA).....	167
Schéma IV.2 : Schéma de la réaction d'oxydation de cyclohexène par Au/Bentonite utilisant H ₂ O ₂ comme oxydant.....	168
Figure IV.2 : Evolution de la conversion du cyclohexène en fonction de la masse du catalyseur 1% Au/Na-B dans la réaction d'oxydation du cyclohexène avec H ₂ O ₂	169
Figure IV.3 : Evolution de la conversion du cyclohexène en fonction du temps de réaction d'oxydation du cyclohexène avec H ₂ O ₂ en présence du catalyseur Au/H-B.....	178
Figure IV.4 : Evolution des sélectivités des différents produits au cours du temps de réaction d'oxydation du cyclohexène avec H ₂ O ₂ en présence du catalyseur1% Au/H-B.....	179
Figure IV.5 : Mécanisme probable pour l'oxydation du cyclohexène par H ₂ O ₂ avec 1% Au/H-B.....	180
Figure IV.6 : Mécanisme de réaction d'oxydation du cyclohexène par H ₂ O ₂ sur des nanoparticules d'au supportées proposé par Carabineiro et al.....	181

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Quelques étapes importantes dans la catalyse hétérogène	6
Tableau I.2 : Comparaison entre catalyseur hétérogène et homogène.....	9
Tableau I.3 : Processus importants basés sur des catalyseurs hétérogènes.....	9
Tableau I.4 : Propriétés physiques du groupe 11 dans le tableau périodique.....	26
Tableau I.5 : Procédés d'oxydation communs et leurs catalyseurs.....	60
Tableau I.6 : Influence des méthodes de préparation sur l'oxydation des cyclooctènes.....	76
Tableau II.1 : Caractéristiques des solutions pontantes préparées.....	94
Tableau II.2 : Temps de rétention des produits purs dans les conditions d'analyse.....	117
Tableau III. 1 : Analyse chimique de la Bentonite naturelle et purifiée (% en poids).....	123
Tableau III.2 : Angles de diffraction et distances inter réticulaires des phases argileuses et des impuretés de la Bentonite brute.....	125
Tableau III. 3 : Capacité d'échange cationique.....	125
Tableau III.4 : Propriétés texturales des Bentonite avant et après traitements.....	127
Tableau III.5 : Les fréquences de vibrations IR des liaisons de la Bentonite brute.....	128
Tableau III.6 : Analyse chimique de support Na-B et catalyseurs 1% Au/Na-B par SAA...	130
Tableau III.7 : Propriétés texturales de Na-B et 1% Au/Na-B préparés avec NaOH.....	131
Tableau III.8 : Conditions de prétraitement des catalyseurs à 200°C.	134
Tableau III.9 : Propriétés texturales de Na-B et 1% Au/Na-B préparés avec NaOH.....	135
Tableau III.10 : Propriétés structurales de 1% Au/Na-B séché et calciné à 200°C.....	136
Tableau III.11 : Analyse chimique des catalyseur 1% Au/Na-B préparé avec l'urée et NaOH comme agent précipitant.....	137
Tableau III.12 : Propriétés texturales des 1% Au/Na-B préparés avec NaOH et Urée comme agents précipitant.....	137
Tableau III.13 : Propriétés structurales de 1% Au/Na-B préparé avec le NaOH et l'urée comme agent précipitant.....	139
Tableau III.14 : Analyse chimique de 1% Au/Na-B préparé à pH= 4 et 6.....	139
Tableau III.15 : Propriétés structurales des 1% Au/Na-B préparé à pH= 4 et 6.	140
Tableau III.16 : Analyse chimique des matériaux Na-B, Al-B, Fe-B et H-B par SAA.....	141
Tableau III.17 : Propriétés texturales des Na-B, Al-B, Fe-B et H-B.....	142
Tableau III.18 : Analyse chimique des catalyseurs 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B par SAA.....	147
Tableau III.19 : Propriétés texturales de Au/Na-B, Au/Al-B, Au/Fe-B et Au/H-B préparés avec NaOH.....	148
Tableau III.20 : Propriétés structurales de 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B.....	150
Tableau III.21 : Quantification des sites acides de Brönsted (B) et Lewis (L) en ($\mu\text{mol/g}$)	157
Tableau III.22 : Effet de la température de désorption de la pyridine sur la quantité des sites acides de Brönsted (B) et Lewis (L) en ($\mu\text{mol/g}$).....	159
Tableau IV.1 : Conversion et sélectivité en réaction d'oxydation du cyclohexène avec H_2O_2 en l'absence d'un catalyseur et en présence du Na-B seul.....	169
Tableau IV.2 : Influence de la masse du catalyseur sur l'activité et la sélectivité du catalyseur 1% Au/Na-B en réaction d'oxydation du cyclohexène avec H_2O_2	170
Tableau IV.3 : Influence de la température de la réaction sur l'activité et la sélectivité du catalyseur 1% Au/Na-B en réaction d'oxydation du cyclohexène avec H_2O_2	170
Tableau IV.4 : Influence du rapport molaire $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_6$ sur l'activité et la sélectivité	

du catalyseur 1% Au/Na-B en réaction d'oxydation du cyclohexene avec H ₂ O ₂	171
Tableau IV.5 : Influence du mode de traitement sur l'activité et la sélectivité du catalyseur 1% Au/Na-B en réaction d'oxydation du cyclohexène avec H ₂ O ₂	172
Tableau IV. 6 : Influence du mode d'introduction de Au sur l'activité et la sélectivité du catalyseur 1% Au/Na-B en réaction d'oxydation du cyclohexène avec H ₂ O ₂	173
Tableau IV.7 : Influence du pH de dépôt de Au sur l'activité et la sélectivité du catalyseur 1% Au/Na-B en réaction d'oxydation du cyclohexene avec H ₂ O ₂	174
Tableau IV.8 : Influence de la modification du support par acidification et introduction de Al et Fe sur l'activité et la sélectivité du catalyseur de la bentonite Na-B en réaction d'oxydation du cyclohexene avec H ₂ O ₂ . Na-B, Al-B, Fe-B et H-B.....	175
Tableau IV.9 : Activités et sélectivités des catalyseurs 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B en réaction d'oxydation du cyclohexene avec H ₂ O ₂	176
Tableau IV.10 : Etude cinétique de la réaction d'oxydation du cyclohexène avec H ₂ O ₂ avec le catalyseur 1% Au/H-B.....	177

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I. La Chimie verte.....	5
II. La catalyse.....	6
II.1. Les différents types des catalyseurs.....	7
a. Les catalyseurs homogènes	7
b. Les catalyseurs hétérogènes	8
c. Les enzymes (Bio-Catalyseurs).....	8
d. Catalyseur acido-basique.....	10
e. Catalyseurs d'oxydo-réduction.....	10
f. Catalyseurs nucléophile.....	10
g. Catalyse par transfert de phase.....	10
III. les argiles	11
III.1. Définitions.....	11
III.2. Origine.....	11
III.3. Minéralogie et cristalochimie.....	12
III.4. Classification	14
III.5. La Bentonite... ..	14
III.5.1. Définition... ..	14
III.5.2. Structure de la montmorillonite	15
III.5.3. Propriétés de la Montmorillonite... ..	16
a. capacité d'échange cationique (CEC).....	16
b. Capacité de gonflement.....	16
c. Collidalité	17
d. Acidité des argiles	17
III.6. Modification de l'argile	18
III.6.1. Les argiles pontées	18
III.6.1.1. Généralité	18
III.6.1.2. L'acidité des argiles pontées	21
III.6.2. Argiles activée par acide... ..	22
III.6.3. L'origine de l'activité catalytique des argiles	24
IV. L'Or... ..	25
IV.1. Introduction	25
IV.2. Catalyse par l'Or.....	26
IV.2.1. Perspective historique	26
IV.2.2. Des percées pionnières	28
a. Hydrochloration de l'acétylène sur des catalyseurs Au/C	28
b. Oxydation du CO à basse température sur des catalyseurs d'Au	30
VI.3. Méthode de préparation des catalyseurs à base d'or supportés les plus utilisées... ..	35
a. Méthode de dépôt-précipitation.....	35
b. Méthode de co-précipitation... ..	36
c. Méthode d'imprégnation.....	37
d. Méthode de réduction-déposition... ..	38
IV.4. Stabilité des catalyseurs à base d'Or... ..	39

IV.5. Facteurs influant sur l'activité catalytique des catalyseurs à base d'or	39
a. Effet de la taille et de la forme des particules d'or	40
b. Effet de la méthode de préparation de l'Or	42
c. Effet de la nature de support	43
d. Effet de l'interaction Au-Support	44
e. Effet de l'état d'oxydation de l'or	46
V. Incorporation de nanoparticules métalliques dans des couches ou des nanopores de minéraux argileux	48
V.1. Méthode de réduction par l'hydrogène... ..	49
V.2. Méthode de réduction par polyols.....	49
V.3. Méthode de réduction par borohydrures... ..	50
V.4. Réduction par l'hydrazine.....	53
V.5. Méthode d'imprégnation... ..	54
V.6. Intercalation ultrasonique... ..	55
V.7. Autres méthodes	57
VI. Catalyse d'oxydation... ..	59
VI.1. Oxydation sélective des alcènes par l'Or	61
VI.1.1. Oxydation des α - alkenes	61
VI.1.2. Oxydation des cycloalcènes	67
Références de chapitre I.....	82

Chapitre II : Partie expérimentale

I. Préparation des catalyseurs	93
I.1.Préparation des supports... ..	93
I.1.1.Préparation de la Bentonite	93
a. Source	93
b. Concassage, Séchage et broyage	93
c. Purification de la Bentonite... ..	93
d. Préparation de la Bentonite pontée... ..	94
e. Préparation de la Bentonite activée... ..	95
I.2. Préparation des catalyseurs Au/support	95
I.3. Techniques de caractérisations... ..	96
I.3.1.Caractérisation physicochimique de la Bentonite utilisée	96
a. Mesure de la colloïdalité.....	96
b. L'acidité.....	97
c. Humidité	98
d. Analyse texturale.....	98
e. Diffraction de poudre aux rayons X (XRD)	101
f. Absorption atomique (A.A)	102
g. Spectroscopie UV-Visible de Solide	104
h. Spectrométrie infrarouge.....	105
i. La Microscopie Electronique à Balaage	106
j. La Microscope Electronique en Transmission.....	109
k. Caractérisation des catalyseurs par la réaction test.....	110
Références de chapitre II.....	121

Chapitre III : Résultats des caractérisations

I. Propriétés de la Bentonite brute et purifiée.....	122
I.1. Analyse chimique.....	122
I.2. Analyses minéralogiques.....	123
I.3. Capacité d'échange Cationique.....	124
I.4. Analyse textural	125
I.5. Analyse structurale.....	126
I.5.1. Caractérisation par Diffraction des rayons-X (DRX).....	126
I.5.2. Caractérisation spectroscopique.....	127
II. Caractérisation du catalyseur 1%Au/Na-B.....	129
II.1. Analyse élémentaire.....	129
II.2. Analyse textural	130
II.3. Analyse structurale.....	131
II.3.1. Caractérisation par Diffraction des rayons-X (DRX).....	131
II.3.1. Caractérisation spectroscopique.....	131
III. Etude de l'influence du mode de préparation du catalyseur.....	133
III.1. Effet de la nature du prétraitement : réduction ou calcination.....	133
III.1.2. Analyse textural.....	135
III.1.3. Analyse structurale.....	135
III.1.3.1. Diffraction des rayons-X.....	135
III.2. Effet de l'agent précipitant.....	135
III.2.1. Analyse élémentaire..... ;	135
III.2.2. Analyse texturale..... ;	136
III.2.3. Analyse structurale	137
III.2.3. 1. Caractérisation par DRX	137
III.3. Influence du pH de préparation;	138
III.3.1. Analyse élémentaire.....	138
III.3.2. Analyse structurale	139
III.3.2. 1. Caractérisation par DRX	139
IV. Modification de support.....	140
IV.1. Analyse élémentaire.....	140
IV.2. Analyse texturale.....	140
IV.3. Analyse structurale	142
IV.3.1. Caractérisation par DRX	142
IV.3.2. Caractérisations spectroscopiques.....	143
V. Caractérisation des catalyseurs Au/Bentonite modifiée.....	146
V.1. Analyse élémentaire	146
V.2. Analyse texturale.....	146
V.3. Analyse structurale.....	147
V.3.1. Diffraction des rayons-X.....	147
V.3.2. Microscopie électronique à balayage MEB.....	149
V.3.3. Microscopie électronique à transmission (MET)	150
V.3. 4. Caractérisations spectroscopiques.....	151
V.5. Analyse de l'acidité par adsorption de la pyridine	153
Conclusion	158
Références de chapitre III.....	160

Chapitre IV : Evaluation des performances de catalyseurs

Introduction	163
I. Etudes préliminaires	164
I.1. Optimisation de la méthode de séparation.....	164
I.2. Optimisation des conditions opératoires de la réaction.....	166
I.2. 1 Tests à blanc.....	166
I.2.2. Influence de la masse du catalyseur.....	167
I.2.3. Influence de la température de la réaction.....	168
I.2.4. Influence du rapport molaire initial des réactifs H_2O_2 /cyclohexène (H_2O_2/C_6).....	169
I.2.4. Conclusion	169
II. Etude de l'influence du mode de préparation du catalyseur	170
II.1. Influence du mode de traitement thermique.....	170
II.2. Influence du mode d'introduction de Au.....	171
II.3. Influence du pH du prétraitement du support avant le dépôt de Au.....	171
II.4. Conclusion	172
III. Modification du support	172
III.1. Réaction avec les supports seuls	173
III.2. Activité des catalyseurs Au/Al-B, Au/Fe-B et Au/H-B.....	173
IV. Etude cinétique de la réaction d'oxydation du cyclohexène sur le catalyseur 1%Au/H-B	174
Références de chapitre IV	180
Discussion et Conclusion	181
Références	187

Introduction générale

Introduction générale

L'une des premières descriptions de la catalyse systématique a été faite en 1836 par Berzelius [1]. Actuellement, l'utilisation des catalyseurs est importante dans la recherche académique et industrielle. Entre 85 et 90% des produits de l'industrie chimique sont fabriqués à l'aide de catalyseurs pour cela, plusieurs métaux nobles comme le platine, le ruthénium, le palladium... sont très largement utilisés dans le domaine de la catalyse, par contre pendant longtemps, l'Or a été considéré comme inactif. Les premières publications concernant les catalyseurs à base d'Or sont apparues dans les années 50 mais le nombre d'études sur les catalyseurs à l'Or a vraiment explosé après la découverte de Haruta et Coll. en 1987. Ces chercheurs ont montré que les catalyseurs à base d'Or, lorsque ce dernier est présent sous forme de particules de quelques nanomètres seulement à la surface d'oxydes métalliques, sont actifs dans l'oxydation du monoxyde de carbone à basse température.

Une des propriétés importantes de la catalyse par l'Or est que son comportement catalytique dépend de la taille et de la morphologie des particules métalliques et que, par conséquent, les supports jouent un rôle essentiel dans l'activité du catalyseur.

Il existe de nombreux types de supports, tels que les zéolithes, les oxydes métalliques, le charbon actif, les nanotubes de carbone (NTC), les polymères, Les structures organométalliques poreuses (MOF) et les argiles, qui ont été utilisés pour empêcher l'agglomération de nanoparticules métalliques (par exemple, nanoparticules d'Or) au cours de réactions [2-4].

Les catalyseurs à l'Or se sont révélés efficaces aussi pour plusieurs types de réactions d'oxydation, en particulier l'oxydation des alcools [5], l'estérification oxydative des alcools [6], la synthèse directe de peroxyde d'hydrogène [7] et l'oxydation des alcènes [8].

L'oxydation sélective d'hydrocarbures tels que les alcènes est un processus clé pour les applications commerciales, dans la production d'intermédiaires chimiques, de produits chimiques de base à fort tonnage, de produits chimiques à haute valeur ajoutée, de produits agrochimiques et pharmaceutiques. Ces oxydations utilisent souvent des donneurs d'oxygène stoechiométriques tels que le KMnO_4 , HNO_3 et le $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, donneurs d'oxygène qui donnent lieu à des polluants très préoccupants pour l'environnement [9].

L'acide adipique (AA) est l'un des plus importants produits obtenus par les réactions d'oxydation. En effet, il représente l'une des principales matières premières pour la fabrication du nylon 6,6 et de nombreux autres produits [10,11] avec une production annuelle mondiale de plus de 3,50 millions de tonnes [12]. Actuellement, le processus de production commerciale d'AA se compose de deux étapes. La première étape aboutit à un mélange de

cyclohexanone et de cyclohexanol (KA) en utilisant un catalyseur au cobalt ou au manganèse [13, 14]. La deuxième étape est une oxydation du KA en AA à l'aide d'acide nitrique [15]. Cette méthode est nocive pour l'environnement, coûteuse et extrêmement énergivore. La génération et la libération de gaz NO_x, résultant de la réduction de l'acide nitrique, nuisent à l'environnement tandis que le recyclage de plus de 90 % du réactif n'ayant pas réagi augmente le coût de production et la demande énergétique.

Les solutions incluent la recherche de sources renouvelables et de procédés de synthèse compatibles avec l'environnement [16-20]. En particulier, de nombreux rapports se sont concentrés sur l'oxydation par H₂O₂ de produits pétrochimiques (par exemple, cyclohexène, cyclohexanone et cyclohexane) en AA sur des catalyseurs dans des conditions douces [21,22–24, 25]. L'utilisation d'oxydant vert a amélioré l'environnement opérationnel, a également évité la génération de déchets dangereux (NO_x, MnO₂). Les catalyseurs hétérogènes, présentent également les avantages de faciliter la régénération et de réduire les coûts de production. Par conséquent, la catalyse hétérogène est considérée comme un procédé prometteur pour la production industrielle d'AA en utilisant le H₂O₂ comme oxydant du cyclohexène ou du cyclohexane

Dans ce sens et à la recherche de nouveaux types de catalyseurs plus actifs, sélectifs et stables d'une part, écologiques et économiques d'autre part nous avons utilisé l'argile comme support et l'Or comme phase active pour préparer nos catalyseurs qui sont utilisés dans la suite pour l'oxydation du cyclohexène en AA par le peroxyde d'hydrogène sans solvant ajouté.

Les travaux réalisés et les résultats obtenus dans le cadre de ce travail sont décrits dans cette thèse intitulée « Etude de l'effet de support sur l'activité catalytique des nanoparticules d'Or » dans quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique concernant la structure et les différentes propriétés des argiles. Nous représentons par la suite, un rappel sur les caractéristiques de l'Or et Au/argile comme catalyseur. Finalement nous donnerons un rappel sur les réactions d'oxydation des alcènes et des cycloalcènes sur des catalyseurs à base d'Or, en particulier pour la synthèse d'AA.

Le deuxième chapitre contiendra trois volets : le premier volet portera sur la préparation des différents supports et catalyseurs (Au/support). Le deuxième volet décrira les différentes techniques de caractérisation utilisées dans ce travail et enfin le dernier volet concernera la réaction de test catalytique.

Introduction générale

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats des caractérisations des supports et des catalyseurs préparés.

Dans le quatrième chapitre, nous donnerons et discuterons les résultats des tests catalytiques de nos catalyseurs dans la réaction d'oxydation du cyclohexène sans solvant en utilisant le peroxyde d'hydrogène comme oxydant vert.

Enfin, nous terminerons par des discussions et conclusions sur les résultats obtenus.

References

- [1] J. J. Berzelius, *Edinburgh New Philosophical Journal*, XXI (1836) 223.
- [2] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzas, *Angew. Chem.*, 117 (2005) 8062.
- [3] X. Pan, X. Bao, *Chem. Commun.*, (2008) 6271.
- [4] R. M. Deshpande, V. V. Buwa, C. V. Rode, R. V. Chaudhary, P. V. Mills, *Catal. Commun.*, 3 (2002) 269.
- [5] G. L. Brett, P. J. Miedziak, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, N. F. Dummer, R. Tiruvalam, C. J. Kiely, D. W. Knight, S. H. Taylor, D. J. Morgan, A. F. Carley, G. J. Hutchings, *Catal. Sci. Tech.*, 2 (2012) 97.
- [6] P. Landon, P. J. Collier, A. J. Papworth, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.*, (2002) 2058.
- [7] M. D. Hughes, Y. J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D. I. Enache, A. F. Carley, G. A. Attard, G. J. Hutchings, F. King, E. H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, *Nature.*, 437 (2005) 1132.
- [8] R. A. Sheldon, J. K. Kochi “Metal-catalyzed oxidations of organic compounds: mechanistic principles and synthetic methodology including biochemical processes” Academic Press, 1981.
- [9] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *Inorganica Chimica Acta.*, 349 (2003) 253.
- [10] K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, *Science.*, 281 (1998) 1646.
- [11] D. D. Davis and D. R. Kemp, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, ed. J. I. Kroschwitz and A. Seidel, John Wiley & Sons, Inc., New York, US, 5th edn, 2007, vol. 1, pp. 553–582.
- [12] Y. Wen, X. Wang, H. Wei, B. Li, P. Jin, L. Li, *Green Chem.*, 14 (2012) 2868
- [13] U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R. Cruz, M. Guerreiro, D. Mandelli, E. Spinace, E. Pires., *Appl Catal A Gen.*, 211 (2001) 1.
- [14] R. Sheldon, J. Kochi *Metal-catalyzed oxidations of organic compounds*. Academic Press, New York (1981).
- [15] P. Saji, C. Ratnasamy, S. Gopinathan, U.S. Patent 6 (2002) 392,093, B1
- [16] Y. Deng, L. Z. Ma, Y. Mao, *Biochem. Eng. J.*, 105 (2016) 16–26.
- [17] S. Van de Vyver, Y. Roman-Leshkov, *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 1465.
- [18] L. Suhadolnik, D. Bajec, D. Zigon, M. Ceh, Blaz. Likožar, *Chem. Eng. Technol.*, 43 (2020) 375.
- [19] B. Hocevar, A. Prasnikar, M. Hus, M. Grilc, B. Likožar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 60 (2021) 1244.
- [20] B. Hocevar, M. Grilc, B. Likožar, *Catal.*, 9 (2019) 286.
- [21] K. Sato, M. Aoki, R.A. Noyori, *Science.*, 281 (1998) 1646.
- [22] Q. Sun, F. Xiao, S. Ren, Z. Dong, J. Wang, X. Su, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 11447.
- [23] P. Jin, Z. Zhao, Z. Dai, D. Wei, M. Tang, X. Wang, *Catal. Today.*, 175 (2011) 619.
- [24] Z. Bohström, I. Rico-Lattes, K. Holmberg, *Green. Chem.*, 12 (2010) 1861.
- [25] A. Alshammari, A. Kockritz, V. N. Kalevaru, A. Bagabas, A. Martin, *Appl. Petrochem Res.*, 2 (2012) 61.

Chapitre I :

Etude bibliographique

I. La Chimie verte

Le développement de procédés chimiques respectueux de l'environnement est devenu de plus en plus important au cours des 30 dernières années. L'idée de la chimie verte a été introduite dans les années 1990 avec des entreprises développant de nouvelles attitudes envers l'utilisation et la production de produits chimiques dangereux. En 1998, Anastas et Warner ont réuni ces idées pour former les 12 principes de la chimie verte donnés ci-dessous [1,2] :

1. La prévention des déchets est préférable au traitement et/ou à l'élimination des déchets après leur création ;
2. L'efficacité atomique doit être considérée par incorporation de tous les atomes des réactifs dans les produits, minimisant ainsi les déchets ;
3. Les méthodes qui impliquent et/ou produisent des produits chimiques à faible toxicité pour l'homme et l'environnement devraient être recherchées ;
4. Conception d'un produit adapté à l'usage tout en conservant une faible toxicité
5. L'utilisation de solvants et d'auxiliaires doit être minimisée ou éradiquée dans la mesure du possible et non toxique ou dangereuse lorsqu'elle est inévitable ;
6. L'efficacité totale d'un processus doit être envisagée et conçue pour réduire l'impact sur l'environnement. Les conditions de réaction ambiantes sont préférées pour minimiser la consommation d'énergie ;
7. L'utilisation de matières premières renouvelables est préférable à celles qui sont déjà épuisées ou risquent de l'être ;
8. La dérivation des intermédiaires devrait être réduite ou évitée totalement si possible pour éviter la production de déchets ;
9. Le processus devrait utiliser la catalyse plutôt que l'utilisation stœchiométrique des réactifs ;
10. La conception du produit doit viser à minimiser la longévité d'un produit une fois qu'il a atteint son objectif afin de minimiser l'impact sur l'environnement ;
11. Une analyse et une surveillance en ligne d'un système devraient être menées pour contrôler les déchets dangereux indésirables et leur rejet dans l'environnement ;
12. Les processus doivent être conçus de manière à minimiser les risques liés aux fuites de déchets dangereux, aux explosions, aux incendies et aux déversements ;

La chimie verte est désormais plus importante que jamais, la concurrence mondiale pour les aliments, l'énergie et les matières premières obligeant continuellement l'industrie à rechercher des matières premières renouvelables ou abondantes et l'utilisation de technologies

plus propres. Chacun de ces principes a eu un impact majeur sur la formulation de ce projet et la direction de la recherche.

II. La catalyse

L'importance de la catalyse pour la société moderne ne peut guère être surestimée : plus de 95% en volume de tous les produits fabriqués sont synthétisés par catalyse, plus de 80% de la valeur ajoutée dans l'industrie chimique est produite par catalyse et 20% de l'économie mondiale dépend directement ou indirectement de la catalyse [3].

Jöns Jakob Berzelius a été le premier à utiliser le terme de catalyse en 1836 [4] pour expliquer l'effet de Platine poreux sur la combustion de l'hydrogène et de l'oxygène à température ambiante. Il a noté que certains composés pouvaient accélérer la réaction tout en restant inchangé eux-mêmes. En 1813 Faraday a expliqué l'activité du platine par l'intervention d'un processus d'adsorption. Des travaux supplémentaires ont conduit à d'autres définitions avec Ostwald en 1902 définissant les catalyseurs comme "agents qui accélèrent les réactions chimiques sans affecter l'équilibre chimique ". En 1794 Fulhame a été le premier à explorer le principe de la catalyse, et a généré des résultats suggérant qu'une petite quantité d'eau était nécessaire pour l'oxydation du monoxyde de carbone. Néanmoins, l'eau n'a pas été affectée par la réaction chimique [5,6]. Le procédé Deacon, qui utilise une brique d'argile imprégnée de sels de cuivre (II) comme catalyseur pour convertir l'acide chlorhydrique en chlore, a été l'un des premiers procédés industriels catalytiques [7]. Par la suite, de nombreuses découvertes ont été faites et ont contribué au développement de la catalyse en tant que processus industriel. D'autres jalons importants dans l'histoire de la catalyse hétérogène sont résumés dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Quelques étapes importantes dans l'histoire du développement de la catalyse hétérogène [8]

Année	Chercheur	Phénomène
1831	Phillips	Oxydation du dioxyde de soufre sur platine
1869	Van Hoffman	Oxydation du méthanol en formaldéhyde sur l'argent.
1880	Humphrey Davy	Utilisation du platine en catalyse.
1905	Sabatier et Sanderens	Hydrogénation d'hydrocarbures insaturés sur le nickel
1915	Langmuir	Théorie de l'adsorption.

L'une des définitions la plus générique des catalyseurs et de la catalyse est :
Les catalyseurs sont des substances qui modifient la vitesse d'une réaction sans être épuisés au cours de la réaction et la catalyse est le mot utilisé pour décrire l'action du catalyseur.

Le catalyseur fonctionne en réduisant la quantité d'énergie nécessaire pour former un ou plusieurs états de transition entre le réactif et le produit (figure I.1), cela diminue l'énergie d'activation de la réaction. Cependant la thermodynamique et les produits de la réaction restent les mêmes.

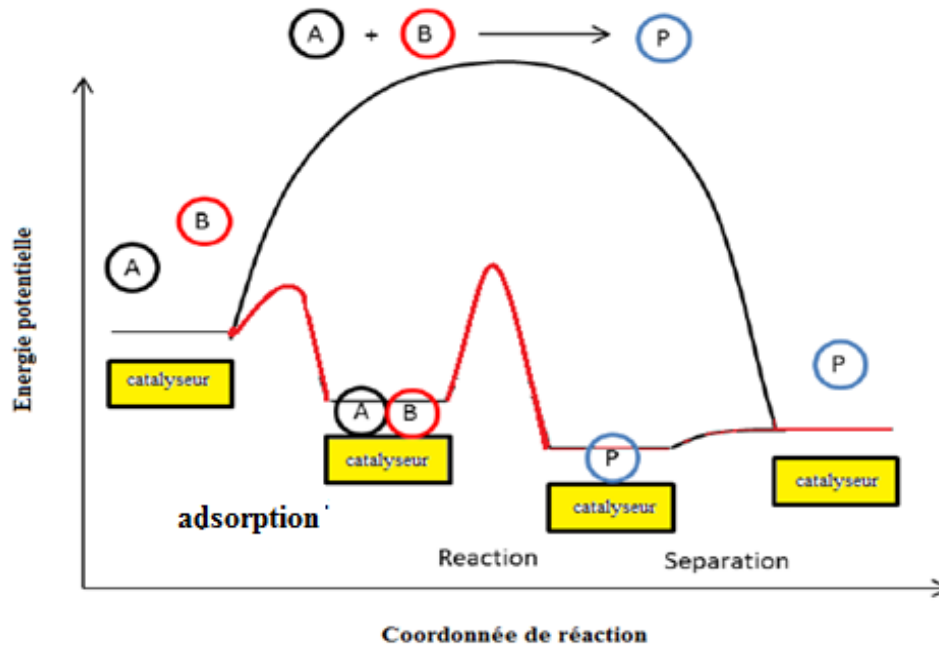


Figure I.1 : Un diagramme d'énergie potentielle montrant une réaction non catalysée et catalysée de réactifs (A et B) pour donner les produits (P).

II.1. Les différents types de catalyseurs

Les types de catalyseurs sont couramment identifiés selon deux classifications :

- La première concerne l'état des constituants (réactifs et catalyseur) : nous distinguons les catalyseurs en phase homogènes, les catalyseurs en phase hétérogènes et de manière plus spécifique les catalyseurs enzymatiques ;
- La seconde classification se base sur la nature des sites actifs et du mécanisme réactionnel : nous parlons alors, de manière non exhaustive, des catalyseurs acido-basiques, des catalyseurs d'oxydo-réduction, des catalyseurs nucléophiles ou encore des catalyseurs par transfert de phase.

a. Les catalyseurs en phase homogènes : sont des catalyseurs qui fonctionnent dans la même phase que les réactifs (figure I.2). Les avantages de la catalyse homogène sont leurs grandes sélectivités, la facilité d'étude du mécanisme de réaction par des méthodes spectroscopiques et les améliorations apportées à ce stade, souvent plus rapides et plus simples. Cependant, les difficultés de récupération et de séparation du catalyseur sont des inconvénients majeurs en catalyse homogène.

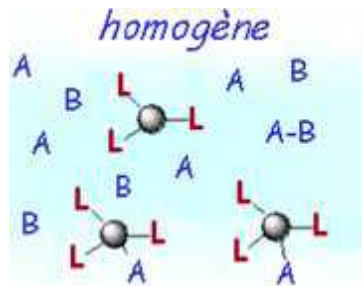


Figure I.2 : Schéma simplifié de la catalyse en phase homogène

b. Les catalyseurs en phase hétérogènes : sont des catalyseurs fonctionnent dans une phase différente des réactifs, typiquement un catalyseur solide fonctionnant avec une phase liquide ou gazeuse des réactifs. La réaction avec un catalyseur en phase hétérogène a lieu à l'interface entre la phase des réactifs et la phase du catalyseur (figure I.3). Les catalyseurs en phase hétérogènes sont souvent matériaux massiques ou des phases actives (métaux,...) supportés sur un matériau, tels que les oxydes métalliques, avec le matériau secondaire améliorant l'activité de catalyseur.

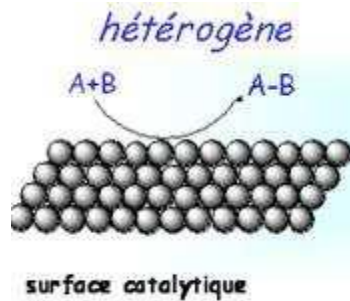


Figure I.3 : Schéma simplifié de la catalyse en phase hétérogène

c. Les enzymes (Bio-Catalyseurs) : sont des biomolécules et sont présentes dans la voie métabolique de la plupart des créatures vivantes (figure I.4). Ces derniers temps, la catalyse enzymatique a été largement utilisée pour fournir des catalyseurs pour des procédés industriels. L'avantage de la catalyse enzymatique est que le processus est plus sélectif que les autres types de catalyse. Cependant, le chauffage pourrait détruire ces catalyseurs en rompant les liaisons faibles qui maintiennent le site actif dans sa configuration correcte [9].

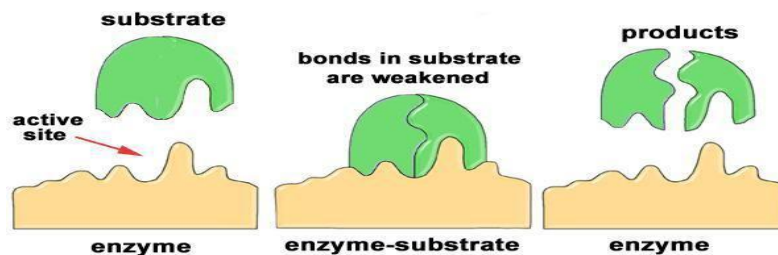


Figure I.4 : Schéma simplifiée de la catalyse enzymatique [9].

La catalyse hétérogène présente plusieurs avantages par rapport à la catalyse homogène. Le tableau I.2 montre la différence entre un catalyseur hétérogène et un catalyseur homogène.

Tableau I.2 : Comparaison entre catalyseur hétérogène et homogène [10].

	Hétérogène	Homogène
Phase de catalyseur	Habituellement solide	Complexe de métal
Sélectivité	variable	Haute
Recyclabilité	Facile	Difficile
Stabilité à haute température	Stable	Décomposé
Application	large	Limité

La catalyse est actuellement utilisée dans environ neuf dixièmes des processus de la fabrication en industrie chimique, avec le désir actuel de technologies et de processus écologiques. La demande de nouveaux catalyseurs et de nouveaux procédés catalytiques a conduit à d'importantes recherches dans ce domaine.

Il existe de nombreuses applications industrielles utilisant la catalyse hétérogène, comme celles que l'on trouve dans les industries chimique, pharmaceutique et pétrochimique [7, 11, 12-14]. De plus, la catalyse hétérogène a été utilisée pour de nouvelles applications telles que celles générées par la chimie verte [15, 16], les piles à combustible [17, 18] et la biotechnologie [19-22]. Le tableau I.3 montre quelques processus industriels majeurs utilisant la catalyse hétérogène.

Tableau I.3 : Processus importants basés sur des catalyseurs hétérogènes [11, 23].

Processus	Catalyseur
Haber-Bosch Synthèse NH_3	Magnétite (Fe)
Synthèse de méthanol	Cu/ ZnO/ Al_2O_3
Polymérisation de l'éthylène	Cr, $\text{TiCl}_x/\text{MgCl}_2$
Alkylation	solide Acide
Isomérisation de (xylènes, toluène)	Zéolites HZSM-5
Hydrogénation d'huile végétale	Ni
Déshydrogénation d'alcanes	Pt/ Al_2O_3
Oxydation des xylènes	Oxyde de vanadium
époxydation d'éthylène	Ag
Déshydrogénation oxydative du propane	Fe_2O_3 , Cr_2O_3

Les catalyseurs peuvent être aussi classés en fonction du mécanisme mis en jeu. Ainsi nous pouvons rencontrer :

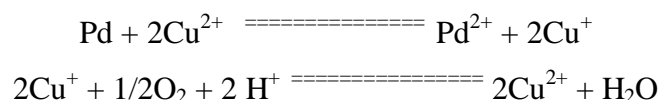
d. Catalyseur acido-basique

Le terme de catalyseur acido-basique est employé lorsqu'une réaction est accélérée en présence d'ions H^+ ou en présence d'ions OH^- .

En toute rigueur, il faut distinguer la catalyse acido-basique spécifique, mettant en jeu les ions H^+ et OH^- de la catalyse acido-basique générale, où dans ce cas, la réaction est accélérée en présence d'acides et/ou de bases faibles.

e. Catalyseurs d'oxydo-réduction.

Le phénomène fondamental de cette catalyse est le fait que le transfert direct d'électrons d'un composé riche en électrons, le réducteur, à un composé pauvre en électrons, l'oxydant, est plus lent que le transfert d'électrons du réducteur au catalyseur, suivi du transfert du catalyseur à l'oxydant. Par exemple, l'ion Cu^{2+} catalyse l'oxydation du palladium métallique par l'oxygène moléculaire :



Le transfert de plusieurs électrons peut être réalisé. Il est évident que la facilité de ces transferts sera liée aux potentiels redox des ions qui interviennent.

f. Catalyseurs nucléophile

Des réactions de substitution nucléophile peuvent être fortement accélérées en présence de traces d'autres nucléophiles. L'exemple classique est l'iodure de lithium. L'ion iodure très peu lié au lithium est, certes, un bon nucléophile, mais aussi un très bon nucléofuge. Il sera donc déplacé par le nucléophile principal plus rapidement que ne se serait déroulée la réaction en absence de catalyseur.

g. Catalyse par transfert de phase

Ici, l'idée est d'amener en contact des espèces qui se trouvent dans deux phases différentes. Ainsi, les substitutions nucléophiles par une fonction hydroxyle sont réalisables, alors que la base est en phase aqueuse et le substrat en phase organique. Le catalyseur transporte l'ion hydroxyde de la phase aqueuse à la phase organique, puis retransporte le nucléofuge de la phase organique à la phase aqueuse. Chaque phase doit respecter l'électroneutralité, par exemple si un cation change de phase, un anion doit en changer simultanément (ou un cation doit passer en même temps dans l'autre direction).

III. Les argiles

III.1. Définitions

Le terme argile provient du mot latin Argilla. Ce même terme est dérivé du grec « argos » signifie blanc ou plutôt « argillos » matière blanche. Du XII^e au XVI^e siècle, le mot argile passe du terme "Ardille", après devient "arzille", puis "arsille" et en fin "argile" [24].

La première définition scientifique de l'argile est apparue en 1546 [25], ensuite d'autres définitions se sont succédées. Toutes ces définitions avaient toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires [26]. Selon leur composition et concentration en minéraux, les différentes argiles ont des structures et des propriétés différentes,

III.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 et la vermiculite sont de très fines particules, elles peuvent soit resté 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).

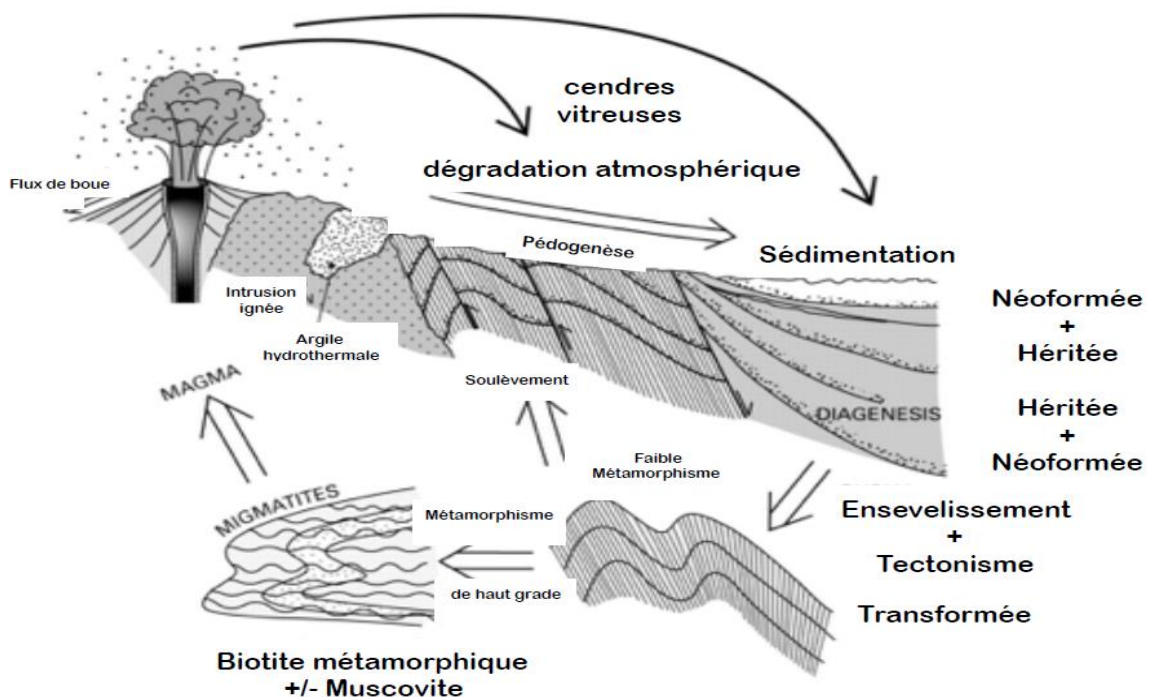


Figure I.5 : Schéma représentant le processus de formation de l'argile.

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.

III.3. Minéralogie et cristallographie

En 1980, les comités de nomenclature de l'A.I.P.E.A. ont fixé une standardisation des termes structuraux [27].

Les termes plan, couche, et feuillet se réfèrent à des arrangements plus ou moins épais d'atomes et sont utilisés de la manière suivante : (figure I.6)

- ✓ **Les plans** (planes) sont constitués par les atomes ;
- ✓ **Les couches** (sheets), tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans;
- ✓ **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....

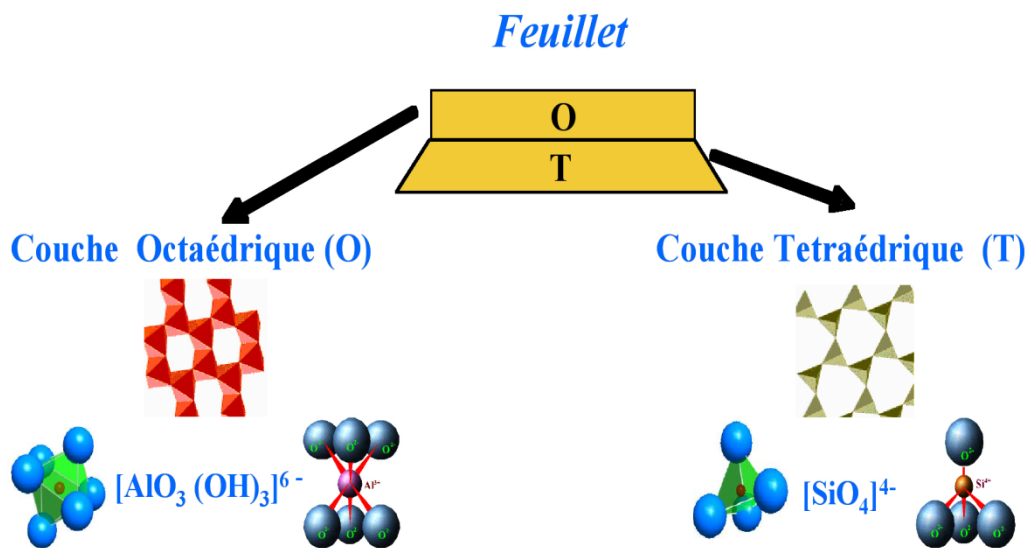


Figure I.6 : Schéma d'un feuillet, couche, et d'un plan d'atomes

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

✓ **La couche octaédrique** : deux structures de base sont également utilisées : la structure brucite et la structure gibbsite (figure I.7).

La brucite ou hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$ est un composé naturel [28]. Sa structure 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.

Une autre structure de base est la structure de feuillets de gibbsite ou $Al_2(OH)_6$, où des atomes d'Aluminium remplacent les atomes de magnésium. L'excédent de charge, puisque Al^{3+} remplace Mg^{2+} , nécessite l'absence d'un tiers des atomes centraux pour avoir une couche neutre.

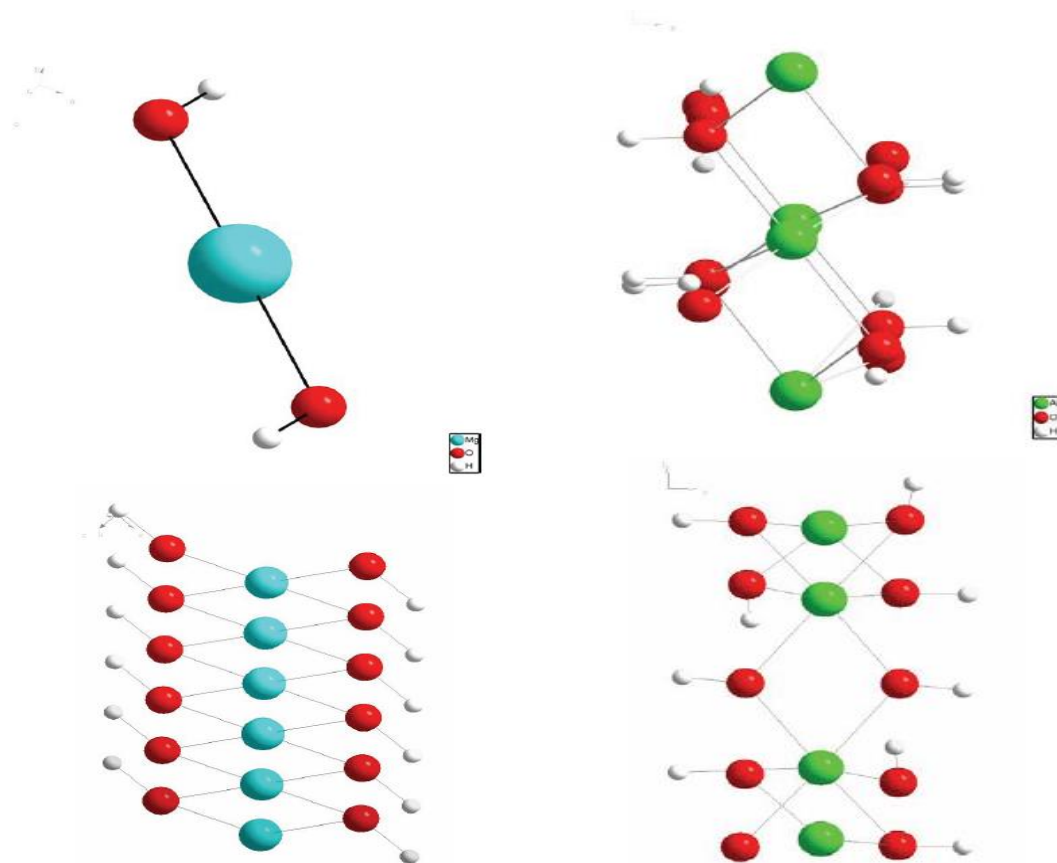


Figure 1.7 : Brucite : $Mg(OH)_2$ et Gibbsite: $Al(OH)_3$

III.4. Classification

Les travaux de l'A.I.P.E.A (1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994)[29], ont permis d'aboutir à une classification 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 [30]:

- 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.

III.5. La Bentonite

III.5.1. Définition

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 [31]. L'origine du nom attapulgitite provient du site d'Attapulgitus, en Géorgie aux États-Unis, bien qu'également découverte à Mormoiron dans le Vaucluse en France et en Floride. Sa forme commerciale est appelée palygorskite.

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 de cendres déposées dans l'eau de mer, tandis que la Bentonite calcique est formée de cendres déposées dans l'eau douce. La Bentonite provient aussi de l'altération de roches siliceuses comme le Basalte et le Granite [32].

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.

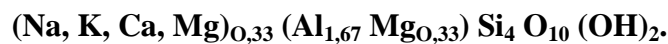
Selon la nature du gisement, la Bentonite peut contenir une variété de minéraux autres que la montmorillonite. Il s'agit de minéraux argileux comme l'attapulgite, le kaolin, le mica et l'illite ou de minéraux non argileux comme le Quartz, le Feldspath, la Calcite et le Gypse [33].

III.5.2. 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 [34]. 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) figure I.8.

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 [35], a comme formule structurale idéale:



Les valeurs moyennes de la projection horizontale de la maille d'une montmorillonite sont [36]:

$$a = 5,2 \text{ \AA} ; 8,8 \text{ \AA} \leq b \leq 9,2 \text{ \AA} \text{ et } 95^\circ \leq \beta \leq 100^\circ$$

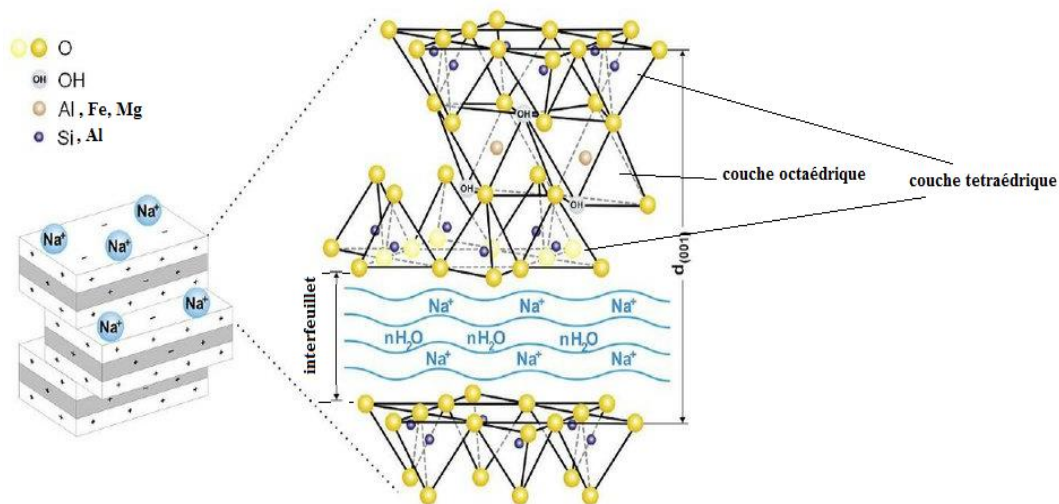


Figure I.8 : Structure de la montmorillonite [32].

III.5.3. Propriétés de la Montmorillonite

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 [37] 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 taille 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 [38]. 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 [39]. 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 très élevée [32].

c. Colloïdalité

La colloïdalité de l'argile est liée à la présence de charges négatives à la surface des particules qui imposent des forces répulsives entre les grains argileux. Les particules n'auront plus tendance à se réunir en agrégats assurant la stabilité de la suspension.

Dans le 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 gravite un nuage d'ions positifs assurant la neutralité du système (H^+ et cations échangeable) [40].

Les grains ainsi chargés négativement sur leur périphérie, se repoussent. 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 permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevées par sédimentation.

d. Acidité des argiles

L'acidité d'une Bentonite brute provient de deux sources :

- I. Les cations de compensation dont la plupart sont dans les espaces interfoliaires. Ils peuvent avoir un fort effet de polarisation sur la coordination de molécules d'eau, et sont souvent difficilement accessibles.
- II. Les sites particuliers sur les bords de la couche tétraédrique où on aura soit des ruptures des liaisons insaturées ; soit une compensation par la formation des groupes OH, conduisant à des sites d'acidité de Bronsted tels que Si-OH ainsi que la formation des centres métallique insaturés tels que Al^{3+} et Mg^{2+} qui se comportent comme des sites acides de Lewis [41].

Les argiles minérales montrent à la fois une acidité de Bronsted et de Lewis. Les argiles séchées à l'air montrent une acidité élevée quand la plupart de leur eau est éliminée et ne laisse qu'une seule couche d'eau intercalé entre les feuilles chargées [42]. En outre, lorsque les argiles naturelles sont échangées avec des espèces très polarisantes comme les cations M^{3+} , on a observé une augmentation de l'acidité en raison de l'hydrolyse des molécules d'eau solvatées (voir équation) [43-45].



La dissociation des molécules d'eau est la source la plus importante de l'acidité de Bronsted, tandis que l'acidité de Lewis est normalement associée aux cations exposés Al^{3+} ou Fe^{3+} des bords cristallins cassés qui peuvent être augmentée tout en chauffant le matériau d'argile à des températures $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ [46]. Toutefois, le traitement thermique peut conduire à l'effondrement irréversible de la couche d'argile [47].

III.6. Modification de l'argile

III.6.1. Les argiles pontées

III.6.1.1. 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 matériaux bidimensionnels a suscité l'intérêt des chercheurs au cours de ces dernières années. Elle a fait l'objet de plusieurs publications et brevets [48-58]. 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 [49]. 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 (figure I.9)[50]. 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 [41- 43], la taille des pores pour ces argiles intercalés est plus grande que celle des zéolithes conventionnelles.

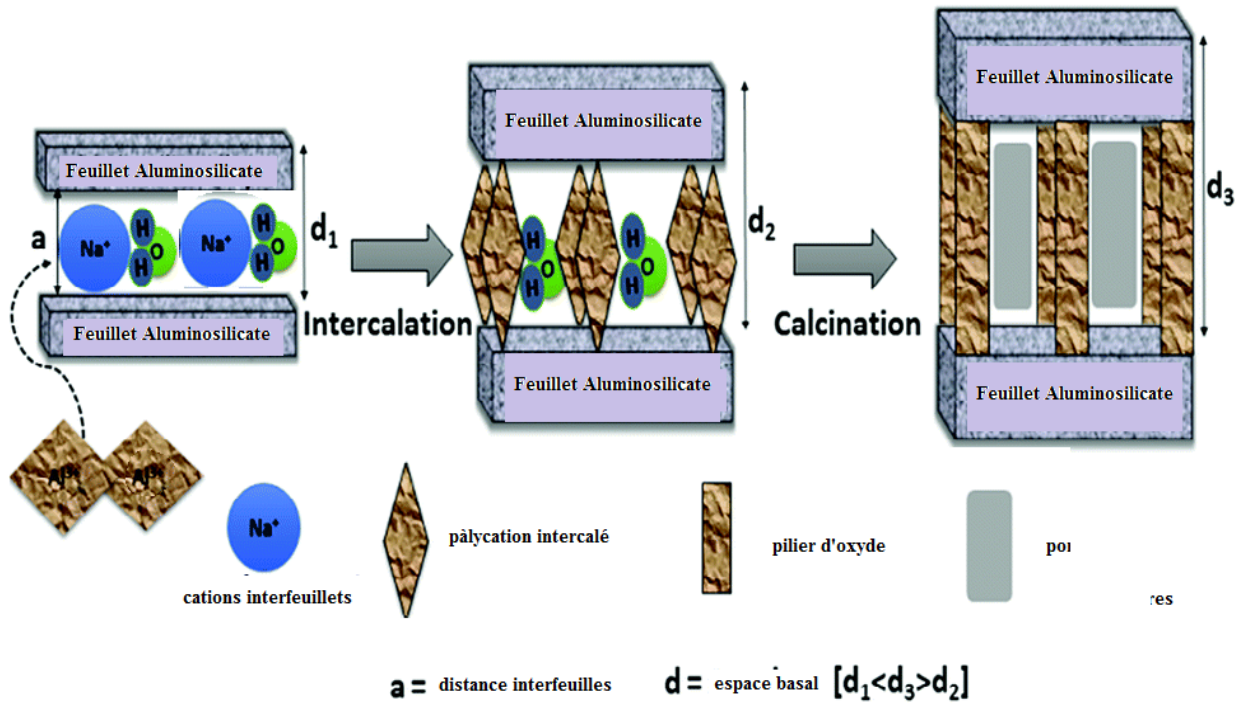


Figure I.9 : Protocole général de pontage

Les argiles pontées les plus étudiées sont celles intercalées par les polyoxocations hydroxyaluminiques de structure $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ noté Al_{13} (figure I.10) [51,52].

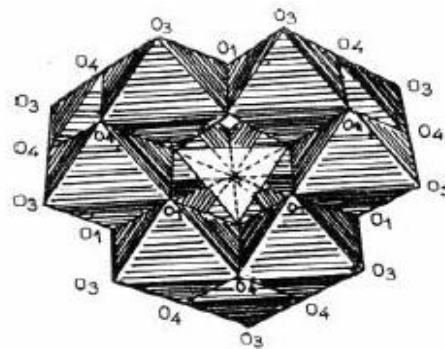


Figure I.10 : Structure du polyoxocation $[(AlO_4)Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ [53]

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.

Dès lors, plusieurs autres cations ont été utilisés pour ponter des argiles comme par exemple le Zr^{4+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ou du Ga^{3+} [54-58]. 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, Fe-Al et Zr-Al [59-63].

Par rapport à l'Aluminium et 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. Des tentatives antérieures pour intercaler des cations polymères de Fe^{3+} dans des smectites ont donné des produits avec un faible espacement basal ($> 14,7 \text{ \AA}$) et une mauvaise stabilité thermique [64-67]. Il a été déduit que dans ces cas, les piliers en fer étaient principalement intercalés en «mononucléaire» $\text{Fe}_3(\text{OH})_5^{4+}$. Cependant, il a été suggéré que le $\text{Fe}_{13} = [\text{Fe}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{HO})_{12}]^{7+}$ qui est une espèce cationiques structurellement analogue à l'ion Al_{13} , peut se former lors de l'hydrolyse basique des solutions aqueuses de fer (III) [68]. Cet ion Fe_{13} est extrêmement labile et se décompose rapidement, mais l'ajout de fer (II) stabilise l'ion Fe_{13} . L'espacement inter-feuillet de la smectite intercalée avec l'ion Fe_{13} est d'environ $9,7 \text{ \AA}$ est identique à l'espacement de la smectite intercalée avec l'ion Ga_{13} .

En outre, des argiles à pilier de fer avec de grands espaces basaux de $13 \text{ à } 18 \text{ \AA}$ après calcination à 350°C ont été obtenues par échange de cations de smectite avec des solutions de sels de fer (III) hydrolysées par une base [69].

Dans le cas d'oxyde de métal de transition, le type de phase d'oxyde formé à l'intérieur de la couche d'argile joue également un rôle important dans le choix de l'application catalytique.

L'argile à pilier de fer préparée à partir d'espèces polyoxycationiques de Fe (III) donne $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ à 400°C [70]. Cependant, une nouvelle phase de $\gamma\text{-FeOOH}$ est formée pendant la décomposition thermique des espèces trinuécléaires Fe(III) intercalées [71], même à une température de calcination de 500°C . De l'autre côté, le complexe pur se décompose en Fe_2O_3 après calcination à 300°C .

Ces derniers temps, il existe plusieurs travaux sur la synthèse d'argile pontée par l'oxyde de fer avec haute stabilité thermique [70, 72]. Thermiquement stable, des argiles à pilier de fer ont également été synthétisées par la réaction de la montmorillonite avec des solutions de nitrate de Fe (III) hydrolysées par une base [70] avec un rapport molaire OH/Fe différent dans la solution de pontage. Contrairement à la structure microporeuse classique de l'argile à piliers, un nouveau fragment contenant des structures méso-microporeuse a été obtenu avec des argiles pontées au fer. Les mésopores de la structure de ces matériaux sont conservés après calcination à 500°C . L'analyse de la relation entre l'espacement d_{001} élevé et la mésoporosité de la montmorillonite pontée au fer donne un nouvel aperçu de la structure de l'argile à piliers. Les informations fondamentales dérivées pour ces matériaux sont importantes pour le développement de nouveaux catalyseurs ou adsorbants. Il y a encore

suffisamment de possibilités dans le domaine de la synthèse d'argile pontée par l'oxyde de fer pour diverses applications [73].

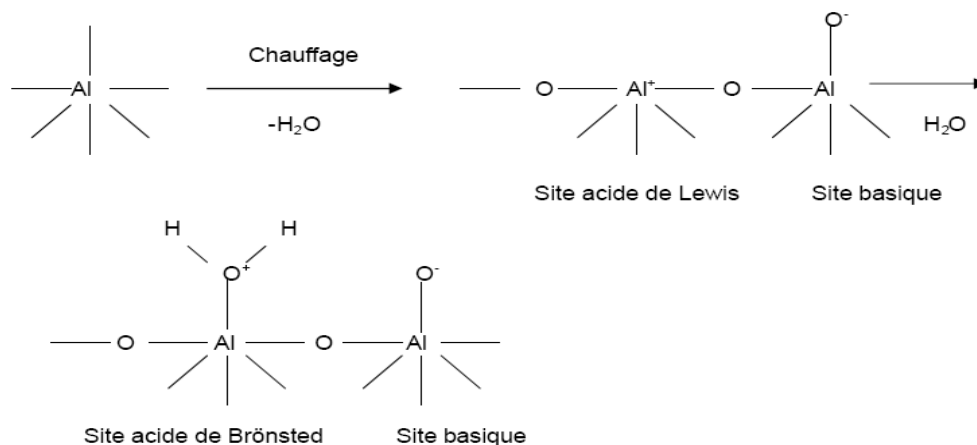
III.6.1.2. L'acidité des argiles pontées

Pour les argiles pontées à l' Al_{13} , l'acidité est principalement liée aux piliers et non pas à la nature de l'argile. L'acidité de Lewis et l'acidité de Brønsted ont été mises en évidence par les méthodes classiques, telle que la thermodésorption de la pyridine observée par spectroscopie IR [74, 75, 76]. Cette technique permet l'étude de l'acidité d'une surface car elle permet de distinguer les sites acides de Lewis de ceux de Brønsted.

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 Brønsted les bandes d'adsorption sont 1490, 1545, 1620 et 1638 cm^{-1} [75, 76].

La principale source de l'acidité de Lewis se trouve 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' Al_{13} augmente proportionnellement avec l'augmentation de la densité des piliers [77]. Par contre, certains auteurs signalent que l'augmentation des nombres de piliers entraîne une baisse de la surface spécifique et de la porosité.

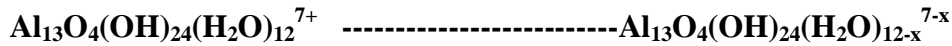
L'origine de l'acidité de Brønsted dans les argiles pontées à l' Al_{13} commence à être bien assimilée, il existe une contribution des groupements OH des piliers, mais d'autres espèces acides peuvent également être formées dans les couches argileuses, bien que leur accessibilité augmente avec le pontage.



Dans ce cas, le site acide de Lewis est un atome d'aluminium incomplètement coordonné, formé par déshydratation, et le site acide de Brønsted a adsorbé de l'humidité [76, 77]. C'est pour cette raison que la force d'acidité (Lewis et Brønsted) 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 Brønsted selon certaines études [78-82].

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 [75, 83]. 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 [84-86].

III.6.2. Argiles activée par acide

L'une des modifications chimiques les plus courantes de l'argile est leur activation par un acide. Il s'agit du traitement de l'argile avec une solution d'acide minéral, généralement l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. Le but de ce traitement est d'augmenter la surface spécifique, améliorer la porosité et l'acidité de l'argile.

Le traitement par acide augmente la surface spécifique des argiles (de 40 m².g⁻¹ jusqu'à 500m².g⁻¹) [87] par la désagrégation des particules argileuses, l'élimination des impuretés minérales, l'enlèvement des cations métalliques échangeables et le proton échangeable, raisons pour lesquelles ils sont généralement connus sous le nom "traitements par activation acide" [88,89]. L'amélioration de la surface spécifique dépend de la nature de l'argile. Par exemple la surface spécifique est considérablement améliorée pour les Bentonites non gonflantes, mais la tendance inverse est observée pour les Bentonites gonflantes [90]. En général, la surface passe par un maximum au-delà duquel le traitement par acide réduit la surface [90-92].

Le processus d'activation par acide est souvent très sévère et détruit une grande partie de la structure des couches argileuse [93], car il élimine le fer, l'aluminium et le magnésium de la couche octaédrique (figure 1.11) [94]. Les cations échangeables sont principalement remplacés par les cations Al³⁺ et H⁺ [95, 96] et la capacité d'échange cationique CEC diminue avec l'augmentation du traitement par acide [90].

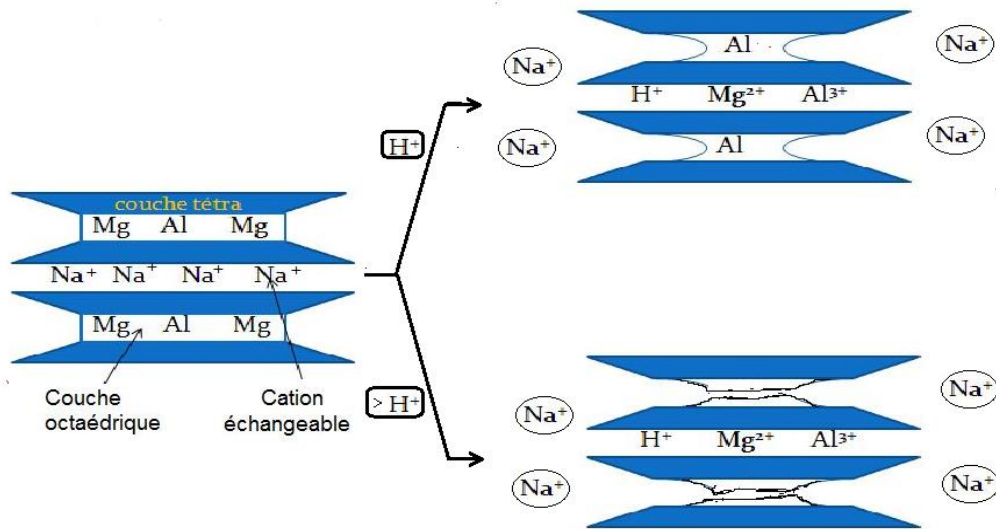


Figure I.11 : Représentation de l'effet de l'activation par acide.

Le traitement avec des acides dilués à basse température de la montmorillonite dans des solutions a peu d'effet sur la composition élémentaire de la couche structurale. Il conduit essentiellement à une argile à proton échangé. L'activation avec des solutions acides concentrées et chaudes conduit, quant à elle, à l'enlèvement des ions associés à la feuille octaédrique et peut ne pas produire une argile à proton échangé [97-99]. Généralement, il est admis que les argiles à teneur élevée en Magnésium ou Fer dans la couche octaédrique ont une tendance facile au lessivage que ceux qui ont une teneur élevée en Aluminium [96, 99-105]. L'activation par acide provoque une légère dégradation de la couche de silicates et par conséquent, la structure dans le centre de la plaquette reste inchangée après attaque par acide [86, 94, 97]. La dissolution de la couche octaédrique est un processus à premier ordre [100, 106], ce qui augmente non seulement avec l'augmentation de la concentration de l'acide, la température et le temps de contact, mais aussi avec l'augmentation de la teneur en Magnésium dans la couche octaédrique [85, 86].

Les résultats obtenus après l'activation par acide de cinq argiles de différentes compositions élémentaires ont montré que le type d'argile utilisé avait peu d'influence sur l'activité catalytique. Cette activité a été déterminée principalement par la mesure de l'épuisement du feuillet octaédrique et par la teneur en protons [97].

Dans la première étape du traitement acide, les protons H^+ remplacent les cations échangeables qui vont par la suite attaquer les couches tétraédriques et octaédriques [107]. La réaction d'échange est rapide s'il y a un bon contact entre l'acide et la Bentonite, et la quantité de protons disponibles est suffisante. Le taux de substitution est indépendant de la Bentonite si l'argile est à l'état naturel. Contrairement aux Bentonites saturées avec les cations métalliques, les Bentonites saturées en protons sont instables. Les couches sont attaquées en

surface et les protons hydratés sont intercalés entre les couches, même après séchage de la Bentonite activée et séparée, similaire à ce qui se passe en solution. Ce processus, connu sous le nom d' « autotransformation », transforme spontanément H⁺-Bentonites en (Al³⁺, Fe²⁺, Mg²⁺)-Bentonites tout en les laissant vieillir [108]. En dispersion aqueuse à 90 °C le processus se termine dans 4 jours de vieillissement [109].

La quantité des sites acides les plus forts diminue lors du vieillissement, tandis que la quantité de tous les sites acides faibles augmente avec l'avancement de l'auto-transformation. Les sites acides les plus forts sont connectés avec les protons libres présents dans la dispersion, tandis que les sites acides les plus faibles sont liés par titrage aux cations de structure libérée (Al³⁺, Fe³⁺ et Mg²⁺) et/ou à leurs espèces hydrolysées ainsi qu'à la déprotonation des groupes Si-OH.

Ces résultats montrent les sources d'acidité de la Bentonite activées par acide. Les ions d'aluminium hydratés dans des dispersions fraîchement saturées en protons contribuent à la formation des sites acides faibles, qui comprennent également des cations hydroxoaluminium oligomériques. La quantité de ces sites augmente pendant l'auto-transformation.

L'activation par l'acide chlorhydrique de la Bentonite se traduit par une augmentation de la surface spécifique. Elle est généralement caractérisée par la destruction de la structure originale de la Bentonite, l'élimination des cations octaédriques, l'absorption d'OH⁻ et la formation d'une phase riche en Si amorphe. Les montmorillonites riches en Mg sont plus facilement activées que d'autres formes parce que le Magnésium est un élément facilement à arracher.

III.6.3. L'origine de l'activité catalytique des argiles

La plupart des réactions catalysées par des Montmorillonite font usage de la nature acide de l'argile traitée par acide ou des minéraux argileux à cations échangées. Les deux activités acides Lewis et de Bronsted résultent des espèces d'aluminium ou de fer situés sur les bords de cristal [110].

L'activité de Brønsted, peut provenir soit de l'acide libre (dans certaines argiles activées par un acide), ou de la dissociation des molécules d'eau intercalaires liées par coordination aux cations intercalaires polarisés entre (M^{m+}). Il a été montré [111] que l'acidité dans ce dernier cas augmente à faibles teneurs en eau et est améliorée lors de l'utilisation de cations interfoliaires à charges élevées et à petits rayons atomiques tels qu'Al³⁺, Fe³⁺ ou Cr³⁺.



Où A est de l'eau ou des espèces organiques dans l'espace interfoliaire. H₃O⁺ ou les bases protonées sont disponibles pour d'autre réaction. Weiss [112] a suggéré que la concentration

de H^+ entre les couches pourrait être aussi élevée à 10 M dans certains cas. Pour les argiles activées par acide une partie significative de l'activité résulte d'ions Al^{3+} ou Fe^{3+} qui ont été libérés de la couche octaédrique et transférés à des bords de cristaux ou dans l'espace interfoliaire [113]. Dans ce cas, également, il y a une amélioration de l'activité découlant de la surface spécifique élevée (jusqu'à $300\text{ m}^2/\text{g}$) [114]. La réactivité Redox peut être dérivée soit de Fe^{2+} ou Fe^{3+} dans la couche octaédrique [115], soit à partir de l'échange de cations à activité redox tels que Cu^{2+} , Cr^{3+} ou Ti^{4+} dans l'espace interfoliaire, ou par déposition de métaux ou d'oxyde métallique sur le support argile.

IV. L'Or

IV.1. Introduction

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 [116].

Aujourd'hui la production d'Or est supérieure à 2800 tonnes par an (figure I.12) dont 75% est consacrée à la joaillerie [117].

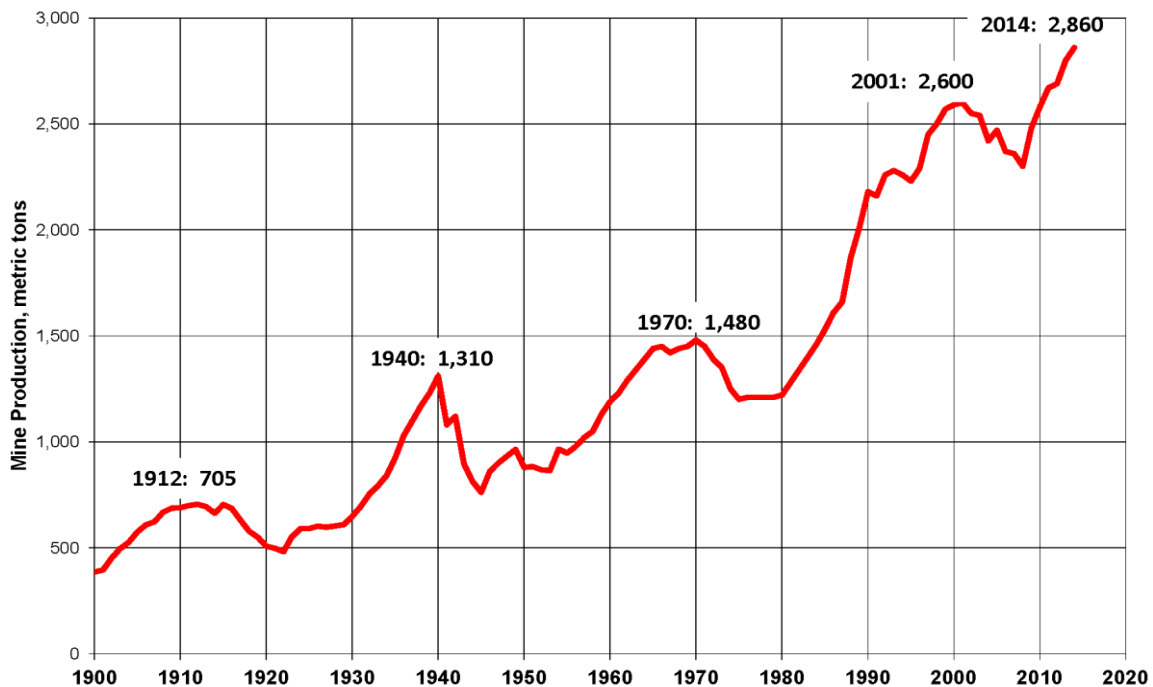


Figure I.12 : Production d'Or/an dans le monde de 1900 à 2020[117].

A 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 configuration électronique de l'Or est $[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^1$. En comparaison avec d'autres éléments du groupe 11. Le tableau I.5 montre la comparaison de certaines propriétés physiques des éléments du groupe 11 [118].

Tableau I.4: Propriétés physiques du groupe 11 dans le tableau périodique

Propriété	Cuivre	Argent	Or
Numéro atomique	29	47	79
Poids atomique	63.55	107.86	196.97
configuration Electronique	$[Ar]3d^{10}4s^1$	$[Kr]4d^{10}5s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$
Structure	Fcc	Fcc	Fcc
MP (°C)	1083	961	1064
BP (°C)	2570	2155	2808
Densité (g/ml)	8.95	10.49	19.32
Résistivité électrique ($\mu\text{ohm-cm}$)	1.673	1.59	2.35
Electronégativité	1.9	1.9	2.4
Affinité électronique (kJ mol^{-1})	87	97	193
Première énergie d'ionisation(kJ mol^{-1})	745	731	890
Rayon de métal en (12-coordination)/pm	128	144	144
Nombre d'isotopes naturels	2	2	1

IV.2. Catalyse par l'Or

IV.2.1. Perspective historique

L'Or était considéré historiquement comme un mauvais catalyseur par rapport aux autres métaux nobles jusqu'à la découverte dans les années 1980 où l'Or devenait un catalyseur très actif une fois dispersé sur des supports sous la forme de nanoparticules. Les premiers développements significatifs des catalyseurs à base d'Or sont connus depuis 1965, année où le fabricant allemand société Knapsack produit de l'acétate de vinyle par acétoxylation oxydante d'éthylène [119]. En 1973, Bond et Sermon ont procédé à l'hydrogénation du 1-pentène à l'aide de catalyseurs à base d'Or [120]. Trois décennies plus tard, la connaissance des catalyseurs à base d'Or a fait un pas énorme quand les groupes de Haruta [121] et Hutchings [122] ont présenté leurs catalyseurs à base de nanoparticules d'Or supportés sur charbon actif pour l'oxydation du monoxyde de carbone (CO) et l'hydrochlorination de l'acétylène, respectivement. 1998 est certainement l'une des plus années importantes dans l'histoire des

catalyseurs à l'Or lorsque Prati et Rossi ont démontré l'oxydation sélective d'alcools à l'aide de nanoparticules d'Or supportés en présence d'oxygène [123]. Après, Hutchings et coll. ont montré que l'Or sur support pouvait être utilisé pour la synthèse directe de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) en faisant réagir de l'hydrogène avec de l'oxygène dans des conditions non explosives [124]. Suite à cette constatation, les catalyseurs à base d'Or ont été utilisés dans plusieurs processus industriels de valeur en chimie durable tels que l'oxydation aérobie du méthanol en un produit chimique important, le méthylformate et des produits chimiques bruts de base pour la synthèse de polymères [125,126]. Le temps est enfin passé où commencent les catalyseurs à l'Or être des matériaux efficaces pour une large gamme d'applications (figure I.13), et le nombre de publications et de brevets a augmenté (figure I.14).

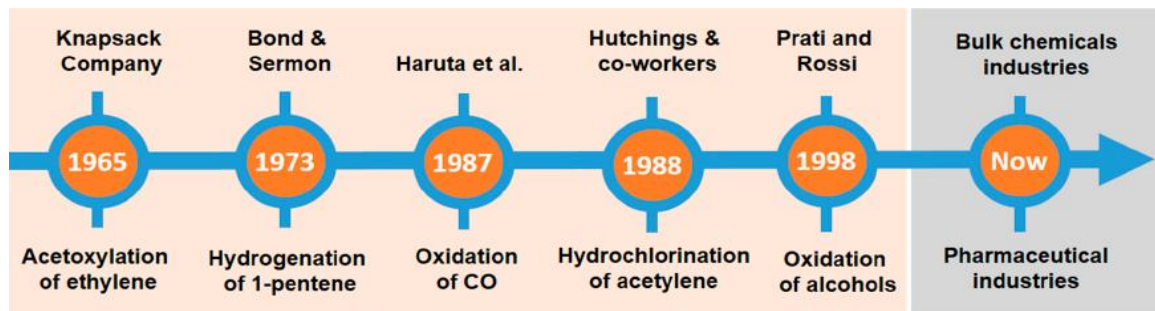


Figure I.13 : La carte de développement historique des catalyseurs à base d'Or dans les cinq dernières décennies [127].

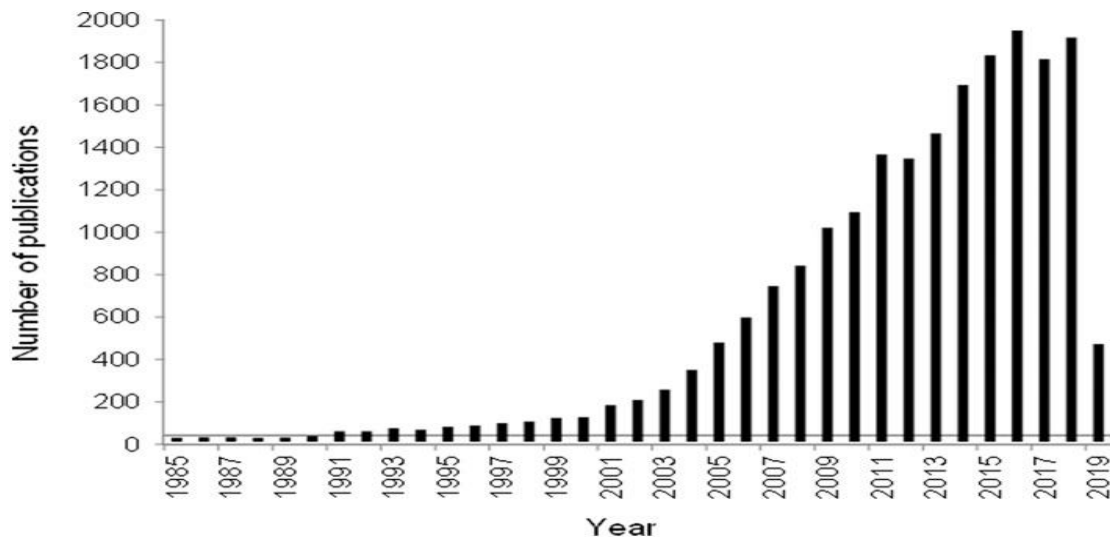


Figure I.14 : Nombre de publications sur le thème «Catalyseurs d'Or» pour la période allant de 1985 à mars 2019, selon la base de données Web of Science[128].

IV.2.2. Des percées pionnières

Deux observations importantes dans les années 80 ont complètement changé la perception générale de l'Or et ont mis en évidence les attributs spéciaux de l'Or en tant que catalyseur hétérogène, à savoir:

- Hutchings a prédit avec succès que l'Or serait le meilleur catalyseur pour l'hydrochloruration de l'acétylène [122].
- Haruta a découvert que les nanoparticules d'Or supportées sont très actives pour la réaction d'oxydation du CO à basse température [121].

a) Hydrochloration de l'acétylène sur des catalyseurs Au/C

En 1982, Hutchings a trouvé que l'Or était le catalyseur de choix pour l'hydrochloruration de l'acétylène [122]. Au début des années 1980, l'un des moyens de synthèse du chlorure de vinyle était la chlorohydratation de l'acétylène en utilisant du chlorure de mercure supporté sur carbone comme catalyseur. Ce catalyseur souffre de désactivation en raison de la sublimation du composant actif et donc un catalyseur plus stable pour remplacer ce catalyseur était un objectif de recherche important [122,129].

L'attention de Hutchings a été attirée sur un article de Shinoda dans lequel il a été observé qu'une gamme de chlorures métalliques, supportés sur carbone a donné un spectre d'activités pour cette réaction [129, 130]. La plupart des chlorures métalliques étaient divalents et la réaction d'hydrochloruration de l'acétylène pouvait être considérée comme un procédé à deux électrons et par conséquent, la décision a été prise de tracer les données présentées par Shinoda en fonction du potentiel d'électrode standard (figure I.15). Le tracé de la conversion en fonction de potentiel d'électrode standard donne une courbe lisse et cela prédit que l'Or Au^{3+} , sera le meilleur catalyseur pour cette réaction, et cette hypothèse a été confirmée dans des recherches ultérieures rapportées par Hutchings [129].

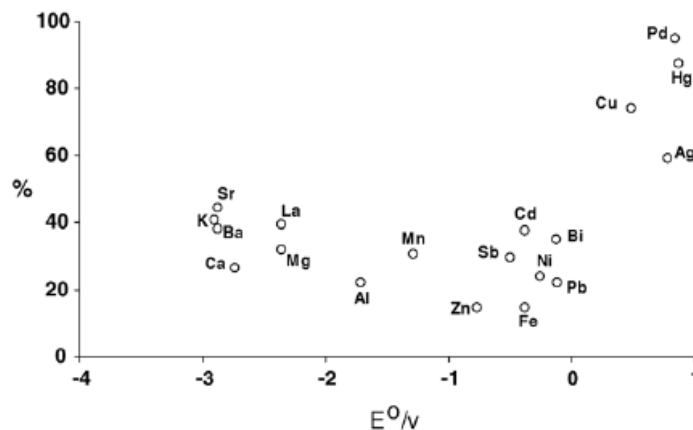


Figure I.15 : Corrélation de l'activité de l'hydrochlorination de l'éthylène avec le potentiel d'électrode standard [131].

Il a été constaté que, les catalyseurs à base d'Or se désactivaient lentement avec le temps et le taux de désactivation dépend de la température (figure I.16). Le taux de désactivation était au minimum à 100°C, mais à cette température, le catalyseur n'était pas suffisamment actif et des températures d'environ de 180°C sont préférées.

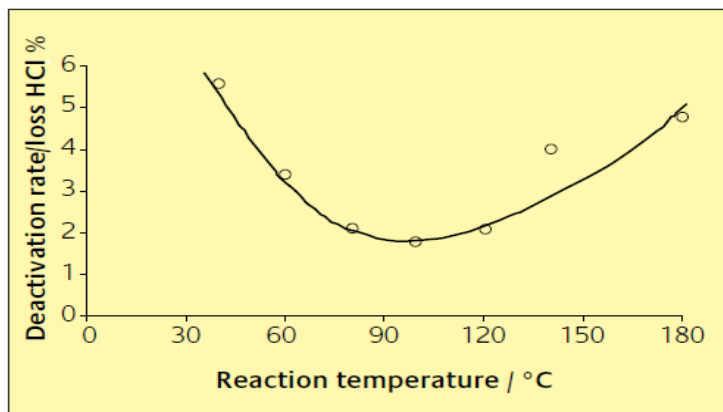


Figure I.16 : Taux de désactivation des catalyseurs Au/C pour l'hydrochloruration de l'éthyne en fonction de la température (510⁻⁵ mol% Au/C, C₂H₂: HCl =1:1,2)[131].

À des températures inférieures à 100°C, la désactivation a été provoquée par le dépôt de matériaux carbonés polymériques et à des températures plus élevées, la désactivation a été provoquée par la réduction de Au³⁺ en Au⁰ comme indiqué dans la spectroscopie Mossbauer détaillée de ¹⁹⁷Au (figure I.17). Il s'agissait d'une observation importante qui signifiait que la désactivation pouvait être arrêtée en co-alimentant du NO dilué avec la charge d'alimentation du réacteur [129,131]. Cela n'a eu aucun effet sur la sélectivité du catalyseur mais a empêché la désactivation. Le travail pionnier de Hutchings a été la première démonstration de la réactivation in situ des catalyseurs à base d'Or ainsi que la première démonstration claire que l'Or cationique (Au³⁺) peut être un catalyseur hétérogène efficace (Au³⁺ est l'espèce active pour la réaction de chlorhydratation de l'acétylène sur des catalyseurs à base d'Or supportés)[129,131].

De même le groupe de Hutchings ont démontré aussi que le catalyseur d'Or supporté présente une activité élevée unique vis-à-vis de l'hydrochloruration de l'acétylène par rapport à d'autres métaux ou alliages métalliques, tels que Rh, Pt, Pd, Au-Pd et Au-Pt. Cela suggère qu'il existe une grande marge de manœuvre pour développer des catalyseurs d'Or supportés pour cette importante réaction chimique.

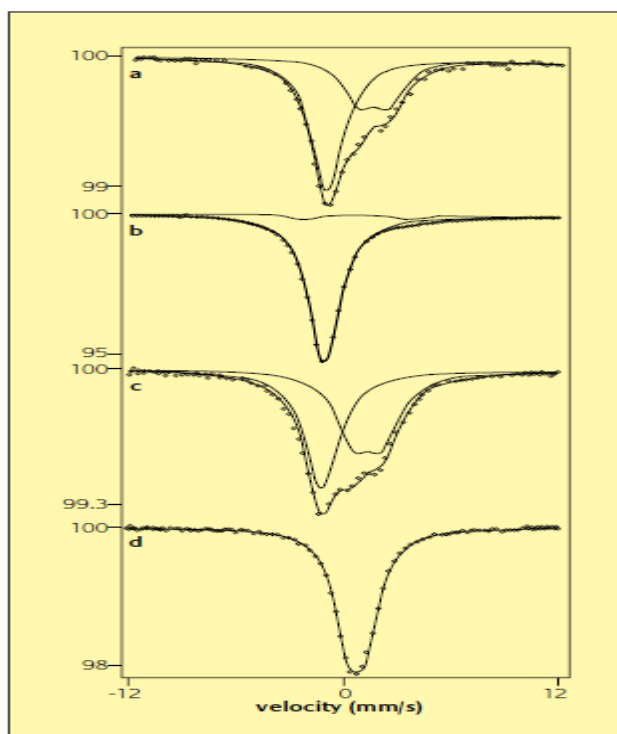


Figure I.17 : Spectres de Mössbauer ^{197}Au de: (a) 2% HAuCl_4/C (b) le même catalyseur après désactivation à 180°C pendant 6 h (C_2H_2 : HCl = 1: 1.1), (c) un échantillon du même type après réactivation par ébullition dans l'eau et (d) $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ cristallin [131].

b) Oxydation du CO à basse température sur des catalyseurs d'Or

Au début des années 80, Haruta a découvert que les nanoparticules d'Or supportées pouvaient être des catalyseurs étonnamment très actifs pour l'oxydation du CO à très basses températures et en particulier à des températures inférieures à 0°C [122].

Cela représente une activité extrêmement élevée qui ne peut pas être reproduite par d'autres métaux. Cette importante découverte a stimulé une grande partie de l'intérêt de la recherche qui est effectuée dans le domaine de la catalyse par l'Or aujourd'hui.

Plus important encore, ces premières recherches ont indiqué que les catalyseurs d'Or doivent être préparés de manière appropriée et généralement que de nombreux catalyseurs actifs comprennent de petites cristallites, de 2 à 4 nm d'Or supporté sur un oxyde.

De plus, l'oxydation de CO est maintenant utilisée par de nombreux chercheurs comme réaction d'essai standard pour explorer le mécanisme de réaction fondamental et par conséquent, pour comprendre les sites actifs des catalyseurs à base d'Or.

Pour l'hydrochloration d'acétylène utilisant un catalyseur Au/C, Hutchings a démontré que Au^{3+} est l'espèce active responsable de la réaction. Cependant, il y a eu beaucoup de débats concernant la nature du site actif pour l'oxydation du CO à l'aide de catalyseurs à base d'Or. Bond et Thompson ont proposé un modèle où ils ont suggéré que les atomes d'Or à l'interface

entre la particule Au et l'oxyde sont les centres actifs de l'oxydation du CO sur les catalyseurs d'Au supportés (figure I.18) [132,133].

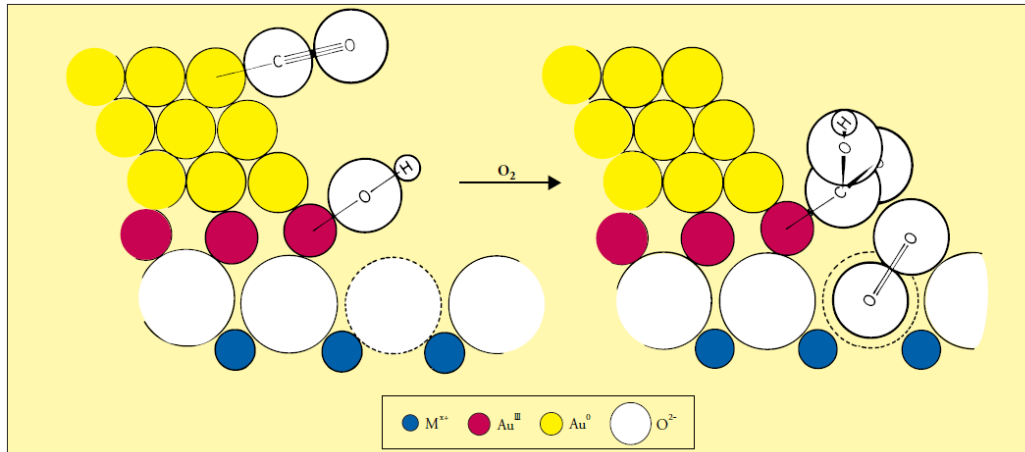


Figure I.18 : Mécanisme proposé par Bond-Thompson pour l'oxydation du CO [132].

Ce modèle implique un rôle important pour l'interface entre les particules d'Or et le support, ce qui a été partiellement confirmé par des études ultérieures. Néanmoins, dans ce modèle, on ne sait toujours pas si Au^{3+} ou Au est la forme active de l'Or. En utilisant un système modèle en combinaison avec Microscopie à effet tunnel (STM) et Spectroscopie à effet tunnel (STS) (figure I.19), le groupe de Goodman a rapporté une dépendance inhabituelle de la taille des particules d'Or supporté sur TiO_2 pour l'oxydation catalytique à basse température du CO et a suggéré que cette réactivité observée pourrait être attribuée à l'effet de taille quantique des très petites nanoparticules d'Or [134]. Seules les particules de taille de 2 à 3 nm sont actives. Cet effet a été attribué à l'oxydation des atomes d'Au qui sont en contact avec le support, illustrant ainsi l'importance du réglage des propriétés électroniques des nanoparticules d'Or pour atteindre une activité catalytique élevée.

En outre, le groupe Goodman a récemment rapporté que les films bi-couche d'Au bien ordonnés sur TiO_2 montrent une activité catalytique très élevée pour l'oxydation du CO par rapport au système de modèle de film monocouche d'Au qui est significativement moins actif [135]. Dans cet article, ils ont rapporté que l'Or n'est plus sous forme de nanoparticules, mais comme un film bi-couche supporté sur TiO_2 et qu'a une activité catalytique pour l'oxydation du CO environ 45 fois plus élevée que celle des clusters d'Au supportés sur TiO_2 .

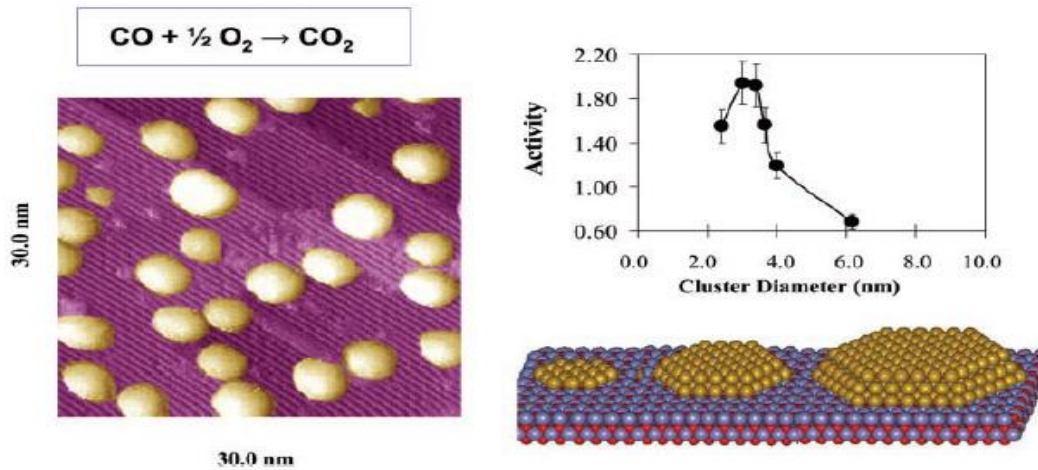


Figure I.19 : Effets de la taille des particules sur l'activité de l'Au supporté sur l'oxyde de titane pour l'oxydation du CO [136].

Par ailleurs, Norskov et Coll. ont indiqué que l'activation du CO était énergétiquement favorisée sur les particules d'Au contenant 10 atomes (figure I.20) [137], dans les deux voies de réaction, les barrières de réaction sont inférieures à 0,4eV, indiquant que l'oxydation du CO devrait être possible bien en dessous de la température ambiante. L'étude de Norskov suggère qu'avoir de petites particules ne suffit pas et que la taille et la forme des particules sont à la fois des paramètres importants pour l'activation et l'oxydation du CO. Boyen et Coll. ont suggéré que les particules d'Au contenant 55 atomes de 1,4 nm de diamètre sont très stables et pourraient être les sites actifs pour l'oxydation du CO [138].

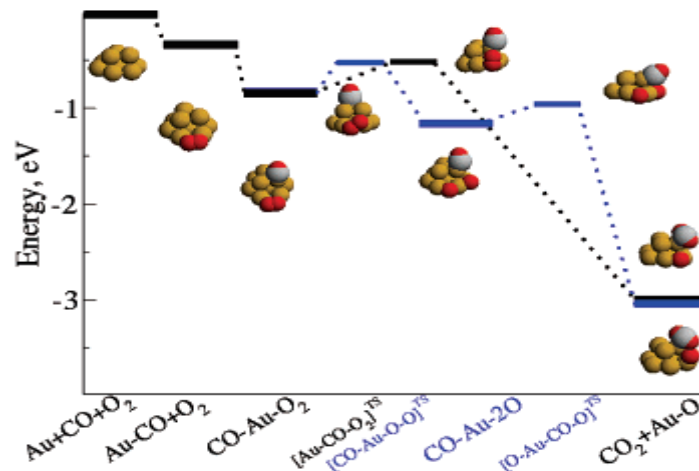


Figure I.20 : Profils de réaction pour l'oxydation du CO sur les particules d'Au₁₀. Toutes les énergies sont données par rapport au CO et à l'O₂ en phase gazeuse. Couleur noire, chemin direct; bleu, chemin indirect. Des lignes plus épaisses représentent des états stables, tandis que des lignes plus fines correspondent à des états de transition. Les sphères jaunes représentent les atomes Au, les sphères rouges représentent les atomes O et les sphères grises représentent les atomes C [137].

À ce jour, pour l'oxydation du CO sur les catalyseurs Au/TiO₂, la voie la plus probable suggérée est illustrée sur la figure I.21 [139].

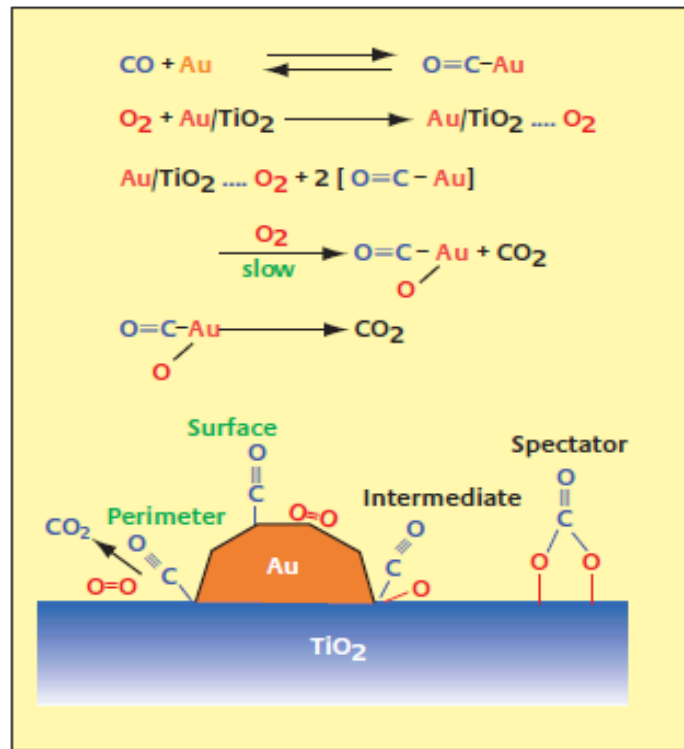


Figure I.21 : Représentation schématique des voies d'oxydation du CO sur Au/TiO₂ [139].

Récemment, une corrélation directe a été trouvée pour l'oxydation catalytique du CO et la concentration des centres F d'un support de MgO (figure I.22), impliquant un rôle critique des centres F de surface dans l'activation d'Or dans les catalyseurs Au/MgO [140]. Le groupe de Corma a montré que le support nanocristallin de CeO₂ est capable d'augmenter l'activité des nanoparticules d'Or pour l'oxydation du CO de deux ordres de grandeur par rapport au support régulier, suggérant qu'un fort effet synergique entre le support d'oxyde métallique et les particules d'Or existent à l'interface et qu'un support avec une morphologie et une structure spéciales peut influencer les propriétés catalytiques du catalyseur à base d'Or sur support brut [141].

Guzman et Coll. ont utilisé la structure fine d'adsorption des rayons X étendue (EXAFS) et la spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) pour caractériser la taille moyenne des particules et les états d'oxydation d'Or sur le support MgO pour l'oxydation du CO, et a signalé que l'activité catalytique des nanoparticules d'Or a augmenté avec une augmentation du rapport de l'Or cationique (Au⁺) à l'Or métallique (Au⁰) jusqu'à 60%, puis stabilisé (figure 1.23) [142].

Hutchings et Coll. ont montré que l' Au^{3+} est un composant majoritaire dans $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, un catalyseur très actif dans l'oxydation du CO, suggérant fortement que le site actif des catalyseurs hétérogènes peut varier selon la composition du catalyseur brut [143].

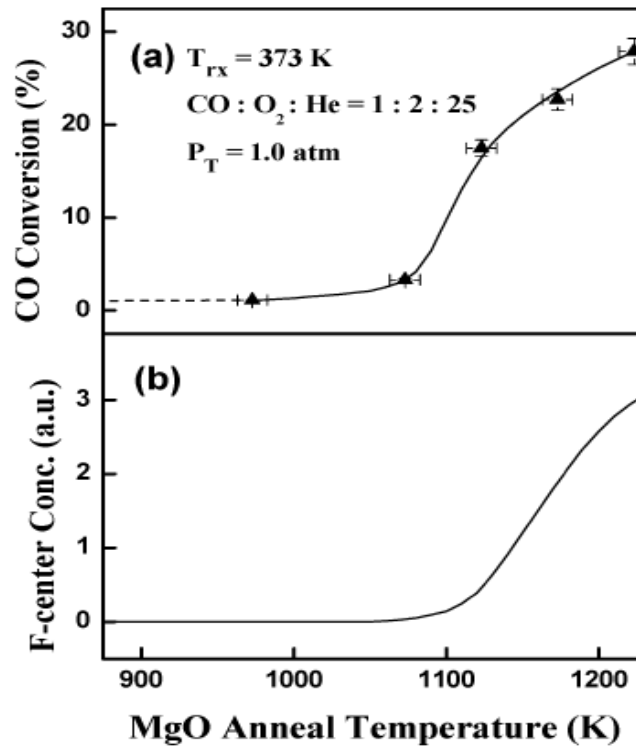


Figure I.22 : a) Conversion du CO en CO_2 par Au/MgO en fonction de la température de recuit du support MgO avant le dépôt de l' Au [143].

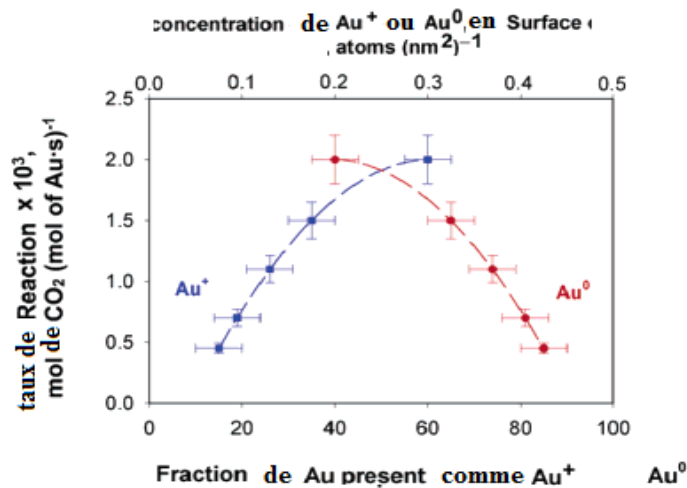


Figure I.23 : Corrélation de l'activité catalytique avec le pourcentage et la concentration en surface d'Or cationique et zéro valent [142].

VI.3. Méthodes de préparation des catalyseurs à base d'Or supportés

Le point crucial pour la production de catalyseurs performants à base d'Or est l'obtention de nanoparticules très bien dispersées. Pour cela, Certains facteurs pourraient avoir un effet sur la dispersion, tels que la méthode de préparation et le choix du support. La méthode de préparation influence fortement la taille des particules [142,144].

La littérature donne plusieurs méthodes de préparation. En règle générale, les nanoparticules métalliques peuvent être préparées à l'aide d'une variété d'approches comprenant des techniques physiques, chimiques, biologiques et hybrides. Chaque méthode présente des avantages et des inconvénients spécifiques. Les méthodes de préparation les plus courantes sont : dépôt-précipitation, co-précipitation, imprégnation et une réduction déposition [127].

a. Méthode de dépôt-précipitation

La méthode déposition – précipitation (DP) est l'une des méthodes les plus efficace dans la préparation des catalyseurs à base d'Or supportés pour atteindre une dispersion élevée et un dépôt uniforme des particules d'Or de petite taille (2-3nm) [145–147], cette méthode a été proposée pour la première fois par Haruta et Coll.[148,149]. La caractéristique principale de cette technique est le moyen de contrôler la valeur du pH. Le support choisi est d'abord ajouté à un sel d'Or, par exemple HAuCl_4 en solution aqueuse, suivi de l'addition d'une base tel que Na_2CO_3 , ou NaOH ou l'urée, pour ajuster le pH de la solution dans l'intervalle compris entre 6 et 10.

Le support adsorbe la solution d'Or obtenue et le mélange est incubé dans des conditions optimales de température, de concentration, d'agitation et de temps. Le mélange résultant est ensuite soumis à des traitements répétés des séquences de filtration, lavage et séchage pour obtenir le matériau solide sec. Un flux de H_2 peut être appliqué afin de réduire les ions Au^{3+} en Au^0 [150]. Les nanoparticules d'Or obtenus sont principalement localisés à la surface d'un support en oxyde métallique d'une granulométrie de 2 à 3 nm. Cette méthode convient parfaitement à des supports tels que : TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO , Al_2O_3 qui ont un pH au pointisoélectrique (pHPCN) supérieur à cinq [151-155]. Par contre, 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), des charbons actifs [156, 157], ou Zeolites [158] due à leur haute acidité. Dans le cas de l'argile lepoint de charge nulle (pHPCN) est inférieur à cinq (2,5) c'est pourquoi l'ajustement de pH de surface du support est nécessaire.

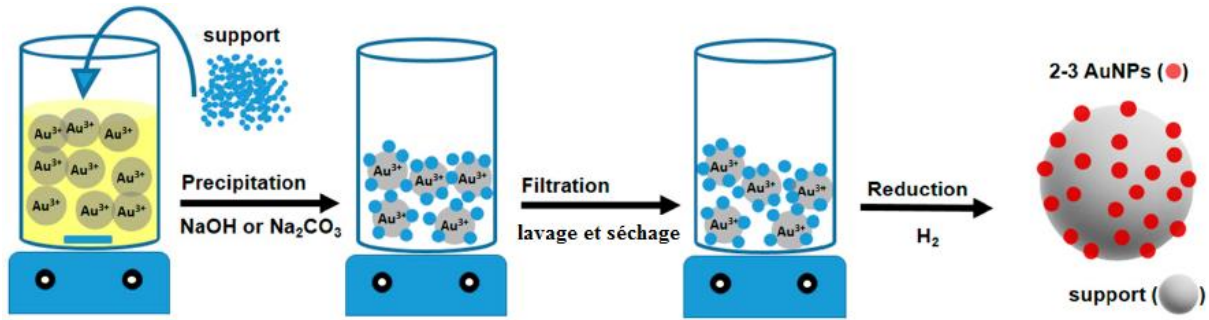


Figure I.24 : Illustration schématique de la préparation d'un catalyseur à base d'Or par dépôt-précipitation

Plusieurs paramètres influencent la formation des nanoparticules. 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. [153]. 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.

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 taille des particules d'Or augmente avec la température de calcination entre 200°C et 500°C ce résultat a été donné par la caractérisation par DRX d'une série de catalyseurs Au/ TiO_2 .

De façon générale, le taux de dépôt diminue lorsque le pH augmente. Tsubota et Coll. ainsi que Moreau et coll. font état d'un dépôt optimum à pH voisin de 6 dans le cas de Au/ TiO_2 P25 [157, 159]. Le taux de dépôt de l'Or ne dépasse généralement pas 60%, sauf dans le cas de faibles teneurs en Or. 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.

b. Méthode de co-précipitation

Comme la méthode dépo-précipitation (DP), la méthode de co-précipitation (CP) facile en une seule étape, utilise un sel d'Or en solution aqueuse [160, 161, 162]. La principale différence entre CP et DP est le mélange réactionnel. En effet dans le cas de la CP, le sel d'Or est mélangé à un précurseur de métal approprié sous agitation à une température donnée, suivie de l'addition d'un précipitant pour donner un co-précipité de carbonate ou d'hydroxyde.

La suspension résultante est ensuite filtrée, lavée et séchée avant la calcination du mélange à l'air pour donner les nanoparticules d'Or.

Bien que les particules d'Or résultantes soient uniformément dispersées, la taille des particules peut augmenter pendant la calcination, d'où il peut être difficile de la contrôler. Les AuNPs obtenus par cette méthode sont principalement noyés dans la matrice d'hydroxydes métalliques d'une taille moyenne de 2 à 3 nm. Ainsi, un petit pourcentage d'AuNP se trouvera à la surface de l'oxyde métallique. La méthode CP exige que le précurseur du support soit du carbonate ou de l'hydroxyde, qui peut être précipité avec $\text{Au}(\text{OH})_3$ lors de l'étape de dépôt [163].

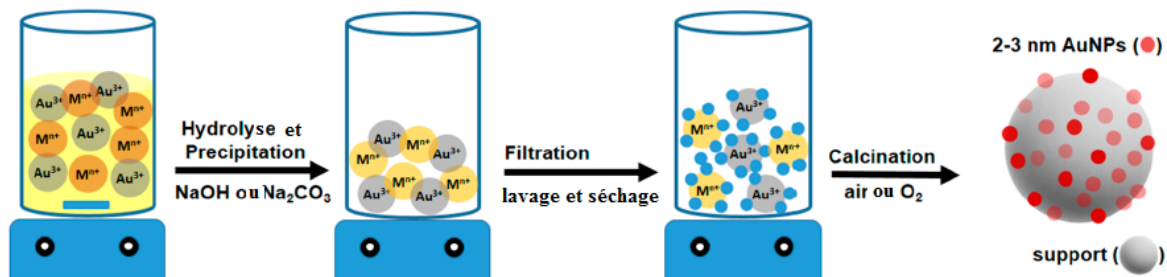


Figure I.25 : Illustration schématique de la préparation d'un catalyseur à base d'Or par co-précipitation

c. Méthode d'imprégnation

La méthode d'imprégnation (IMP) est largement utilisée dans la synthèse de catalyseurs en raison de sa simplicité et de son faible coût. Cette méthode est une version simplifiée des méthodes DP et CP. Différents types de supports en oxyde métallique peuvent être utilisés dans cette méthode et il n'est pas nécessaire d'ajuster le pH [154]. Le support séché est ajouté à la solution de sels d'Or dissous, qui est ensuite filtré, lavé et séché à une température appropriée avant la calcination des catalyseurs obtenus dans une atmosphère souhaitée (par exemple, dans un flux d' O_2 ou de H_2) [164]. Les AuNPs obtenus ont une large distribution de taille allant de 2 à 30 nm avec de nombreux chlorures résiduels. L'IMP est visiblement plus facile que DP ou CP et trouve une large utilisation dans l'industrie, par exemple, pour préparer des nano-catalyseurs d'Or où la résistance mécanique spécifique est une condition plus importante que la charge élevée du composant actif. Cependant, la méthode IMP présente des difficultés pour produire des AuNPs de taille requise, à moins que le support ne présente une structure poreuse bien définie. De plus, la faible proportion de composants actifs n'est pas favorable à la réaction catalytique. Bien que ce problème soit fréquemment lié à la taille des particules et à la distribution en taille, il semble que la faible activité des catalyseurs de l'IMP soit due à l'absence d'interaction entre les AuNP et le support utilisé. De plus, comme les

solutions au sel d'Or ont généralement un pH bas, cette approche n'est pas appropriée pour des supports tels que Al_2O_3 ou MgO , qui peuvent se dissoudre dans des solutions fortement acides [165].

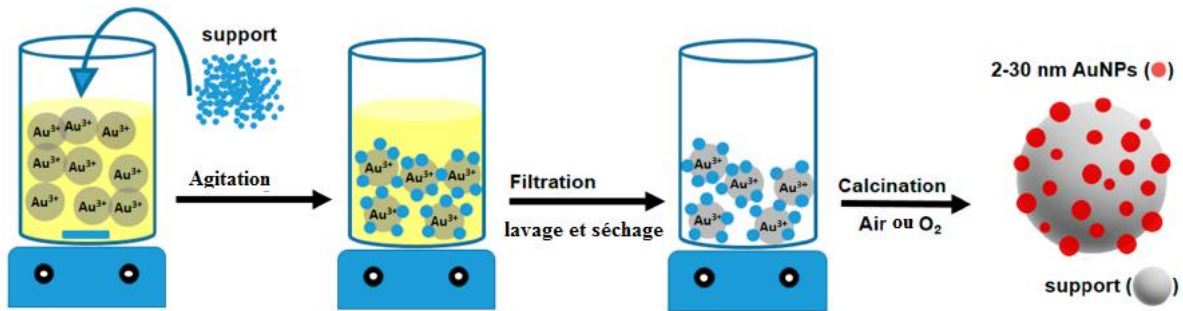


Figure I.26 : Illustration schématique de la préparation d'un catalyseur à base d'Or par imprégnation

d. Méthode de réduction-déposition

Le concept de la méthode de réduction-déposition (RD) est différent de celui des méthodes conventionnelles susmentionnées. Au lieu de charger le support avec AuNPs via frittage et réduction, une méthode alternative consiste tout d'abord à réduire les ions Au^{n+} au début en utilisant des méthodes appropriées (par exemple, la méthode de Brust-Schirmer ou la méthode de Turkevich-Frens) [127]. La réduction in situ des ions Au peut être réalisée individuellement ou en présence d'un support d'oxyde métallique. Cela conduit à un bon contrôle de la taille des particules d'Or. Le support est ensuite imprégné dans les AuNP résultants, qui sont complètement absorbés par le support. Enfin, le matériau AuNP sur support résultant est soumis à plusieurs traitements répétés de filtration, lavage et séchage. L'aspect crucial de cette approche est l'adsorption des AuNP par le support, ce qui nécessite une grande surface, une forte capacité d'absorption et une tolérance au lavage suffisante pour éviter une aggrégation des AuNPs.

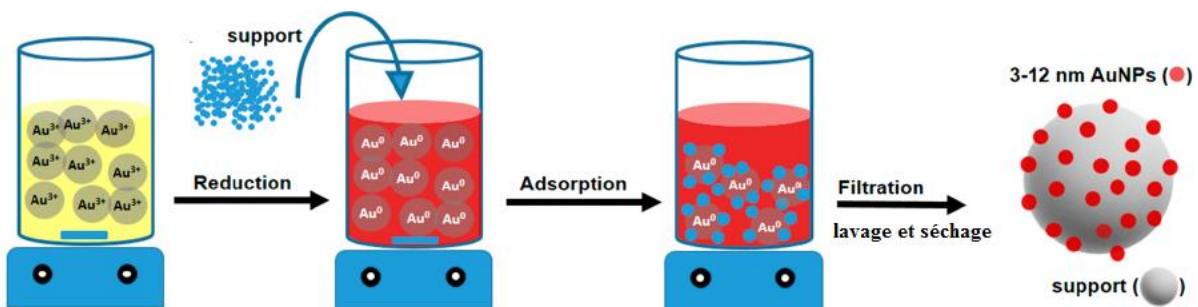


Figure I.27 : Illustration schématique de la préparation d'un catalyseur à base d'Or par réduction-déposition

IV.4. Stabilité des catalyseurs à base d'or

La stabilité des catalyseurs à base d'Or est devenue une préoccupation majeure en raison de la prise de conscience croissante que l'efficacité catalytique des particules d'Or dépend de manière significative des dimensions des particules. En effet, il a été confirmé que, lorsque la taille de particule de Or augmente, ses performances catalytiques diminuent considérablement pour diverses réactions organiques [166] et quelques autres [167]. Néanmoins, le problème réside dans le fait que ces petites particules ont tendance à grossir au cours des réactions et par conséquent à perdre progressivement leurs propriétés uniques. Dans les approches les plus courantes de production de catalyseurs à base d'Or, les polymères organiques et les supports solides sont couramment appliqués pour améliorer la stabilité des AuNP vis-à-vis de leur aggrégation, augmentant ainsi leurs activités catalytiques. Le polyvinylpyrrolidone (PVP), l'alcool polyvinylique (PVA) ou le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) sont les composés organiques les plus utilisés pour la stabilisation des particules d'Or [168]. Ces AuNPs peuvent être appliqués directement en tant que catalyseurs en phase liquide ou déposés sur des supports solides. Par exemple, Tsunoyama et Coll. [169] ont d'abord affirmé que les AuNP stabilisés par la PVP se révélaient très actifs dans la réaction d'homocouplage de l'acide phénylboronique en présence de H₂O. Les AuNPs peuvent également être obtenus à l'aide de supports solides lors de la synthèse de catalyseurs [170]. Cependant, les conditions de synthèse peuvent conduire à l'agglomération des AuNPs pris en charge. Dans ce contexte, la sélection de supports solides fournit une excellente plate-forme pour disperser et stabiliser les AuNPs.

IV.5. Facteurs influant sur l'activité catalytique des catalyseurs à base d'Or

Les principaux facteurs qui influent sur l'activité catalytique des catalyseurs à base de l'Or vis-à-vis de diverses réactions sont discutés en détail et résumés dans la figure I.28. Ces facteurs sont : la taille et la forme des particules, le mode de préparation, la nature du support, les interactions Or-support, et l'état d'oxydation de l'Or.

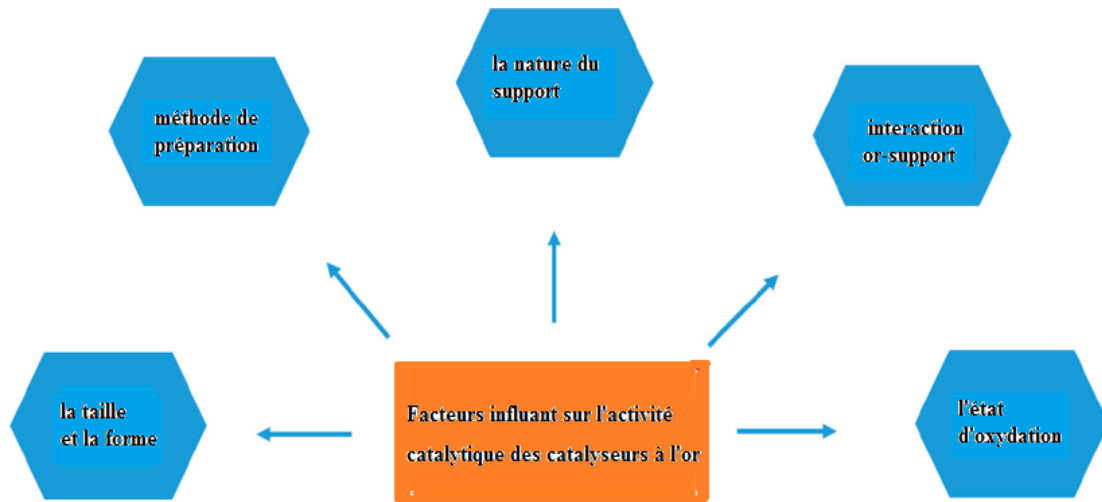


Figure I.28 : Facteurs influençant l'activité catalytique des catalyseurs à base d'Or.

a. Effet de la taille et de la forme des particules d'Or

La taille et la forme des particules d'Or doivent être optimisées pour améliorer les performances des nanoparticules d'Or supportés [171,172]. En général, la taille des particules d'Or doit être inférieure à 5 nm pour obtenir un catalyseur à base d'Or actif. De nombreuses études ont confirmé que l'activité catalytique du catalyseur d'Or augmente lorsque la taille moyenne des particules d'Or devient de plus en plus petite (Figure I.29) [173-175].

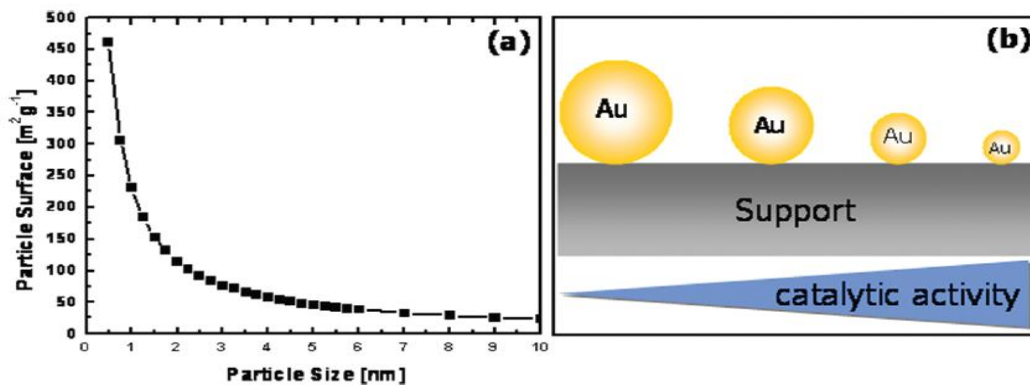


Figure I.29 : Relation entre la taille des AuNP avec leur surface (a) et l'activité catalytique (b) [174].

Comme nous avons vu précédemment, Haruta et Coll. [176] ont préparé des nanoparticules d'Or supportés sur TiO₂, Fe₂O₃ et Co₃O₄ et ont observé que l'activité catalytique était considérablement augmenté lorsque la taille de la particule d'Or était inférieure à 4 nm. Ils ont également indiqué que la taille optimale des particules d'Or devrait être d'environ 3 nm si le TiO₂ était utilisé comme support (figure I.30).

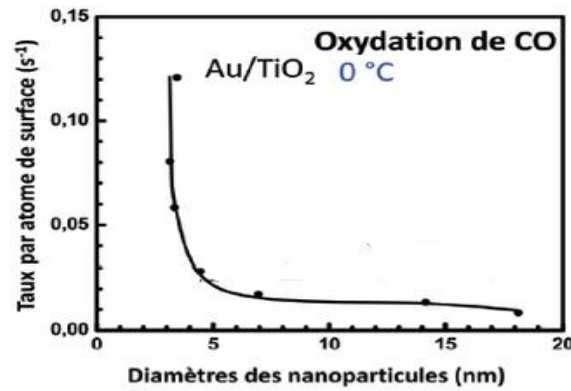


Figure I.30 : Évolution de l'activité catalytique de Au/TiO₂ en fonction de la taille de Au dans la réaction d'oxydation de CO à 0°C [122].

De plus, Goodman et Coll.[177] ont mené une série d'investigations microscopiques et d'études cinétiques de l'oxydation du CO en utilisant des AuNP supportés sur un monocristal de TiO₂(110) et un film mince de TiO₂(001), synthétisés par la méthode de dépôt en phase vapeur. Ils ont observé que l'activité catalytique de ce catalyseur était liée à la taille de clusters d' Au et que la meilleure activité coïncidait avec la transition métal-non-métal qui se produit lorsque la taille d' Au est de 3 nm. Hutchings et Coll.[178] ont également confirmé que la meilleure activité catalytique de l'oxydation du CO était obtenue avec un catalyseur Au/FeOOH en présence d'un agrégat d' Au de bicouches de diamètre inférieur à 1 nm, comportant environ 10 atomes d' Au.

Néanmoins, la taille de particule idéale pour un système catalytique a été présentée dans plusieurs études. Par exemple, Valden et Coll.[179] ont obtenu des nanoparticules de granulométrie d' Au allant de 1 à 6 nm déposés sur du TiO₂ monocristallin. L'activité catalytique de l'oxydation du CO a été obtenue lorsque la taille de la particule d' Au était de 2 à 4 nm. Laoufi et Coll. [180] ont rapporté qu'une particule d' Or de taille de 2,1 nm est optimale pour avoir la plus grande activité catalytique de l'oxydation du CO. De plus, lors de l'oxydation du CO et de l'époxydation du propylène en appliquant des nanoparticules d' Or supportés, la taille des particules doit être inférieure à 5 nm afin de renforcer l'activité catalytique et d'éviter tout sous-produit [181]. Divers groupes de recherche ont affirmé que la taille des particules était un facteur déterminant dans la performance d'un catalyseur [182]. De plus, on sait que la tendance catalytique des catalyseurs supportés multi-éléments repose extrêmement sur la taille des particules métalliques et sur leurs interactions communes [183]. Par conséquent, les catalyseurs Au/FeOx/TiO₂ avec de petites particules d' Or ont été testés pour l'oxydation du toluène. Les résultats ont clairement confirmé que les catalyseurs se

révélaient très actifs avec une grande stabilité pour l'oxydation totale du toluène avec une grande stabilité dans les conditions catalytiques.

Avec la taille des particules d'Au, l'efficacité des catalyseurs à base d'Or dépend aussi de la forme des particules [184,185]. Par exemple, Khalavka et Coll.[186] ont confirmé que les « nanorodes » d'Au donnent une activité catalytique élevée dans la réduction du p-nitrophénol par rapport aux nanoparticules d'Au de formes sphériques ou de sphères creuses. Chiu et Coll. [187] ont rapporté que les particules d'Au de forme anisotropi pourraient être modifiées en vue de la réduction de la para-nitroaniline (4-NA) en raison de la modification de la surface du cristal. Jiji et Coll. [188] ont également montré que les « nanorodes » d'Or ont une plus grande activité catalytique dans la réduction de 4-NA par rapport aux particules d'Or de forme osseux et sphériques.

b. Effet de la méthode de préparation des catalyseurs à base d'Or

Comme indiqué dans la section précédente, l'activité catalytique des catalyseurs à base d'Or supportés dépend extrêmement de la taille des nanoparticules.

La méthode de préparation de catalyseurs a certainement une forte incidence sur la taille des particules [182, 189, 190].

Parmi les différentes méthodes de préparation de catalyseurs d'Au, la méthode d'imprégnation trouve des applications particulièrement fréquentes.

Cette méthode implique l'imprégnation du support avec des nanoparticules d'Or générés par la réduction de HAuCl_4 et peut produire un diamètre moyen de nanoparticules d'Au d'environ 2 à 30 nm.

L'inconvénient majeur de cette approche est la présence d'ions chlorure provenant du précurseur d'Au.

Bien qu'une technique de greffage en phase gazeuse utilisant des AuNP colloïdales mono-dispersées stabilisées par un polymère approprié puisse être utilisée pour éviter la contamination par des ions chlorure, cela conduit à une taille de particule AuNP supérieure à 10 nm, ce qui est plus grand que l'optimum.

Il existe d'autres méthodes permettant d'obtenir des catalyseurs d'Au avec des niveaux élevés d'activité comme les dépôts-précipitation et co-précipitation. Grisel et Coll.[191] ont étudié l'activité catalytique d'AuNPs supportés sur Al_2O_3 vis-à-vis de l'oxydation totale du méthane. Ils ont conclu que le catalyseur préparé par la méthode dépôt-précipitation présentait une meilleure activité par rapport à celui obtenu par la méthode d'imprégnation. Une telle observation pourrait être due à la présence de petites particules d'Au.

En plus, Andreeva et Coll.[192] ont étudié l'activité de catalyseurs Au/CeO₂ modifiés par du vanadium et synthétisés par deux méthodes différentes de dépôt-précipitation. La première méthode notée (DP) traite du dépôt d'Or sur un support CeO₂ calciné et la seconde notée (IMP) consiste à une imprégnation sur un hydroxyde de cérium fraîchement précipité. Ils ont constaté que les catalyseurs obtenus par la méthode DP étaient plus actifs que ceux obtenus par IMP, du fait que l'Or restait incorporé à la majeure partie de CeO₂. Un tel comportement conduit à une diminution de la concentration de centres actifs en Or.

La discussion précédente a permis de conclure que la méthode de préparation de l'Or est très importante pour déterminer le comportement catalytique des catalyseurs à l'Or.

c. Effet de la nature de support

L'une des propriétés importantes de la catalyse par l'Or est que son comportement catalytique dépend de la taille et de la morphologie des particules métalliques mais aussi les supports utilisés jouent un rôle essentiel dans l'activité du catalyseur.

Il existe de nombreux types de supports, tels que les zéolithes, les oxydes métalliques, le charbon actif, les nanotubes de carbone (NTC), les polymères, Les structures organométalliques poreuses (MOF) et les argiles, qui ont été utilisés pour empêcher l'agglomération de nanoparticules métalliques (par exemple, nanoparticules d'Or) au cours de réactions [193–195].

Plusieurs études ont également indiqué que la nature du support et ses interactions avec les nanoparticules d'Or influent sur l'activité catalytique [196–198].

Le support joue généralement plusieurs rôles, par exemple augmenter la stabilité thermique du catalyseur et réduire les coûts, tout en fournissant une grande surface et un niveau élevé de dispersion de la phase active.

Ces caractéristiques sont essentielles pour l'obtention de catalyseurs hautement actifs et sélectifs. Par exemple, le type de support utilisé pour l'oxydation du CO dépend généralement de sa capacité à fournir de l'oxygène réactif : des supports réductibles, comme Fe₂O₃ et CeO₂ présentent une meilleure performance catalytique dans l'oxydation du CO par rapport à ceux qui sont supportés sur un support non réductibles comme Al₂O₃ et MgO [199].

Certains rapports indiquent qu'aucune activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation du CO à 227°C n'a été observée avec du titane seul ou des nanoparticules d'Or seul. Cependant, la dispersion de ces nanoparticules d'Or sur un support en titane a révélé un niveau suffisant d'activité catalytique même à 25°C ce qui démontre les effets importants du support [200].

Il a été également démontré que le type spécifique de support influençait l'activité catalytique de nanoparticules d'Au. Par exemple, l'oxydation du CO peut être réalisée en

utilisant des nanoparticules d'Or supportés sur une gamme de supports (par exemple, TiO_2 ou CaO), par contre des résultats similaires ne sont pas obtenus en utilisant des supports acides, tels que le charbon actif ou Al_2O_3 . Aux températures ambiantes, l'utilisation d'un support $\text{Mg}(\text{OH})_2$ s'est avérée optimale pour l'oxydation du CO, bien que ce support soit désactivé après trois mois [127].

L'effet du support dans cet exemple est attribué à la structure du catalyseur modifié. Récemment, les MOF sont apparus comme la nouvelle interface entre les catalyseurs hétérogènes et les supramolécules. La stabilité thermique exceptionnelle des MOF et la taille réduite des pores en font un excellent support pour la stabilisation des nanoparticules métalliques. Les critiques rapportées par Zhang et Coll.[201] et Corma et Coll. [202] donnent une synthèse des travaux réalisés sur les MOF et leurs applications. De plus, la forme du support joue un rôle important dans le comportement de l'activité catalytique du catalyseur à base d'Or. Plusieurs études ont suggéré qu'une concentration élevée d'ions Ce^{3+} sur des plans spécifiques améliore de manière efficace les activités catalytiques dans diverses réactions [203, 204]. De plus, la morphologie des supports de CeO_2 a montré un résultat important sur l'activité des catalyseurs Au/CeO_2 dans la réaction du gaz à l'eau (WGS) [205].

Carltonbird et Coll. ont préparé différentes formes de CeO_2 , telles que la forme de bâtonnets, cubes, polyèdres et octaédriques recouvertes par des nanoparticules d'Or [206]. Ils ont confirmé que les différentes formes de CeO_2 présentaient des performances catalytiques différentes pour l'oxydation du monoxyde de carbone. Parmi eux, les nanoparticules supportés sur du CeO_2 en forme de tige ont présenté le meilleur taux de conversion du CO (97,9% à 30°C), tandis que le CeO_2 de forme octaédrique présentait le taux de conversion du CO le plus faible (27,7%).

d. Effet de l'interaction Au-Support

Il est connu que l'interaction métal-support est l'un des paramètres importants dans la description des propriétés catalytiques des catalyseurs métalliques supportés [207, 208].

La notion de l'interaction métal-support a été introduite pour expliquer que le TiO_2 modifiait considérablement les propriétés catalytiques des nanoparticules de métal supportées [209,210]. De plus, la stabilité des catalyseurs est généralement influencée par l'interaction métal-support en raison de modifications des sites de frontière des supports métalliques qui peuvent à leur tour avoir un impact significatif sur les différentes étapes de la réaction et par conséquent, sur l'activité catalytique globale des catalyseurs. En fait, différents mécanismes (transfert de charge et débordement, par exemple) peuvent expliquer comment l'interaction métal-support peut influencer sur l'activité catalytique et la sélectivité.

Différents groupes de recherche ont montré l'importance et la manipulation des interactions métal-support par divers moyens. Overbury et Coll. [211] ont démontré que pour des nanoparticules d'Or de taille égales supportés sur SiO_2 et TiO_2 , l'activité catalytique des Au/TiO_2 était plus grande par rapport à celle de Au/SiO_2 , en raison d'une interaction plus forte métal-support de Au/TiO_2 . De même Yu et Coll. [212] ont revendiqué une forte dépendance de la taille du Au vis-à-vis des interactions métal-support dans les catalyseurs Au/TiO_2 .

De plus, une activité catalytique élevée vis-à-vis de la réaction du gaz à l'eau (WGS) a été mise en évidence pour un catalyseur $\text{Au/CeO}_x/\text{TiO}_2$ [213]. Cette forte activité catalytique a été attribuée aux propriétés chimiques du Ce_2O_3 , qui a été formé par l'interaction avec le TiO_2 et son effet aux interfaces $\text{CeO}_x\text{-Au}$. Récemment, Tang et Coll. [214] ont confirmé qu'une forte interaction entre les nanoparticules d'Or et l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) améliorerait non seulement la résistance au frittage des particules d'Or lors de la calcination, mais également améliorerait leur sélectivité et réutilisabilité dans la réaction en phase liquide.

Bao et Coll. [215] ont préparé des nanoparticules d'Or hautement dispersés sur un support de carbure de molybdène (Mo_2C). Ainsi, un fort transfert de charge interfaciale entre le métal et le support conduit à une activité remarquable dans la réaction du gaz à l'eau (WGS) à basse température.

Zhang et Coll. [216] ont démontré également un nouveau concept de chimie par voie humide interaction métal-support créée par des nanoparticules d'Or supportés sur l'oxyde de titane. La découverte stratégique consistait à utiliser une interaction rédox entre les précurseurs Au^+ et Ti^{3+} en solution aqueuse, ce qui accélère l'oxydation du CO en raison de l'interface Au-TiO_x .

Cependant, bien que le nombre de travaux réalisés sur l'interaction métal-support soit très important, il nous semble que le mécanisme qui explique ces interactions et leurs influences sur l'activité catalytique n'est pas suffisamment maîtrisé et que d'autres investigations dans ce domaine doivent être menées.

Récemment, des nanotubes de carbone (NTC) ont été utilisés comme support de catalyseur dans l'espoir d'améliorer les performances catalytiques des catalyseurs dans différentes applications en raison de leur conductivité thermique, de leur grande surface spécifique et de leurs surfaces fonctionnalisables [217, 218].

En particulier, les canaux uniques des NTC devraient fournir un environnement de confinement intéressant pour les nanoparticules de métal supportées, ce qui conduit à un catalyseur efficace. Par exemple, Liu et Coll. [219] ont rapporté que les particules d'Or supportés sur les NTC ont une activité photo-catalytique en oxydation du cyclohexane (conv

= 14,64%) avec une sélectivité élevée de 86,88% du cyclohexanol en utilisant de l'air comme oxydant à la température ambiante. Pan et Coll.[220] ont également signalé que différents NTC pouvaient être liés aux nanoparticules d'Or par la formation de liaisons imides -(C=O)NH- dans des conjugués Au-nanotube de carbone à parois multiples(Au-MWNT) en utilisant plusieurs étapes et conditions de réaction.

e. Effet de l'état d'oxydation de l'Or

Différentes études rapportent l'importance de l'état d'oxydation de Au (que ça soit (Au⁰), Au (I) ou Au (III)) pour l'activité des catalyseurs à base de nanoparticules d'Or [221, 222].

Le problème principal dans l'explication des effets des états d'oxydation de l'espèce d'Au active est lié à l'efficacité et à la complexité des complexes d'Au ou aux nanoparticules d'Au pris en charge dans différentes réactions. Cependant, les complexes d'Au ont également été mis en évidence dans certains exemples spécifiques. Par exemple, Fukuda et Coll.[223] ont rapporté que le sel d'Au(III) était actif pour l'addition intramoléculaire d'une amine à un alcyne dans des conditions douces. Plus tard, ils ont également observé que les cétones étaient obtenues par hydratation d'alcyne à l'aide du complexe d'Au(III) [224]. Yang et Coll. ont rapporté l'utilisation de Au(I) pour l'addition de phénols et d'acides carboxyliques aux oléfines [225]. Le mécanisme de réaction a confirmé que Au (I) se lie et active l'oléfine pour l'addition nucléophile en utilisant des phénols ou des acides carboxyliques, suivie d'une étape de transfert de proton permettant d'obtenir le produit final et enfin régénère le catalyseur Au (I) (figure I.31).

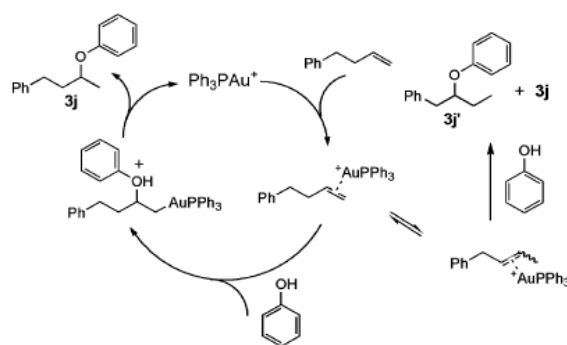


Figure 1.31 : Mécanisme catalytique proposé pour la conversion du 4-phényl-1-butène en 4-phényl-2-butène dans une solution de toluène à l'aide d'un catalyseur Ph₃PAuOTf [225].

En ce qui concerne les états d'oxydation d'Au supporté, il est très difficile de comprendre le mécanisme exact impliqué dans de telles réactions car le type de support joue également un rôle important dans la catalyse. Les espèces (état d'oxydation) Au peuvent être détectées en utilisant la spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) grâce à la déconvolution du pic typique Au 4f^{7/2}.

Dans les premières études, Hutchings et Coll.[127] ont montré que l'espèce active dans la réaction d'hydrochlorination de l'acétylène pour produire du chlorure de vinyle à l'aide des nanoparticules d'Or supportées obtenues par les métaux capables de former des complexes métastables était Au(I).

Norskov et Coll [226] ont rapporté que les atomes d'Or situés aux coins et aux bords des clusters d'Or sont considérés comme des sites très actifs. De même, dans le cas des nanoparticules d'Or déposées sur des supports à base d'oxyde de cérium, l'interaction entre les réductions réversibles Ce^{4+}/Ce^{3+} et Au^{3+}/Au^+ sont à l'origine des performances catalytiques élevées de Au/CeO₂. De plus, il a été proposé que la surface de TiO₂ contient des ions Au⁺ dans le cas de Au/TiO₂ qui sont responsable de l'activation du CO. L'effet synergique entre les nanoparticules d'Or et le support joue un rôle important dans l'obtention d'un catalyseur actif à base d'Or, qui pourrait être renforcé par la formation des ions positifs d'Or à la surface des nanoparticules. Louis et Coll.[227] ont également confirmé que des espèces d'Or ont été obtenues à l'état d'oxydation (III) au cours de la synthèse des nanoparticules d'Or sur TiO₂ à l'aide d'une méthode déposition-précipitation utilisant respectivement la soude et l'urée comme agent précipitant. Ces ions commencent à se transformer à la forme métallique Au⁰ à une température de calcination sous air de 100 et 200°C et les tailles des particules passe de 1,5 à 3,5nm à la fin de l'étape de calcination. Par conséquent l'activité catalytique en oxydation du CO augmente donc avec l'augmentation de la fraction métallique d'Or et atteindre son maximum après calcination à 200°C.

En plus, plusieurs autres études ont montré que les espèces d'Or oxydées (c'est-à-dire Au^{δ+}, Au¹⁺, Au³⁺) sont plus actives que les nanoparticules à l'état métallique Au⁰ dans le cas de l'oxydation du CO [228–230]. En revanche, Haruta et Coll. [231] ont indiqué que l'Or métallique (Au⁰) est très actif par rapport aux autres espèces d'Or dans le cas d'autres réactions.

Ainsi, des mesures spectroscopiques IR examinant la présence de l'Or (Au⁺) cationique et de l'Or (Au⁰) zéro valent pendant l'oxydation du CO indiquent que le site actif est composé des deux espèces à la limite extérieures de la jonction (figure 1.23).

Bond et Thompson [132] ont proposé différentes étapes intermédiaires montrant que Au⁰, qui adsorbe le CO et Au³⁺ qui active les groupes hydroxy de surface pour la réaction avec le CO adsorbé afin de former un carboxylate adsorbé.

Delannoy et Coll.[233] ont établi que l'activation des nanoparticules d'Or supportées sur CeO₂ par H₂ à 300°C conduit à l'obtention d'un catalyseur hautement efficace pour la combustion totale de propène, comparé à celui activé sous un mélange d'O₂/He à 500°C.

Zhang et Coll.[234] ont étudié de manière approfondie l'importance de la présence d'états de valence mixte (par exemple, Au^0 et Au^{3+}) sur Au/CeO_2 macroporeux. Ils ont conclu que les états de valence mixte de Au^{3+} et Au^0 dans les catalyseurs Au/CeO_2 macroporeux fraîchement préparés peuvent être les facteurs clés pour l'amélioration de l'efficacité catalytique de l'oxydation du formaldéhyde.

V. Incorporation de nanoparticules métalliques dans des couches ou des nanopores de minéraux argileux

Introduction

Les particules métalliques à l'échelle nanométrique sont des matériaux avancés dotés de nouvelles propriétés électroniques, optiques, magnétiques et catalytiques. Leurs performances accrues résident dans le rapport surface/volume fortement accru et souvent, dans la relaxation structurelle induite par la surface/l'environnement qui se produit à l'échelle nanométrique [235].

Cependant, les nanoparticules nues sont instables thermodynamiquement et cinétiquement en solution. Afin d'empêcher l'agglomération des particules et de contrôler la taille des particules, divers stabilisants tels que des polymères, des tensioactifs, etc. sont utilisés [236].

Les minéraux argileux, sous forme naturelle ou modifiée, sont des matériaux peu nocifs pour l'environnement, facilement disponible et non coûteux qui peuvent être utilisés comme support pour diverses nanoparticules métalliques agissant en même temps que stabilisant. Des nanoparticules de métal supportées par l'argile comme Cu, Ag, Au et des nanoparticules de métaux nobles comme Rh, Ru, Pt, Pd sont rapportées dans la littérature avec leurs excellentes et nouvelles applications catalytiques. Les Montmorillonites, Montmorillonite sodique, Montmorillonite pontée au métal et Montmorillonite activée par acide sont étudiées comme support/stabilisateur de nanoparticules de métal ou d'oxyde métallique. De nombreuses techniques, y compris des moyens physiques et chimiques, ont été développées afin de supporter les nanoparticules métalliques dans les solides. Les voies physiques comme l'irradiation aux micro-ondes, la sonication, l'ablation laser pulsée, etc. nécessitent généralement des instruments à haute température et coûteux.

Les méthodes chimiques comprennent la réduction chimique à l'aide d'un agent réducteur, la réduction électrochimique, la réduction photochimique et l'évaporation (le dépôt chimique en phase vapeur). Dans la littérature, des méthodes simples et pratiques sont couramment utilisées de nos jours [135].

V.1. Méthode de réduction par l'hydrogène.

L'hydrogène est un puissant réducteur pour la réduction des ions métalliques en nanoparticules métallique. La réduction à l'hydrogène est une méthode propre, où aucun sous-produit n'est formé à partir du réducteur. Le dégazage de solution de l'ion métallique sous pression réduite puis purge du gaz d' H_2 dans la solution est un moyen efficace pour convertir les ions métalliques en nanoparticules métalliques.

En 1988, Harrison et Coll. ont signalé la formation de nanoparticules de Pt à la surface de la montmorillonite par réduction par l'hydrogène à $140^\circ C$ de la montmorillonite intercalée par complexe tétra-amine de Pt^0 [237]. Dans une autre étude, Thakker et Coll. [238] ont rapporté la synthèse de nanoparticules de rhodium intercalés dans la montmorillonite par dégradation oxydative des tris (phénantroline)-Rh(III) suivie d'une réduction sous atmosphère d'hydrogène.

Plus tard, le dépôt de nanoparticules de Pt^0 sur la montmorillonite et l'hectorite a été effectué par cette méthode par Lambert et Coll. [239]. Les échantillons ont été préparés par dépôt d'un complexe de $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ sur les argiles pontées par Al_{13} , suivi par réduction sous hydrogène. Ils ont souligné que le dépôt de Pt variait selon la nature des argiles et des procédures de pontage. Dans le cas des argiles à piliés de Keggin- Al_{13} , les nanoparticules de Pt^0 étaient situées dans l'espace interfoliaire, tandis que dans le cas de l'argile à piliés de Al_{13} -heidi, les particules se sont formées principalement à l'extérieur des couches d'argile.

V.2. Méthode de réduction par polyols.

Le procédé Polyol a été initialement développé par Fievet et Coll. puis adopté par Xia et Coll. [240–242] comme méthodologie générale pour le contrôle de la forme dans les structures métalliques.

Dans ce procédé, le polyol agit à la fois comme solvant et agent réducteur. Lorsque les solvants fonctionnent comme réducteurs, moins de sous-produits sont générés dans le système après réduction des sels métalliques. Le procédé au polyol, utilisant du polyol ou du diol comme réactif réducteur a été largement appliqué pour réduire les sels métalliques en particules métalliques.

Pour la première fois, Komarneni et Coll. [243] ont rapporté la préparation de nanoparticules de Cu intercalés dans la montmorillonite par une voie de réduction des polyols en chauffant au reflux une montmorillonite intercalée par d'acétate d'hydroxy de cuivre à $195^\circ C$ en utilisant de l'éthylène glycol comme agent réducteur dans une atmosphère d'Ar. Plus tard, le même groupe utilisant la même méthode de réduction pour préparer des

nanoparticules de cuivre-cuivre améliorés de 4 à 5 Å intercalés et déposés sur la surface externe de la montmorillonite [244,245].

À un stade ultérieur, cette voie de réduction a retenu l'attention des autres groupes pour l'immobilisation de diverses autres nanoparticules métalliques sur la montmorillonite. Un procédé au polyol avait été utilisé pour préparer des nanoparticules de Pd dans différents environnements par Crocker et Coll. Ils ont signalé la réduction des complexes électrophiles de Pd (II) intercalés dans la montmorillonite à 0°C dans MeOH, pour produire des nanoparticules de Pd de 2 à 3 nm [246]. La réduction in situ du Ni et de l'Ag dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite à l'aide d'éthylène glycol bouillant a été signalée par Rao et Coll. [247]. Ils avaient pris respectivement l'acétate de nickel hydraté et le nitrate d'argent comme précurseurs métalliques du Ni et de l'Ag. Ils ont trouvé des nanoparticules dans la gamme de diamètre de 8 à 45 nm par réduction de l'acétate de nickel dés-intercalé ou du nitrate d'argent, où de petites particules métalliques de 4 à 5 Å sont restées à l'intérieur de l'argile.

Dans un autre rapport de Dutta et Coll, [248] rapportent que des nanocomposites de Ni⁰-montmorillonite et Zn⁰-montmorillonite ont été préparés par une réaction d'intercalation/intersalation d'hydrates d'acétate de métal [M(CH₃COO)₂.xH₂O] ayant été réalisée sur la montmorillonite.

L'intercalation signifie l'échange d'ions métalliques dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite, tandis que l'intersalation est l'adsorption de la paire d'ions {M(CH₃COO)₂} sur le métal intercalé dans la montmorillonite. Enfin, le processus de réduction de l'argile intercalée/intersalée par un polyol a entraîné la formation de nanocomposites Ni⁰-montmorillonite et Zn⁰-montmorillonite. Ce groupe a également signalé la préparation de diverses nanoparticules métalliques à la surface de la montmorillonite activée par acide par la méthode de réduction des polyols [249–251].

Un processus de polyol modifié à l'éthanolamine a été rapporté par Chen et Coll. [252] pour la préparation de nanoparticules colloïdales de Pd intercalés dans la montmorillonite. Dans ce rapport, ils ont décrit la double fonctionnalité de l'éthanolamine, c'est-à-dire un stabilisant et un agent réducteur. Il a stabilisé les nanoparticules pendant des mois en raison de l'interaction NH₂-Pd. Encore une fois, la réductibilité de l'éthanolamine a été attribuée aux groupes –OH qui y sont présents.

V.3. Méthode de réduction par borohydrures.

Les borohydrures de métaux alcalins MBH₄ (M = métal alcalin), le plus souvent NaBH₄ ou KBH₄ sont aussi considérés comme des agents réducteurs prometteurs pour la réduction des

métaux en leurs nano formes respectives dans la matrice argileuse. Presque tout changement au cours de la procédure de synthèse peut faire une différence, c'est-à-dire que le rapport $\text{BH}_4/\text{ion métallique}$, le pH, la méthode de mélange et la vitesse de mélange peuvent déterminer la taille des particules et la réactivité et peuvent même changer la nature du produit. C'est le plus largement utilisé le protocole de dispersion des nanoparticules métalliques à la surface de la montmorillonite.

Des nanoparticules de Pt immobilisées dans l'argile en utilisant NaBH_4 comme agent réducteur ont été rapportés par Mastalir et Coll. [253, 254]. Dans leurs travaux, ils ont modifié la surface interfoliaire de la montmorillonite par échange de cations avec un modificateur chiral de chlorhydrate de dihydrocinchonidine (DHCd.HCl). Après l'introduction des précurseurs de Pt, ils l'ont réduit avec NaBH_4 et ont constaté que des cristallites de Pt se sont formées sur la surface externe de l'argile (Figure I.32).

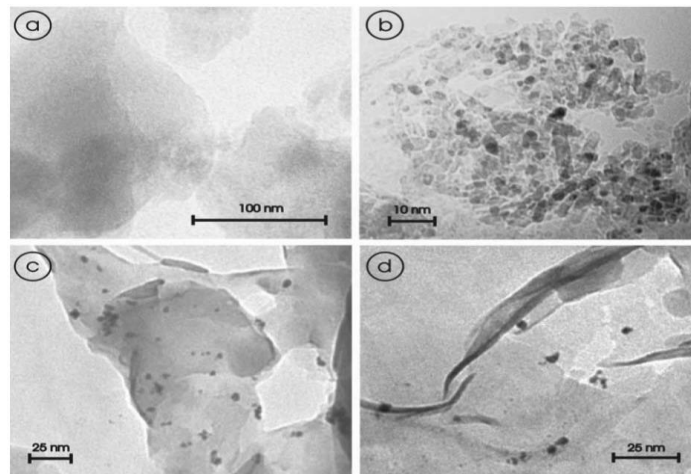


Figure I.32 : Images de TEM obtenues pour la Bentonite (a), Pt/B1 (b) et Pt/B2 (c, d) [254].

Kaneda et coll. [255] ont préparé un amas de Pd sous-nano-ordonné stable piégé dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite par réduction d'un complexe $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (dba = trans, trans-dibenzylidèneacétone) précédemment échangé dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite en utilisant KBH_4 comme agent réducteur.

Zhou et Coll. [256] ont signalé une autre approche consistant à intercaler une montmorillonite avec des polycations de Fe^{3+} , suivie de sa réduction avec du KBH_4 permet d'obtenir des particules de fer métallique nanostructurées dans la matrice de montmorillonite.

Pour leur part, Paek et Coll. [257] ont ponté des nanoparticules d'Or dans l'espace interfoliaires de la Montmorillonite. Les nanoparticules d'Or ont été 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 de montmorillonite sodique est mélangée avec la solution des particules d'Or préformés. Le solide obtenu est calciné à 200,300, 400 et 500°C pendant 2h. Ils ont confirmé par le MET (figure I.33) que les particules d'Or sont presque uniforme de taille d'environ 4nm bien intercalés dans l'espace interfoliaires de la montmorillonite.

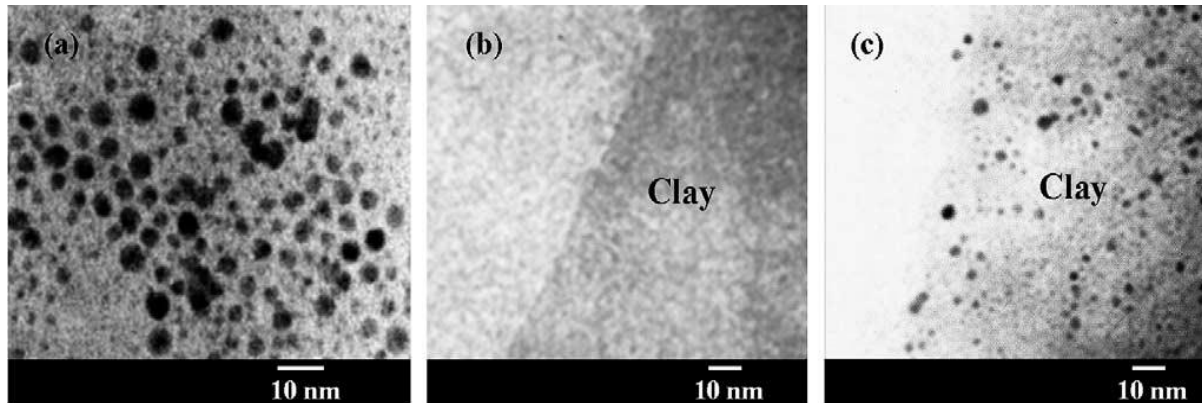
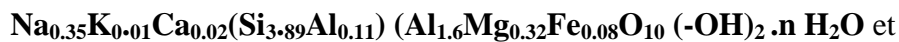


Figure I.33 : Images MET pour (a) nanoparticules d'or éformés (b) Na⁺-Montmorillonite (c) nanohybride Au-Montmorillonite[257].

L'analyse élémentaire a donné un pourcentage massique en Or de 31,2% présent dans la matrice argileuse avec la formule chimique avant et après l'intercalation de l'Or suivante :



Ils ont montré aussi que le pourcentage de ligand par unité d'argile est égal à la charge des cations d'espace interfoliaires présent dans l'argile originale (0.405).

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

La caractérisation par 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 stables thermiquement, mais commencent à se déformer à partir de 500°C.

Une méthode de réduction chimique assistée par surfactant a été rapportée par Sivakumar et Coll. [258, 259] pour la préparation des nanoparticules de Pt intercalés dans la montmorillonite. Pour cela, un hydrosol de Pt a d'abord été préparé en utilisant du bromure d'hexadécyl triméthylammonium comme tensioactif et de l'acide hexachloroplatinique comme précurseur de Pt. Ce précurseur dans la micelle a ensuite été réduit par NaBH₄, après le tensioactif a stabilisé l'hydrosol de Pt(0), par un processus d'échange d'ions pour occuper l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Dans un autre rapport, ce groupe a décrit la synthèse des nanoparticules de Pt et Ru dans l'espace interfoliaire de montmorillonite par la

même voie [260]. Une montmorillonite à échange d'ions avec une solution de chlorure d'hexamine de rhodium (III), lors d'une réduction ultérieure avec du NaBH_4 à température ambiante a fourni des nanoparticules de Rh dans les espaces interfoliaire de la montmorillonite [261].

En utilisant la méthode de réduction du borohydrure de sodium, Yuan et Coll. [262] ont rapporté la réussite de la synthèse de nanoparticules de fer à l'aide de précurseur de trichlorure ferrique hexahydraté en présence de montmorillonite comme réactif protecteur efficace et support au même temps.

Wu et Coll. ont rapporté la préparation de nanoparticules de Fe sur montmorillonite et montmorillonite modifiée par bromure d'hexadécyl triméthylammonium comme tensioactif par la méthode de réduction de borohydrure [263, 264]. Dans le cas de la montmorillonite modifiée par un tensioactif, ils ont observé une diminution de l'agrégation et les tailles des nanoparticules de fer.

Boyd et Coll. [265] ont rapporté la préparation de nanoparticules de fer (0) en utilisant une argile de type smectite comme modèles. Ce travail décrit la réduction des ions de Fe (III) échangeables présent dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite par NaBH_4 . Ils ont supposé que la distribution des ions Fe (III) en forme d'argile pourrait être responsable d'une diminution de l'agrégation de nanoparticules de Fe lors de la réduction, formant ainsi du fer zéro-valent dans la matrice argileuse. Dans un autre travail, la génération in situ de montmorillonite chargée de nanoparticules de fer par voie de réduction chimique à l'aide de NaBH_4 a été décrite par Li et Coll. [266].

Chikate et Coll. [267] ont rapporté la dispersion de nanoparticules de Fe et Ni bimétalliques par génération in situ et chargement des nanoparticules déjà préparées sur une matrice d'argile à l'aide de la réduction chimique du précurseur métallique.

V.4. Réduction par l'hydrazine.

La réduction des ions métalliques en nanoparticules métalliques avec l'hydrazine est une méthode simple et très facile. Il existe plusieurs rapports dans la littérature sur la préparation de montmorillonite pontée par le Pd par une voie de synthèse assistée par surfactant suivie d'une réduction avec de l'hydrazine (Figure I.34) [268–270]. Cela implique la préparation d'hydrosol de Pd dans l'assemblage micellaire de surfactant cationique, puis l'incorporation dans les espaces interfoliaires de montmorillonite et lors d'une réduction ultérieure avec de l'hydrazine entraîne le dépôt de particules de Pd sur les lamelles d'argile.

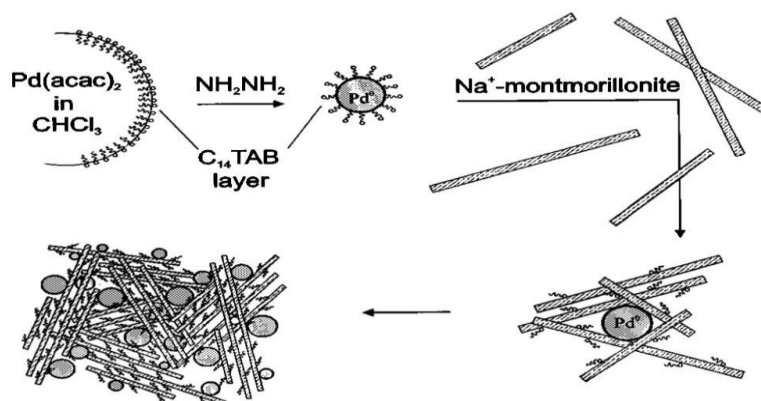


Figure I.34 : Illustration schématique du mécanisme proposé pour les formations successives d'hydrosol de Pd et de Pd-argile organique dans un système micellaire [270].

De même, des nanoparticules de Ni^0 immobilisées dans la montmorillonite ont été préparées par Pitchumani et Coll. [271] par voie de réduction de l'hydrazine en milieu aqueux alcalin en utilisant comme support l'argile K_{10} -montmorillonite.

V.5. Méthode d'imprégnation.

La méthode d'imprégnation d'humidité naissante est l'une des méthodes les plus simples pour la préparation de nanoparticules métalliques immobilisées sur différents supports. Dans cette méthode, le support purifié est imprégné avec une solution du précurseur métallique, puis séché, calciné et/ou réduit pour obtenir des nanoparticules dispersées sur le support. Les nanoparticules de métal supportées obtenues par cette méthode se sont révélées être dispersées différemment et avec des tailles de particules différentes selon le métal, le support et la charge de métal dans le solide final [272–274]. Cependant, cette méthodologie fournit souvent une large distribution de tailles de nanoparticules.

Rangarao et Mishra [275] ont préparé un catalyseur bimétallique PdCu sur des supports à base de montmorillonite et de montmorillonite à piliers d'Al en utilisant une procédure d'imprégnation humide. Une méthode d'imprégnation humide naissante similaire a été décrite par Zakarina et Coll. [276] pour la préparation du trio de métaux Pt, Pd et Ni supportés sur montmorillonite à piliers d'Al.

Dutta et Coll. [277] ont rapporté la préparation de nanoparticules d'Au sur une surface argileuse par imprégnation naissante de $[\text{AuCl}_4]^-$ sur des montmorillonites activées par un acide (H^+ -Montmorillonite), suivie de sa réduction avec NaBH_4 . Le même groupe a décrit la modification de la montmorillonite par son activation avec H_2SO_4 dans des conditions contrôlées pour générer des nanopores pour agir comme un «hôte» et un stabilisateur pour diverses nanoparticules métalliques (Figure I.35) [278–280]. Par une technique d'imprégnation d'humidité naissante, ils ont chargé des précurseurs métalliques sur la surface

de la montmorillonite, suivis d'une réduction ultérieure des ions métalliques par NaBH_4 et de l'éthylène glycol.

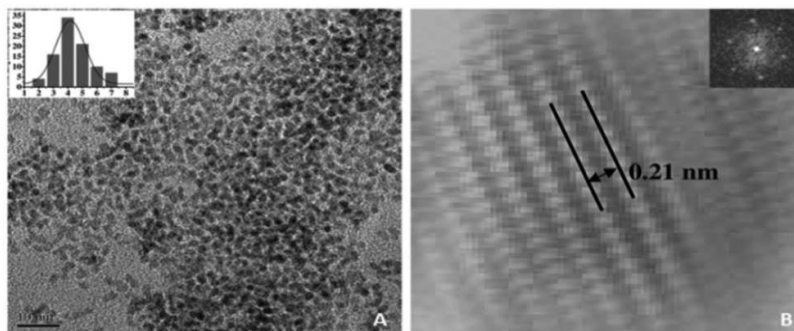


Figure I.35 : (A) Image TEM et histogrammes de taille des particules avec un ajustement de courbe gaussienne (encart) de nanoparticules Ru^0 sur H^+ -Montmorillonite. (B) Image HRTEM et motif SAED correspondant (encart) de Ru^0 -nanoparticules sur H^+ -Montmorillonite [278].

V.6. Intercalation ultrasonique.

L'approche d'intercalation ultrasonique est universelle et peut être utilisée pour la synthèse de nanocomposites métal–argile stables à haute température avec une grande dispersion des nanoparticules métalliques dans la matrice argileuse. L'application des ultrasons dans la préparation de nanocomposites a suscité beaucoup d'intérêt au cours des dernières années [281–284]. Les irradiations ultrasonores peuvent réduire considérablement le temps expérimental [285, 286].

L'irradiation ultrasonique d'un liquide entraîne une «cavitation acoustique» qui comprend la formation, la croissance et l'effondrement des bulles dans le milieu liquide. Cet effondrement puissant des bulles génère des températures et des pressions élevées avec une onde de choc [287, 288].

Belova et Coll. [289] ont démontré pour la première fois en 2008 la possibilité d'utilisation d'une approche ultrasonique pour l'intercalation de nanoparticules d'Or dans les espaces interlamellaires de Na^+ -montmorillonite. Dans ce travail, ils ont synthétisé des colloïdes de nanoparticules d'Or par une méthode en deux phases de Brust utilisant NaBH_4 comme réducteur, suivie d'une imprégnation ultrasonique directe de colloïde d'Or préformé dans la matrice argileuse. Le temps de sonication optimal pour les nanoparticules d'Or entièrement intercalées dans les couches d'argile s'est avéré être de 40 min. La calcination à 800°C des nanoparticules d'Or réparties de manière homogène dans la matrice d'argile a donné des nanoparticules d'Or de forme presque sphérique, avec une taille de $6\pm 0,5$ nm dans les pores de l'argile (Figure I.36).

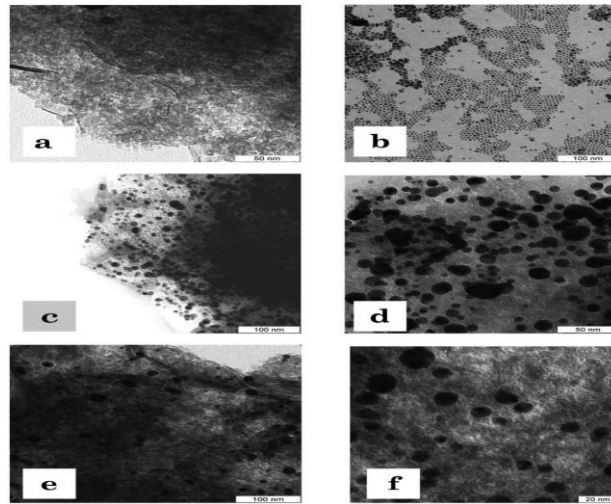


Figure I.36 : Images TEM (a) de Na⁺-montmorillonite; (b) nanoparticules d' Au; (c, d) Na⁺-montmorillonite chargée avec 4,2% en poids de solution colloïdale d' Au; et (e, f) Na⁺-montmorillonite chargée avec 8,2% en poids de solution colloïdale d' Au[289].

Le Na⁺-montmorillonite adsorbe généralement un grand volume de molécules polaires à la surface et dans les espaces interfoliaires pendant les processus de gonflement, ce qui favorise à son tour l'expansion du matériau [290,291]. En utilisant cette propriété de Na⁺-montmorillonite, Belova et Coll. [292,293] ont publié deux articles en 2009, sur les nanoparticules d' Au intercalés dans la montmorillonite à l'aide d'une méthode de Brust à deux phases. Au début, ils ont étendu les couches d'argile avec les matériaux tensioactifs comme le polyéthylène glycol neutre (PEG), le dodécylsulfate de sodium chargé négativement (SDS) et le bromure de cétyltriméthylammonium chargé positivement (CTAB) (Figure.1.37).

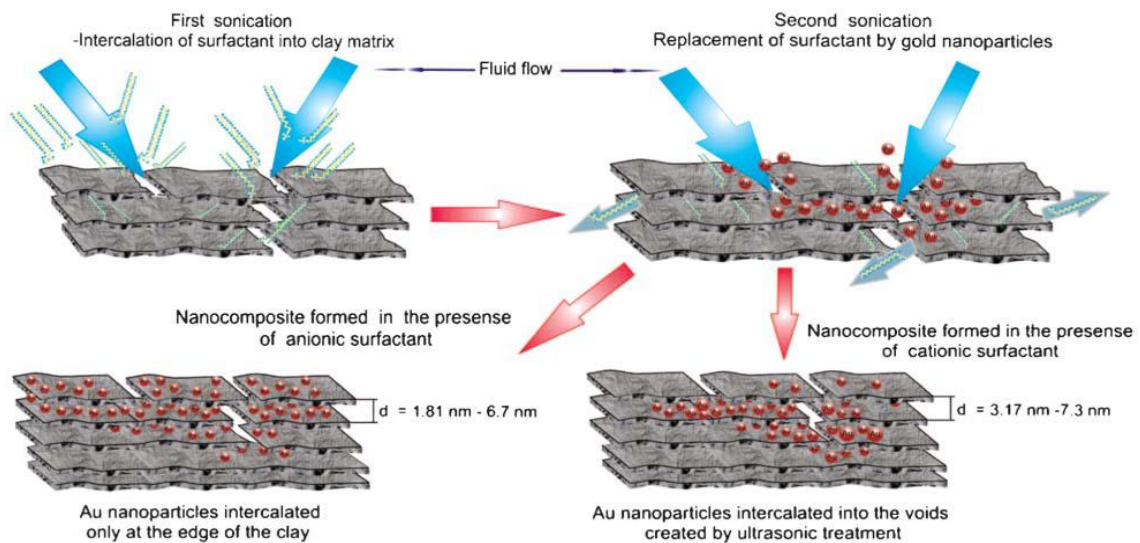


Figure I.37 : Schéma d'intercalation ultrasonique de nanoparticules d'or dans la matrice argileuse en présence de tensioactifs[291].

Dans ces travaux, la première étape impliquait l'intercalation d'un agent tensioactif dans la matrice argileuse par irradiation ultrasonique et dans la deuxième étape, le remplacement de l'agent tensioactif par des nanoparticules d'Or sous traitement ultrasonique. Ils ont découvert que la présence de matériaux tensioactifs chargés différemment dans la matrice d'argile affectait différemment le processus d'intercalation ultrasonique des nanoparticules d'Au. De ces deux travaux, ils sont arrivés à la conclusion que la présence des tensioactifs anioniques dans la matrice argileuse permet l'intercalation des nanoparticules d'Au uniquement au bord de l'argile. Le tensioactif cationique a une très forte interaction avec la surface d'argile chargée négativement et bloque par la suite la pénétration de grandes quantités de nanoparticules d'Au pendant la sonication. Par conséquent, dans les deux cas, ils ne permettent pas une pénétration complète des couches d'argile par les nanoparticules d'Au contrairement à l'argile modifiée par un tensioactif neutre.

V.7. Autres méthodes

D'autres procédures alternatives ont été rapportées pour préparer des nanoparticules métalliques à la surface de la montmorillonite. Ainsi, Dekanyet et Coll. [294] ont rapporté la synthèse de nanoparticules de Pd à la surface de la montmorillonite pontée dans un mélange binaire liquide éthanol-toluène. Les nanoparticules d'Ag/TiO₂ supportées sur montmorillonite ont été préparées par une technique solvothermale à basse température en une seule étape dans un autoclave en acier inoxydable et chauffées à 160°C pendant 24 h, suivies d'une calcination à 500°C pendant 5 h [295].

La préparation de nanoparticules d'Ag à la surface de la montmorillonite sans utiliser d'agent réducteur est également présente dans la littérature [296-297].

Yu et Coll. [298] ont rapporté le dépôt de nanoparticules d'Ag sur les plaquettes discrètes de la montmorillonite par une méthode de dépôt sans courant. Dans ce travail, une modification organique sur la montmorillonite a été effectuée avec du chlorure de dodécyl benzyl diméthylammonium, qui a ensuite été exfolié sous ultrasons dans le toluène. En utilisant du PVP comme stabilisant, un dépôt directionnel de nanoparticules d'Ag a été réalisé grâce à une sensibilisation avec du chlorure stanneux.

Une synthèse électrochimique de nanoparticules d'Ag a été rapportée par Shieu et Coll. [300] utilisant la montmorillonite sodique comme stabilisant et support au même temps.

Yao et Coll. [301] ont rapporté la fabrication de nanoparticules d'Au à la surface de nanofeuilles de montmorillonites fonctionnalisées à la chitosane, où les molécules de chitosane se comportaient comme des agents chélateurs, réducteurs/stabilisants pour localiser les nanoparticules d'Au sur des nanofeuilles hybrides chitosane-montmorillonite.

Khaorapapong et Coll. ont rapporté la formation in situ d'amas de nanométaux à l'intérieur des couches d'argile par une méthode de réaction à l'état solide utilisant du métal(II)–montmorillonite et du Na₂S avec traitement thermique ultérieur. Aussi, Galeano et Coll. ont également signalé la génération in situ de nanoclusters de MnS par traitement au gaz de H₂S dans l'espace interfoliaire de Mn²⁺-montmorillonite [302–307].

Corriozo et coll [308] ont préparé une série de catalyseurs supportés (Au/Bentonite, Au/Al-Bentonite, Au/Fe-Bentonite, Au/AlFe-Bentonite, Au/AlCe-Bentonite et Au/AlFeCe-Bentonite) par la méthode déposition-précipitation. Dans son travail le pH de la surface de support est ajusté à 6 par la dispersion dans une solution de NaNO₃ pendant une nuit. La solution du sel précurseur est ajusté à 6 avant l'ajout du support, la base utilisé est la soude, le temps de maturation est 1h, la température du système est 80°C. Ils ont trouvé que le taux de dépôt est varié de 0,56 à 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 entre 63 et 100 nm. 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 à 5 nm et que ces particules sont de forme sphérique entourés par autres particules de taille de 2 à 4 nm.

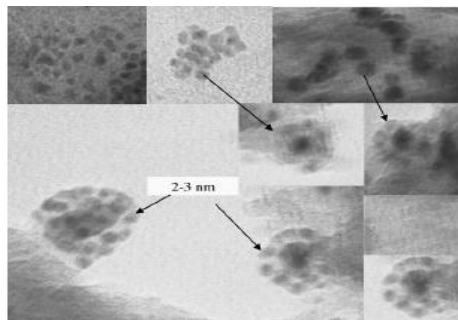


Figure I.38: images MET de Au/Al-Bentonite [308].

Li et coll. [309] ont préparé des catalyseurs à base d'Or supportés sur Montmorillonite pontée au fer et oxyde de fer. Ils ont rapporté que 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 et la caractérisation par XPS montre que l'Or est présent sous les états d'oxydation Au³⁺, Au⁺, Au^{δ+} (0 < δ < 1) et Au⁰. La taille des particules d'Or varie entre 2 et 5 nm.

Li et coll. [310] ont réalisé la préparation de catalyseur d'Or supporté sur la Bentonite pontée au Titane. Ils ont obtenu un taux de dépôt de 0,69% pour une teneur en Or théorique de 1,9% en poids.

Zhu et Coll. [311] 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, et sépiolite). Ils ont utilisés le $Au(en)_2Cl_3$ comme sel précurseur.

Cette méthode repose sur le remplacement (échange) d'espèces cationiques (cations, protons) présentes à la surface de l'argile par des espèces cationiques du précurseur d'Or. La préparation est réalisée à 60°C pendant 48h sous irradiation ultrasonique puis calciné à température entre 300 et 450°C. Dans le cas où, ils ont utilisé la Bentonite comme support, la caractérisation par 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.

Suraja et Coll. [312] ont étudié l'influence de l'utilisation de l'acide citrique comme stabilisant organique et le glucose comme réducteur écologique sur la préparation de nanoparticules d'Or supporté sur une argile de type montmorillonite. L'application de cette nouvelle méthode de préparation a donné un meilleur taux d'incorporation des nano-Au sur l'argile en utilisant l'acide chloraurique comme précurseur. Ils ont conclu aussi que cette méthode peut être étendue à tous les supports à base de silice qui ont un point isoélectrique faible comme l'argile.

Des nanoparticules d'Or ont été préparées et stabilisées avec succès en utilisant de la montmorillonite et du PVA comme agents protecteurs. Une granulométrie et une distribution similaires ont été observées dans les deux cas dans le travail de M. Chenouf et Coll. [313].

VI. Catalyse d'oxydation

Les procédés d'oxydation de l'industrie chimique moderne et en particulier l'oxydation des hydrocarbures jouent un rôle important dans la production de composés organiques fonctionnels tels que les époxydes, les cétones, les alcools, les acides,... etc. Les procédés d'oxydation occupent la deuxième place mondiale en termes de quantités produites et ce après les procédés de polymérisation avec un pourcentage de 30% de la production mondiale totale.

Les procédés d'oxydation actuels reposent fortement sur l'utilisation d'oxydants stoechiométriques tels que les sels de chrome, de chlore ou peroxydes organiques, ce qui conduit à la formation de grandes quantités de sous-produits et déchets toxiques et augmente le coût de production dans le cas des peroxydes organiques. Ainsi, l'utilisation de l'air, de l'oxygène ou du peroxyde d'hydrogène comme oxydant représente une alternative très importante pour le développement de procédés d'oxydations durables et écologiques [314].

Tableau I.5 : Procédés d'oxydation communs et leurs catalyseurs [314].

	Réaction	Catalyseurs
Oxydation totale	Oxydation du CO en CO ₂	CuMnO ₄ , Au/MO _x à 25°C, Pt/MO _x > 200 °C
	Oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre	Pt, V ₂ O ₅
	Oxydation de composés organiques volatils (COV) en CO ₂ et en H ₂ O	Pt, Pd / Al ₂ O ₃
Oxydation sélective	Oxydation du butane en anhydride maléique	Phosphate de vanadium
	Oxydation du propène en acroléine	MoOBi ₂ O, US ₃ O ₁₀ , FeSbO ₄
	Oxydation du propène en acrylonitrile	MoOBi ₂ O, US ₃ O ₁₀ , FeSbO ₄
	Oxydation de l'o-xylène en anhydride phtalique	V ₂ O ₅
	Oxydation du méthanol en formaldéhyde	Molybdate de fer, Ag
	Oxydation de l'éthane en oxyde d'éthylène	Ag
	Oxydation de l'éthylbenzène en styrène	V ₂ O ₅ /TiO ₂
	Oxydation du cyclohexène en époxyde, one, ol,	Au, Ru, V ₂ O ₅

Les processus d'oxydation peuvent être divisés en deux types, l'oxydation totale et l'oxydation sélective. Dans l'oxydation totale, le CO₂ et l'eau sont les produits de la réaction qui sont thermodynamiquement stables. Cette réaction est utilisée dans la production d'énergie ainsi que dans l'élimination environnementale des polluants. Dans l'oxydation sélective, le contrôle cinétique doit être utilisé car les produits désirables ne sont pas thermodynamiquement stables [315]. La réaction d'oxydation commune et leurs catalyseurs sont résumés dans le tableau I.5.

L'oxydation sélective des hydrocarbures tels que les alcènes, l'alcool, les aldéhydes et les acides est un processus clé pour les applications dans la production d'intermédiaires chimiques, de produits chimiques à forte teneur, de produits de chimie fine, de produits agrochimiques et pharmaceutiques. Ces oxydations utilisent souvent des donneurs d'oxygène stœchiométriques tels que le chromate ou le permanganate, donneurs d'oxygène qui engendrent des polluants d'importance environnementale [316]. En conséquence, la recherche de solutions de remplacement écologiques suscite actuellement un intérêt considérable, car les procédés de production de remplacement sont essentiels pour fournir des voies plus propres aux produits d'oxydation importants. Le but ultime est d'utiliser des oxydants verts avec des catalyseurs d'oxydation efficace. Dans ce sens les catalyseurs métalliques sont des matériaux largement utilisés dans les industries chimiques et l'Or l'un de ces métaux.

Les catalyseurs à base d'Or se sont révélés efficaces pour plusieurs types de réactions d'oxydation, notamment l'oxydation des alcools [317], l'estérification oxydative des alcools [318], la synthèse directe du peroxyde d'hydrogène [319] et l'oxydation des alcènes [320].

VI.1. Oxydation sélective des alcènes par l'Or

L'oxydation sélective des hydrocarbures pour produire des composés organiques contenant de l'oxygène est une étape clé pour les processus chimiques modernes. La catalyse à l'Or s'est avérée efficace pour l'oxydation d'hydrocarbures tels que les alcènes et les cycloalcènes dans des conditions de chimie verte en utilisant des oxydants plus respectueux de l'environnement tels que l'oxygène et peroxyde d'hydrogène.

VI.1.1. Oxydation des α -alkenes

L'époxydation du propène en oxyde de propène est l'un des sujets les plus importants dans les procédés industriels. La première étude sur l'utilisation de l'Or supporté pour l'époxydation des alcènes a été réalisée par Haruta et Coll. [321]. Ces chercheurs ont étudié la possibilité que des catalyseurs à base d'Or puissent être utilisés pour l'époxydation du propène en présence d'hydrogène comme réducteur. Haruta et Coll. [322] ont rapporté qu'une conversion de 1% avec une sélectivité de 99% en oxyde de propène était obtenue en utilisant de l'Or supporté sur TiO_2 en présence d'hydrogène et d'oxygène. L'oxydation du propène peut être utilisée dans la production de plusieurs types de produits selon le catalyseur et les conditions de réaction utilisées [323] (figure I.39).

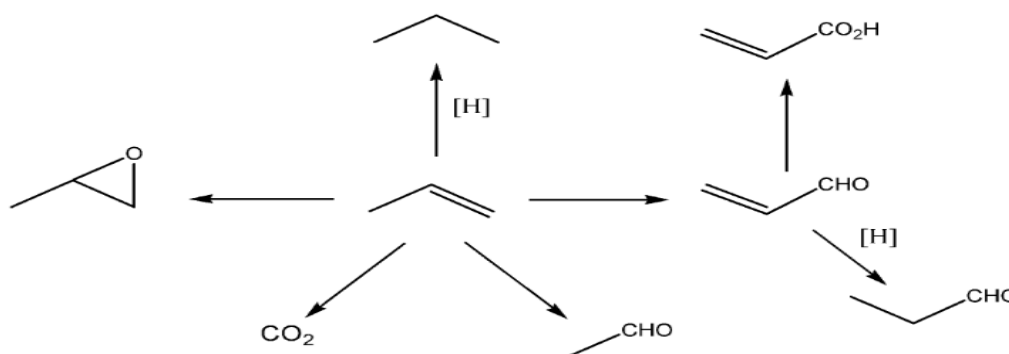


Figure I.39 : Les produits possibles de l'oxydation du propène

Nijhuis et Coll. [324] ont rapporté que l'Or fournissait une espèce de peroxyde, qui époxydait ensuite le propène sur les sites de support (figure I.40). Dans leur travail, ils proposent le mécanisme de réaction suivant. Le propène réagit avec le TiO_2 pour former une espèce peroxy bidentée adsorbée qui est ensuite catalysée par Au/TiO_2 . L'espèce de peroxyde, qui est produite par la réaction de H_2 et O_2 sur une surface d'Or, facilite la désorption de l'espèce peroxy bidentate du catalyseur, produisant de l'oxyde de propène et de l'eau.

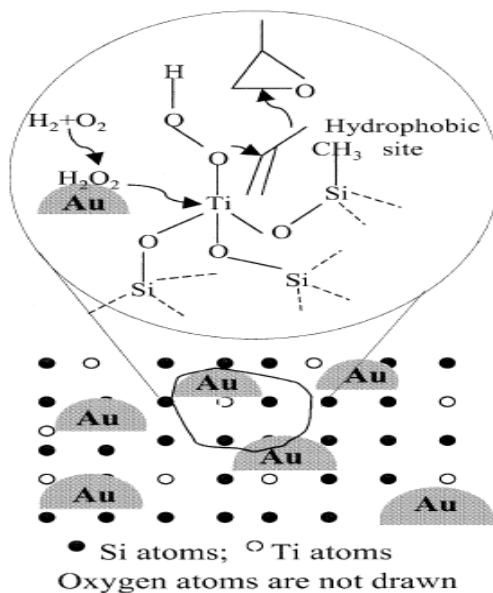


Figure I.40 : Représentation schématique de la dispersion de Ti dans la matrice de silice titanosilicates et dispersion d'Or et mécanisme probable d'époxydation de propène [324].

Mul et Coll. [325] ont utilisé les spectres IR pour montrer que l'espèce peroxy bidentate est présente à la surface du catalyseur et qu'elle est oxydée pour former des espèces formiate et acétate de TiO_2 , alors que l'espèce peroxy bidentate n'a pas pu être oxydée sur $\text{Au/TiO}_2/\text{SiO}_2$. L'utilisation d'Or sur le titane incluant Ti-MCM-41, Ti-MCM-48 et TS-1 a été rapportée dans la littérature [324, 326-332].

Haruta et Coll. [322] ont démontré que l'utilisation de Au/Ti-MCM-41 comme catalyseur permettait d'atteindre une sélectivité de 95% en oxyde de propène mais avec une conversion faible de 2%. Delgass et Coll. [333] ont aussi démontré que le prétraitement de Au/TS-1 avec NH_4NO_3 améliorait l'activité catalytique de (5%) avec une sélectivité de 83% en oxyde de propène à 200°C . Makkee et Coll. [326] ont utilisé un catalyseur à base de Au/TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ et TS-1 pour l'époxydation du propène. Ils ont constaté le rendement en oxyde de propène était très faible. Les auteurs suggèrent que $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ et TS-1 sont des supports actifs et sélectifs en raison de la présence d'unités TiO_2 isolées. La présence d'îlots de TiO_2 contenant des unités Ti---O---Ti pourrait être la raison d'un faible rendement en oxyde de propène par rapport au catalyseur à base de Au/TiO_2 . Haruta et Coll. [334] ont utilisé de l'Or sur du titanosilicate (TiO-SiO) comme catalyseur préparé par une méthode sol gel modifiée. Dans leurs recherches, ils ont déterminé qu'une conversion de 4,5% a été obtenue avec une sélectivité de 79% en oxyde de propène lorsqu'on utilise 0,6% d'Or sur le support en présence d'hydrogène.

En 2018, Jiet Coll. [335] ont proposé un mécanisme de la réaction d'oxydation directe du propylène sur $\text{Au/TiO}_2/\text{SiO}_2$ (figure 1.41) via des simulations théoriques où ils ont produit les

données expérimentales telles que les distributions de produits en fonction de la température, de la pression, de la composition des réactifs,etc.

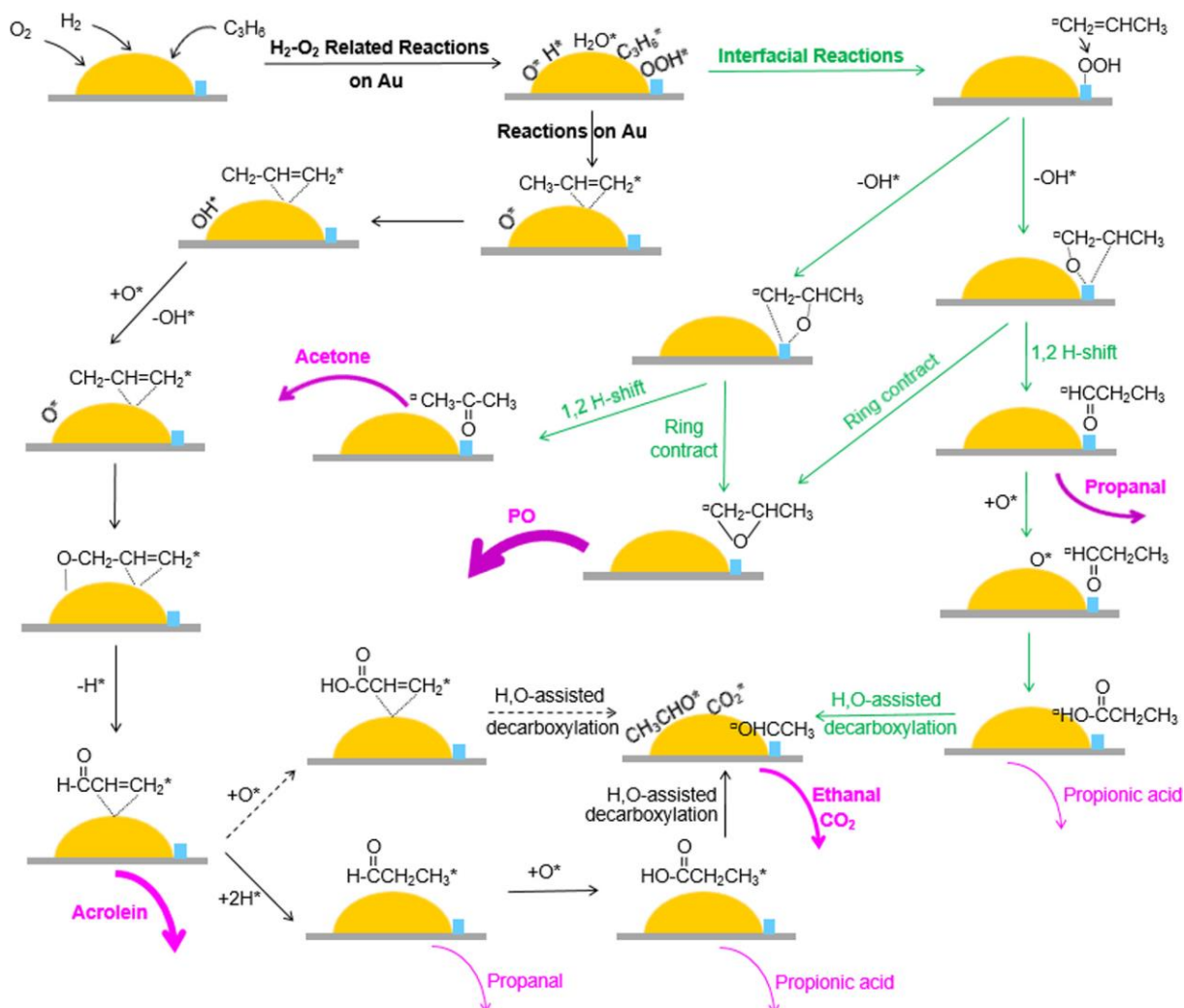


Figure 1.41 : Mécanisme de réaction proposé pour l'oxydation directe du propylène sur Au/TiO₂/SiO₂ [335].

Ils ont rapporté également l'influence de la structure sur les performances du catalyseur et l'influence des interactions sur la cinétique de la réaction. En utilisant ce modèle, ils ont identifié une condition de fonctionnement qui permet de contrôler l'efficacité de la concentration de l'hydrogène du système. Ces conditions sont : faible température de réaction, faible concentration d'alimentation en hydrogène et concentration relativement élevée en oxygène. Leurs travaux ont ouvert une voie pour explorer des catalyseurs bimétalliques plus complexes pour atteindre simultanément une sélectivité et une activité élevées pour la synthèse de l'oxydation du propylène.

Un autre exemple d'oxydation des α -alcènes en utilisant un catalyseur à base d'Or supporté est le 1-octène. En effet, Corma et Coll. [336] ont montré que le catalyseur Au/CeO₂ était active en oxydation du 1-octène en présence de 2,2-Azoisobutyronitrile (AIBN) en tant que

radical initiateur. Ils ont trouvé qu'une très faible conversion était observée après 5 h de réaction en l'absence d'AIBN. Cependant, en présence de l'initiateur radicalaire, la conversion a augmenté jusqu'à 5% avec une sélectivité de 45% en oxyde de 1,2-octane. Dans un autre résultat significatif, une conversion de 40% avec une sélectivité de 90% en oxyde de 1,2-octane a été obtenue pour l'oxydation de 1-octène sur Au/CeO₂-Ti-MCM-41 en présence de 3-méthyl-pentane [336]. Selon ces auteurs, le 1-octène peut être oxydé en plusieurs produits possibles, comme le montre la figure 1.42.

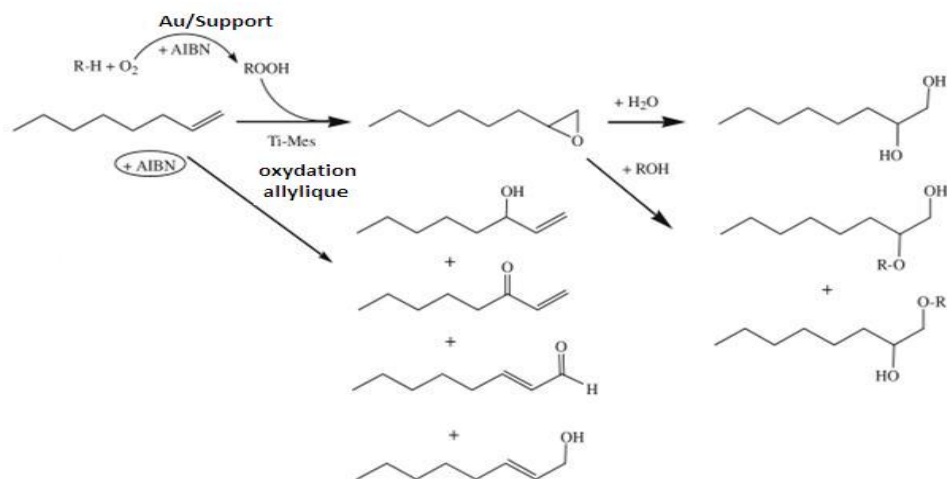


Figure 1.42 : Les produits possibles de l'oxydation de 1-octène

L'activité catalytique des nanoparticules d'Or pour l'oxydation du 1-octène a été étudiée par Alshammari [337] dans diverses conditions de réaction en utilisant l'air comme source d'oxygène. Il a démontré que le 1-octène peut être oxydé par un catalyseur à base d'Or dans des conditions sans solvant. Il a également étudié l'effet du support (le graphite, MgO, SiO₂, Al₂O₃ et SiC), la méthode de préparation et le choix du métal. Il a trouvé que le graphite est le meilleur support parmi ces catalyseurs à base d'Or et les méthodes de préparation qui fournissaient les plus petites particules étaient les plus actives. L'effet du rapport Or/palladium sur l'oxydation du 1-octène a été étudié, et les catalyseurs monométalliques d'Au ont montré une meilleure activité par rapport aux catalyseurs bimétalliques. Sur la base de ces résultats, un mécanisme a été proposé pour l'oxydation du 1-octène, comme le montre la figure 1.43.

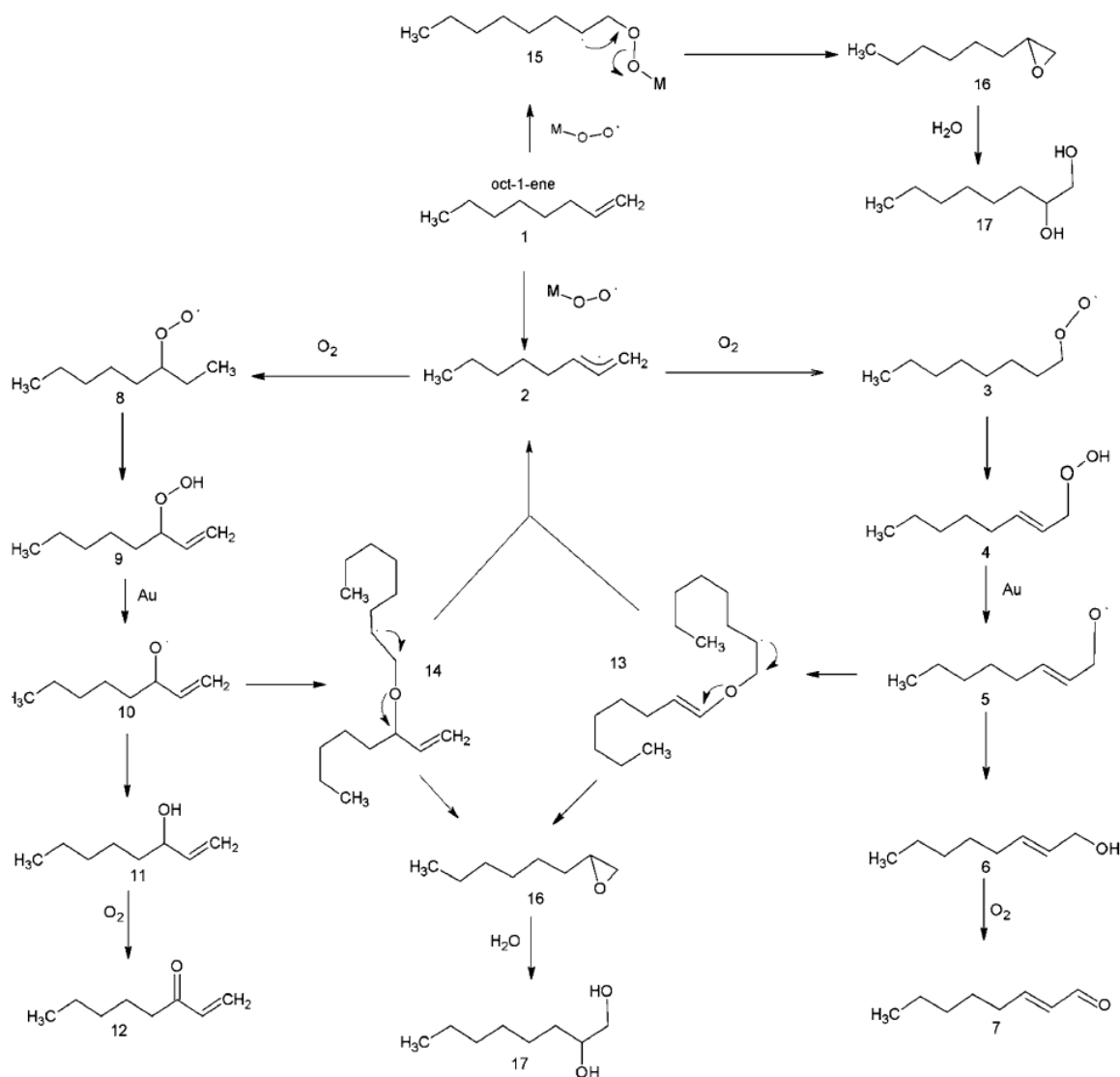


Figure 1.43 : Voies possibles qui expliquent les produits observés de l'oxydation du 1-octène [337].

La réaction a été initiée par le clivage d'une liaison BuO–OH sur la surface de l'Au pour former une espèce de radical peroxy, qui pourrait extraire le radical hydrogène d'une molécule du substrat pour produire le radical allylique **2**. À son tour, le radical allylique **2** pourrait capturer l'oxygène moléculaire pour produire le radical peroxy **3**. Ce radical est ensuite converti en hydroperoxyde **4** via l'abstraction d'un hydrogène d'une molécule du substrat pour former le radical allylique **2** et l'hydroperoxyde **4**. L'Or métallique peut faciliter le clivage du radical peroxyde pour former le radical alcoyle **5**, qui pourrait extraire un hydrogène du 1-octène **1** pour générer de l'alcool allylique **6**, qui serait facilement oxydé en aldéhyde correspondant **7**. L'autre possibilité de la voie allylique est lorsque le radical peroxy **8** est formé, éventuellement via la capture de l'oxygène moléculaire par un radical allylique **2**, qui produit alors de l'hydroperoxyde **9** en y retirant l'hydrogène d'une molécule de substrat **1**.

Celui-ci est ensuite converti en radical alcoxy **10** par le clivage de la liaison peroxyde à la surface de l'or, qui pourrait ensuite extraire un hydrogène du 1-octène **1** pour former de l'alcool allylique **11**. Le 1-octène-3-ol **11** serait prêt à s'oxyder en cétone correspondante **12**. l'addition directe des espèces radicalaires peroxy à une molécule du substrat pour produire le radical secondaire centré sur le carbone **15**, qui est converti en époxyde **16** est aussi alternative envisageable. La voie d'époxydation a également pu être observée en générant le radical éther à partir des radicaux akoxyle **13** et **14**, qui se sont ensuite décomposés pour former de l'époxyde. Enfin, l'hydratation de l'époxyde conduit à la formation d'une petite quantité de 1,2-octanediol **17**.

Notons que ce même auteur avait publié auparavant avec d'autres chercheurs [338] une étude dans laquelle ils ont confirmé que l'Or supporté sur le graphite est un catalyseur efficace pour de telles oxydations et que le graphite était le meilleur support pour l'oxydation sans solvant du 1-hexène avec de l'air comme oxydant et avec une quantité catalytique d'hydroperoxyde de tertbutyle (TBHP) comme initiateur. Les produits possibles de cette réaction avec le mécanisme proposé par ces chercheurs sont regroupés dans la figure 1.44.

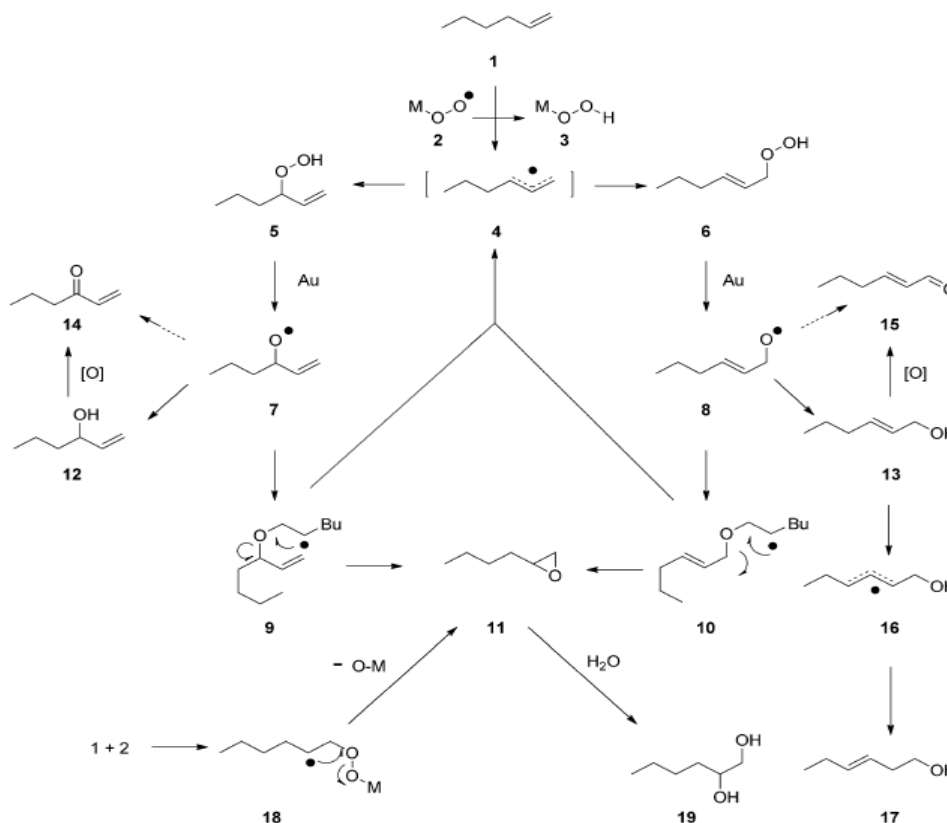


Figure 1.44 : Voies possibles qui représentent les produits observés de l'oxydation du 1-hexène [338].

VI.1.2. Oxydation des cycloalcènes

Les nanoparticules d'Or supportées se sont révélées être actives dans l'oxydation sélective en phase liquide de divers cycloalcènes, notamment le cyclohexène, le cyclooctène, le styrène et le stilbène [339].

Les produits issus de l'oxydation primaire du cyclohexène sont représentés sur la figure 1.45. Ces produits sont essentiellement l'oxyde de cyclohexane (A) obtenu par époxydation ainsi que le cyclohexène,2-cyclohexène-1-ol (B) et le 2-cyclohexène-1-one (C) obtenus suite à une oxydation en position allylique. Enfin, le cyclohexane-1,2-diol (D) peut être obtenu par hydrolyse oxydante de l'époxyde préalablement formé.

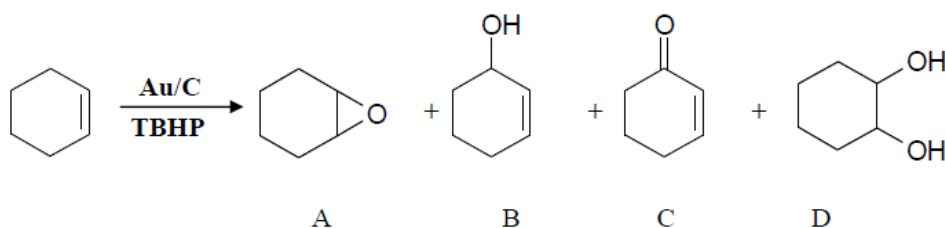


Figure 1.45 : Les produits possibles de l'oxydation du cyclohexène. Époxyde de Cyclohexane (A), 2-cyclohexène-1-ol (B), 2-cyclohexène-1-one (C) et cyclohexane-1,2-diol (D)[340].

Huges et Coll. [340] ont trouvé que l'utilisation de Au/C comme catalyseur est efficace pour l'oxydation du cyclohexène à température entre 60 et 80°C en présence d'un initiateur (H₂O₂ ou TBHP). Il a été démontré que l'oxydation du cyclohexène dépend du choix de solvant. Par exemple, 100% de conversion a été réalisé avec la production de CO₂ et des acides oxalique et formique en présence de l'eau comme solvant. Cependant, la sélectivité pour les produits C₆ a été augmentée à 76% (50% d'époxyde et 26% de 2-cyclohexène-1-one) avec une conversion de 30% lors de l'utilisation du 1,2,3,5-tétraméthylbenzène comme solvant. Une plus grande sélectivité pour les produits C₆ (97%) a été obtenu lorsqu'on modifie le catalyseur Au/C par du Bi.

Alotaibiet et Coll. [341] ont étudié l'effet de la méthode de préparation sur l'activité catalytique des nanoparticules d'Or supportés sur monolithe dans l'oxydation du cyclohexène utilisant de l'acétonitrile comme solvant à une température très douce de 30°C. Ils ont constaté que les nanoparticules d'Or supportés sur le thiol fonctionnalisé a été plus actif lors de l'utilisation du TBHP comme oxydant par rapport au monolithe imprégné par de l'Or en raison de la meilleure dispersion et de la plus grande surface d'Or. Sous ces faibles conversions ($\leq 3\%$) avec de l'Or imprégné, la sélectivité de la réaction s'est avérée différente lorsque les deux oxydants ont été utilisés, avec H₂O₂ favorisant l'époxyde comme produit majoritaire (sélectivité de 58,4%) tandis que le TBHP favorisant la formation de 2-

cyclohexène-1-ol (sélectivité de 51,5%). De plus, la réaction d'oxydation sur le monolithe fonctionnalisé Au-thiol dépendait du type de l'oxydant, les résultats montrent que l'hydroperoxyde de tert-butyle (avec 81% en 2-cyclohexène-1-one comme produit majoritaire) étant plus actif que H_2O_2 (avec 51% en époxyde comme produit majoritaire), probablement en raison de l'hydrophobicité induite par le thiol du monolithe. Dans l'ensemble, les résultats indiquent l'utilisation de la modification de surface post-synthétique pour ancrer les nanoparticules comme une stratégie très efficace pour incorporer uniformément des nanoparticules catalytiquement actives dans les réacteurs monolithique à écoulement.

Corma et Coll. [342] ont démontré que Au/CeO₂ peut être utilisé comme catalyseur pour l'oxydation du cyclohexène à 60°C en utilisant l'AIBN comme initiateur, où 20% de sélectivité en oxyde de cyclohexane et 15% en 2-cyclohexène-1-ol a été obtenu.

Tsang et Coll. [343] ont montré qu'en utilisant des nanoparticules d'Or supportées sur des nanofils de Si (SiNWs), un taux élevé de conversion de 92% avec une sélectivité de 75% en 2-cyclohexène-1-ol était observé en présence de TBHP. De plus, la sélectivité vis-à-vis de l'oxyde de cyclohexane était très faible dans des conditions sans solvant. Selon les auteurs, la raison de la haute activité de ce catalyseur est due à la grande surface de SiNWs.

Dans un autre travail, des nanoparticules d'Or supportées sur des nanotubes de carbone à parois multiples (Au/CNT) ont été utilisées pour l'oxydation du cyclohexène par Li et Coll. [344]. Ils ont démontré que les Au/CNT étaient très actifs pour l'oxydation du cyclohexène en présence de CH₃CN comme solvant et de TBHP en tant qu'amorceur radical initiateur. La distribution de produit de l'oxydation du cyclohexène était de 51% d'oxyde de cyclohexane, 7,5% de 2-cyclohexène-1-one et 9% de 2-cyclohexène-1-ol avec 85% de conversion.

Ainsi, des nanoparticules d'Or supporté sur la silice mésoporeuse modifiée au pyrrolidone (Au/SBA-15-Py) a permis de donner 54% de conversion après 8 h de réaction avec la production d'époxyde de cyclohexane, de 2-cyclohexène-1-ol, de 2-cyclohexène-1-one et de 1,2-cyclohexénodione en tant les produits C₆[345].

D'un autre côté, la performance catalytique des catalyseurs à base de nanoparticules d'Or supportés sur l'halloysite nanotube (Au/HNTs) avec différentes charges en Or a été étudiée par Cai et Coll.[346] pour l'oxydation du cyclohexène en utilisant l'oxygène moléculaire comme oxydant dans un système sans solvant. Dans ce travail, la meilleure performance catalytique a été obtenu avec le catalyseur 0,80%Au /HNTs, avec une conversion de 29,5% légèrement supérieure à celle obtenue avec un catalyseur de moindre teneur en Or 0,37%Au/HNTs. Par contre une nette diminution de la conversion du cyclohexène a été remarquée quand la teneur en Or passe de 0,80% à 1,35%. Ce résultat a été expliqué par la

différence dans les quantités des sites actifs présentent sur les catalyseurs, et même par les tailles des particules d'Or dans chaque catalyseur. En effet, les analyses par TEM montrent que les tailles des particules d'Or augmentent si la teneur en Or augmente (0,37% Au/HNTs sont < 10 nm, 0,80% Au/HNTs sont < 20 nm, 1,35% Au /HNTs sont entre 20 ~ 40 nm). Donc, il y a beaucoup plus de particules d'Or de taille inférieure de 10 nm (plus actives) présent dans le catalyseur 0,80% Au/HNTs par rapport à 0,37% Au/HNTs et 1,35% Au /HNTs, ce qui explique que le catalyseur 0,80% Au/HNTs a la meilleure performance catalytique.

D'un autre côté, il a été constaté qu'avec ce catalyseur 0,80% Au/HNTs, la conversion de 29,5% obtenue après 6h de réaction passe à 84,5% après 12h de réaction. Comme il a été montré que ce catalyseur présentait une bonne stabilité puisque des tests de régénéralité se sont révélés positifs. Afin d'expliquer comment l'oxydation s'est produite et comment les principaux produits se sont formés, il a été proposé le mécanisme d'oxydation radicalaire représenté sur la figure 1. 46 [347,348].

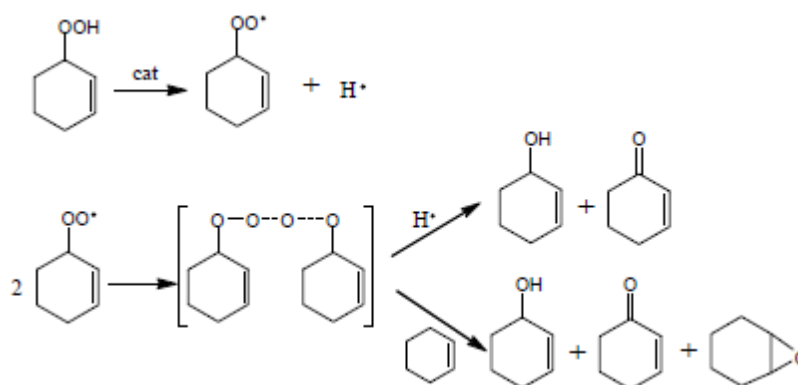


Figure 1.46 : Mécanisme de séquence de chaîne radicalaire du 2-cyclohexène-1-hydroperoxyde pour former d'autres produits [346].

Polanski et Coll. [349] ont étudié dans des conditions sans solvant l'oxydation du cyclohexène sur des nanoparticules d'Or supportées sur SiO₂ avec différentes teneurs en Or utilisant du H₂O₂ comme oxydant. Ils ont remarqué premièrement qu'en plus de l'oxydation du cyclohexène l'utilisation des solvants organiques conduisent à la formation de sous-produits dérivés de solvants, tels que les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters ou des composés plus complexes résultant de la recombinaison des radicaux. Par conséquent, ils ont décidé de simplifier la procédure par l'utilisation d'un système sans solvant, cyclohexène/catalyseur/peroxyde d'hydrogène (30%). Le premier ensemble de réactions a été fait à 80°C pendant 24 h pour quatre catalyseurs avec une teneur en Or différente de 0,1, 1, 5 et 10% en poids. Ce groupe a remarqué que le catalyseur avec une teneur en Or de 0,1% était inactif dans la réaction d'oxydation de cyclohexène parce que

pendant la préparation du catalyseur, de très petits agrégats d'Au se sont formés et augmente également les chances de leur positionnement dans les micropores de silice, où elles ne pouvaient pas atteindre un contact catalytique efficace avec les substrats. Par contre la conversion la plus élevée de 67,6% a été obtenue pour le catalyseur contenant 1,0% en Au (TOF = 114 h⁻¹). Ensuite, avec l'augmentation de la fraction d'Au, le TOF a régulièrement diminué, pour atteindre TOF = 9 h⁻¹ (5% Au) et TOF = 4 h⁻¹ (10% Au). Cet effet peut s'expliquer selon ces chercheurs par le fait qu'en augmentant la quantité d'Au, nous augmentons généralement la taille des particules d'Au. Effectivement, il est bien connu qu'il existe une taille optimale de particule d'Au, pour laquelle les particules développent une activité catalytique optimale.

Tsukuda et Coll. [350] ont étudié l'activité des clusters de nanoparticules d'Or contenant 10, 18, 25, 39 et 85 atomes d'Or dans l'oxydation du cyclohexane. Ils ont constaté que le TOF augmentait avec l'augmentation de la taille des particules d'Au jusqu'à 39, puis diminuait considérablement. Ces auteurs ont rapporté une conversion du cyclohexène atteignant 10% pour le meilleur catalyseur.

Des résultats similaires ont été observés dans d'autres réactions catalysées par les nanoparticules d'Au [351]. L'examen des sélectivités obtenues avec le catalyseur 1,0%Au/SiO₂ (le catalyseur ayant la meilleure activité) montre que les produits issus de l'oxydation allyliques sont majoritaires le 2-cyclohexène-1-one (53,5%), 2-cyclohexène-1-ol (26,7%) alors que l'époxyde de cyclohexane et le 1,2-cyclohexénodiol n'ont pas été observés. Cette sélectivité a été presque similaire pour tous les catalyseurs examinés. La variation de la température à partir de la valeur optimale de 80°C induit une chute de conversion rapide (7% à 90°C avec le 2-cyclohexène-1-one (65%) et le 2-cyclohexène-1-ol (35%) comme seuls produits et 17% à 60°C avec l'hydroperoxyde de cyclohexényle (61%), le 2-cyclohexène-1-one (21%) et le 2-cyclohexène-1-ol (18%) les principaux produits C₆ de l'oxydation). En fin ce groupe a réalisé une série d'expériences pour des temps allongés de 1h à 48h pour étudier l'influence du temps sur la sélectivité et la conversion de la réaction d'oxydation du cyclohexène (figure 1.47).

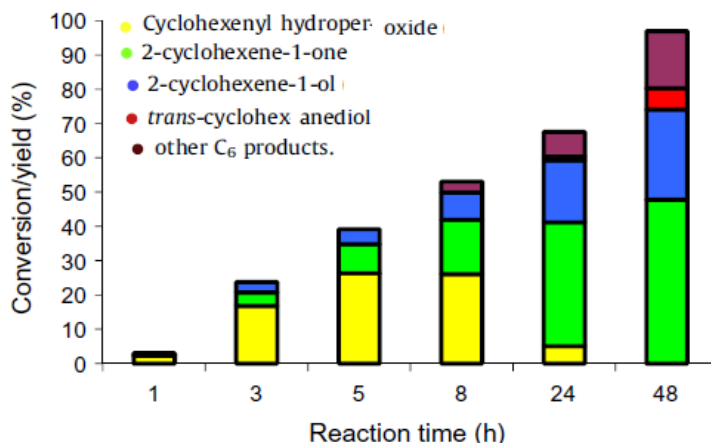


Figure 1.47 :La sélectivité des produits individuels et la conversion totale en fonction du temps pour la réaction d'oxydation de cyclohexène par H₂O₂ aqueux sur 1% Au/SiO₂ à 80°C[349].

Sur la base de ces résultats, ils ont proposé un mécanisme (figure 1.48) qui est en bon accord avec les résultats rapportés dans littérature [352,353].

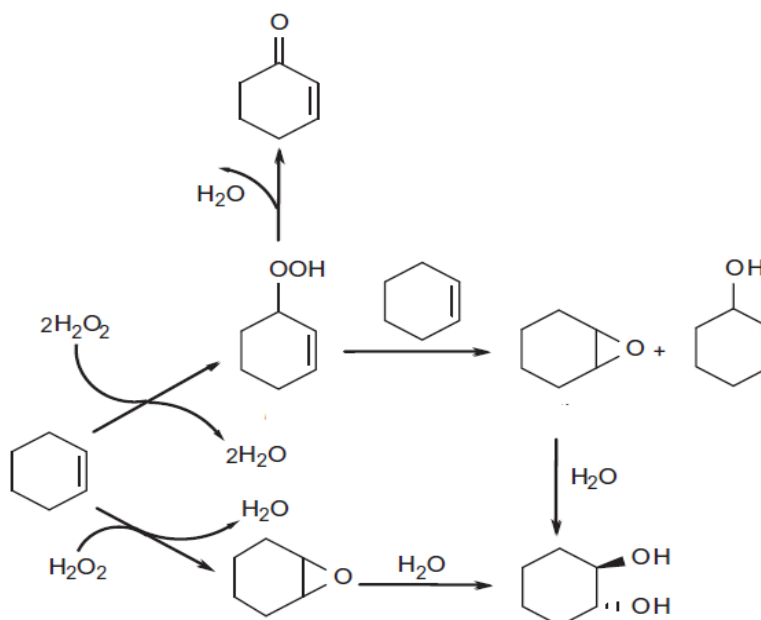


Figure 1.48:Mécanisme de réaction proposé pour l'oxydation du cyclohexène par H₂O₂ sur 1% Au /SiO₂[349].

Des nanoparticules d'Or supportés sur deux supports modifiés de silice et de Bentonite par des ligands organiques constitués de groupes thiol et thio-ester ont été synthétisées par Nejadaet et Coll. [354] pour les utiliser comme catalyseur d'oxydation dans une phase liquide sans solvant du cyclohexène avec de l'oxygène moléculaire comme oxydant. Ces catalyseurs ont donné une bonne conversion (92% et 53% dans des conditions optimisées) avec une

sélectivité de 97% et 63% en 2-cyclohexe-1-one pour Au supporté sur silice et Bentonite respectivement.

Donoeva et Coll. [355] ont étudié l'effet de la taille des nanoparticules d'Or sur leur activité catalytique dans l'oxydation en aérobie et sans solvant du cyclohexène utilisant des nanoparticules d'Or supportées qui subissent progressivement un changement de taille au cours de la réaction catalytique. Deux triphénylphosphine ont été ajoutés à des clusters d'Or afin de les stabiliser. Ainsi $\text{Au}_9(\text{PPh}_3)_8(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Au}_{101}(\text{PPh}_3)_{21}\text{C}_{15}$ ont été synthétisés et déposés sur SiO_2 . Ils ont remarqué que les particules n'ont pas conservé leur structure pendant la réaction catalytique et des particules plus grosses de diamètre moyen de $\sim 5\text{--}10$ nm se sont progressivement formées. La combinaison entre des expériences cinétiques (figure 1.49) avec le suivi des transformations du catalyseur à l'aide de MET, spectroscopie ultraviolette-réflectance diffuse et Spectroscopie photoélectronique aux rayons X (figure 1.50).

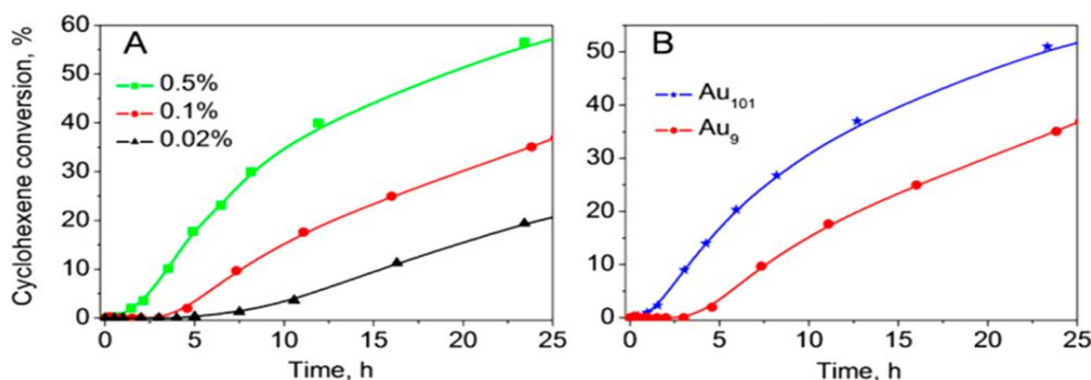


Figure 1.49 : Oxydation du cyclohexène catalysée par (A) Au_9/SiO_2 avec des teneurs en Or de 0.5, 0.1 et 0.02% en poids et (B) $0.1\text{Au}_{101}/\text{SiO}_2$ et $0.1\text{Au}_9/\text{SiO}_2$ [355].

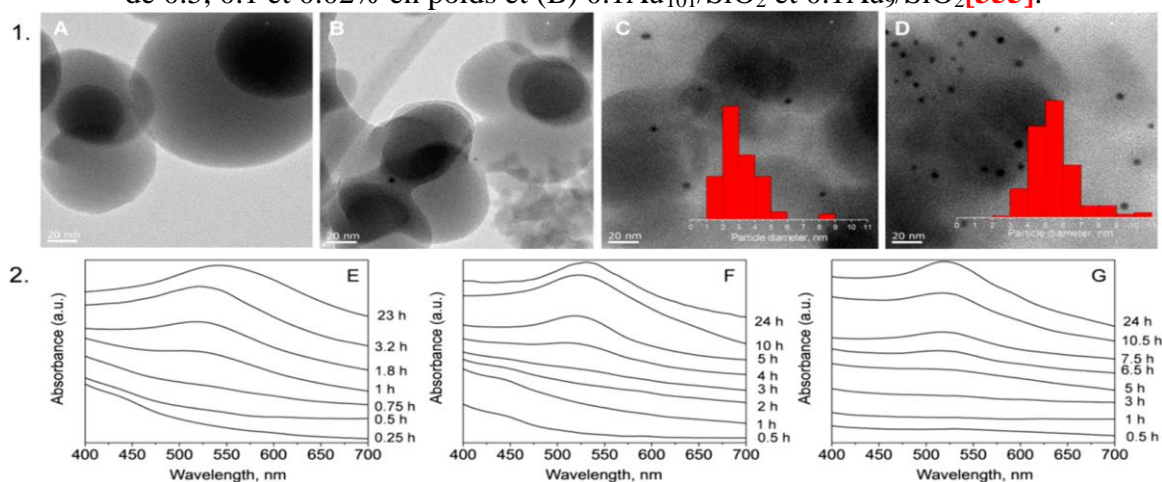


Figure .1.50 : (A-D) micrographies MET de $0.5\text{Au}_9/\text{SiO}_2$ (A) et $0.5\text{Au}_9/\text{SiO}_2$ tels que fabriqués, échantillonnés à partir de la réaction après 0.5 (B), 1 (C) et 16 h (D). (E-G) DR Spectres UV-vis de $0.5\text{Au}_9/\text{SiO}_2$ (E), $0.1\text{Au}_9/\text{SiO}_2$ (F) et $0.02\text{Au}_9/\text{SiO}_2$ (G) échantillonnés aux temps de réaction [355].

Ils ont montré dans leur travail que l'activité catalytique n'apparaît qu'après la formation de particules d' Au^0 de taille > 2 nm, par contre les particules de taille < 2 nm sans phosphine étaient inactives dans l'oxydation du cyclohexène dans les conditions étudiées et que quatre produits principaux se sont formés au cours de cette réaction : oxyde de cyclohexane, 2-cyclohexène-1-ol, 2-cyclohexène-1-one et hydroperoxyde de cyclohexényle (ce dernier étant le produit principal).

Dont le but d'étudier l'effet de support sur l'activité et la sélectivité des nanoparticules d'Or dans l'oxydation en aérobie et sans solvant du cyclohexène à 65°C , ce même groupe a préparé une série de catalyseurs à base d'Or supportés sur SiO_2 , TiO_2 et WO_3 par dépôt des clusters d' Au_9 et Au_{101} préparés selon la même méthode précédemment [356]. Ils ont rapporté que parmi les trois catalyseurs étudiés le Au/TiO_2 est inactif dans l'oxydation de cyclohexène. Ils ont aussi remarqué une lixiviation des espèces d'Or seulement au cours du premier cycle catalytique. Dans la suite ils ont montré que les espèces d'Or lessivées sont inactives dans l'oxydation du cyclohexène mais ont constaté que l'hydroperoxyde de cyclohexényle, dont la formation est catalysée par des nanoparticules Au supportés, peut être converti en d'autres produits en présence de différents co-catalyseurs hétérogènes. Par exemple l'oxyde de cyclohexane est formé par réaction de l'hydroperoxyde de cyclohexényle avec du cyclohexène catalysé par WO_3 , soit présent comme support, ou introduit dans la réaction comme co-catalyseur mélangé avec un catalyseur d'Or supporté sur silice (figure 1.51).

En fin, ils ont conclu qu'un choix judicieux de support ou de co-catalyseur pour les nanoparticules d'Or supportées peut orienter la sélectivité de l'oxydation du cyclohexène vers l'oxyde de cyclohexane ou le 2-cyclohexène-1-one dans des conditions sans solvant sans l'ajout d'initiateur radicalaire avec l'utilisation seulement de l'oxygène comme oxydant.

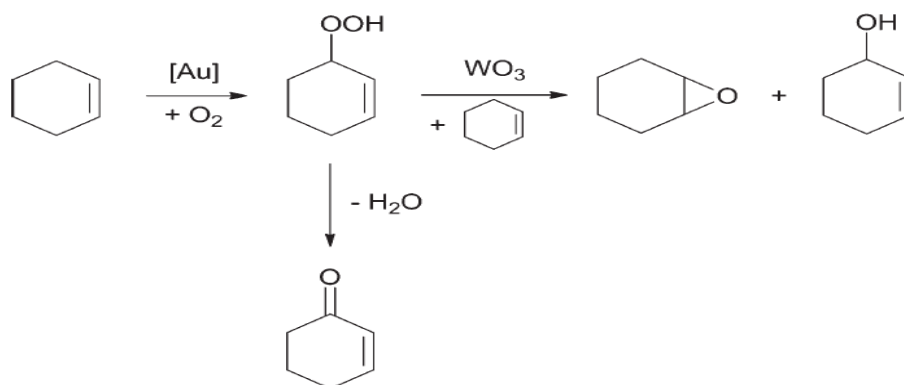


Figure 1.51 : Mécanisme proposé pour l'oxydation du cyclohexène sur Au/WO_3 [356].

Un travail a été réalisé dans notre laboratoire par Ameer et Coll. [357], dont le but d'étudier l'effet de la taille, de l'état d'oxydation des nanoparticules d'Or, la nature du support et la nature d'activation thermique (séchage, calcination et réduction) sur l'activité catalytique des particules d'Or supportés sur TiO_2 et ZrO_2 dans l'oxydation du cyclohexène utilisant TBHP comme oxydant. Ils ont rapporté que l'activation de ces catalyseurs sous H_2 provoque une augmentation de la conversion de 17,7 % à 58,4 % pour Au/TiO_2 et une légère diminution de 39,5 % à 28,6% pour Au/ZrO_2 . La sélectivité a été changée complètement après la réduction de ces deux catalyseurs, par exemple les produits de la réaction avec le Au/TiO_2 séché sont uniquement le cyclohex-2-enol (81,1%) et le cyclohex-2-enone (18%), après réduction l'alcool insaturé n'est plus produit et la sélectivité en cyclohex-2-enone a augmenté pour atteindre 34% avec l'apparition de nouveaux produit comme le cyclohexanone (23%), le cyclohexanol (22) et l'oxyde du cyclohexane (20%). Pour le deuxième catalyseur presque les mêmes remarques ont été observées avec la diminution de sélectivité en cétone insaturé (39,5%). La corrélation entre la sélectivité et la nature de traitement thermique ont conduits à dire que puisque les catalyseurs séchés qui contiennent seulement les espèces d'Au oxydées ($\text{Au}^{\delta+}$) favorisent la production de cyclohex-2-enone et le cyclohex-2-enol et les catalyseurs réduits qui contiennent seulement les espèces d'Au à l'état d'oxydation Au^0 orientent la réaction vers les produits d'oxydation comme : l'époxyde ducyclohexane, cyclohexanol et cyclohexanone. Selon ces résultats ils ont conclu que la sélectivité dépend plus de l'état d'oxydation des nanoparticules d'Or que de la nature du support et par conséquents ont proposé le mécanisme réactionnel suivant (figure 1.52) :

La première étape dans l'oxydation du cyclohexène est la formation de l'hydroperoxyde du cyclohexène qui réagit par la suite pour donner différents produits selon les chemins suivant

- **Chemins I et II** : en présence d'une autre molécule de cyclohexène l'hydroperoxyde du cyclohexène réagit pour former le cyclohex-2-enone et le cyclohex-2-enol.
- **Chemins III et IV** : décomposition de l'hydroperoxyde du cyclohexene pour donner soit la cétone insaturée ou bien l'alcool insaturé.
- **Chemin V** : en présence de H_2O en milieu acide le cyclohexène est converti directement en cyclohexanol.

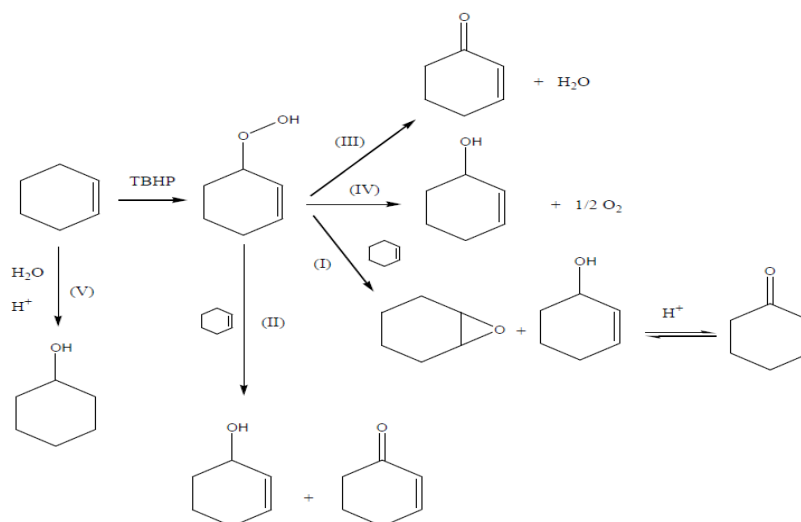


Figure 1.52 : Mécanisme proposé pour l'oxydation du cyclohexène par TBHP [357].

L'Or supporté a été utilisé aussi comme catalyseur pour l'oxydation du cyclooctène. Hutchings et Coll. [340] ont montré que les nanoparticules d'Or supportées par le graphite sont actives pour l'oxydation des cyclooctènes en présence de TBHP en tant qu'amorceur radicalaire. Une conversion de 28% avec une sélectivité de 94% en oxyde de cyclooctane a été observée en présence de 1,2,3,5-triméthylbenzène comme solvant. Dans des conditions sans solvant, une conversion de 8% avec une sélectivité de 81% vis-à-vis de l'oxyde de cyclooctane a été obtenue.

Li et Coll. [344] ont rapporté que 1% d'Or supporté sur des nanotubes de carbone (NTC) peut être utilisé comme catalyseur pour oxyder le cyclooctène en produits oxygénés. Ils ont démontré que 54% de conversion et 44% de sélectivité en oxyde de cyclooctane ont été obtenus en utilisant CH_3CN comme solvant en présence de TBHP. Par la suite, Hutchings et Coll. [358,359] ont montré que l'activité de l'Or sur différents supports pour l'oxydation du cyclooctène était la suivante : graphite \approx $\text{SiC} > \text{Al}_2\text{O}_3 \approx \text{SiO}_2 > \text{TiO}_2$ et la sélectivité en oxyde de cyclooctane comme suit : graphite \approx $\text{SiO}_2 \approx \text{TiO}_2 > \text{SiC} > \text{Al}_2\text{O}_3$. Ils ont également testé l'influence des méthodes de préparation sur l'oxydation du cyclooctène. 1% Au/graphite a été préparé en utilisant les méthodes de dépôt-précipitation, de sol-immobilisation et d'imprégnation. Le catalyseur préparé par la méthode de sol-immobilisation était plus actif que d'autres méthodes en ce qui concerne l'oxydation. Ces résultats ont été expliqués par le fait que la méthode de sol-immobilisation permettait d'obtenir des particules d'Au avec petites taille des particules (2-3 nm) très actives. En revanche, la distribution granulométrique du catalyseur 1% Au/graphite préparé par dépôt-précipitation et imprégnation est de taille

de 10-30 nm, ce qui s'explique également l'activité très similaires de ces deux catalyseurs (tableau 1.6).

Tableau 1.6 : Influence des méthodes de préparation sur l'oxydation des cyclooctènes.

Méthode de préparation	Conversion (%)	Sélectivité en époxyde
Dépositions-précipitation	4	78
Sol-immobilisation	7.7	81
Imprégnation	4.2	71

Enfin, Hutchings et Coll. [359] ont proposé un mécanisme d'oxydation du cyclooctène utilisant l'Au/graphite comme catalyseur et le TBHP comme initiateur (figure 1.53). Ils ont démontré que dans une première étape le TBHP peut se décomposer en $(\text{CH}_3)\text{COO}^\cdot$ ou $(\text{CH}_3)\text{CO}^\cdot$ en présence d'Au, puis le radical formé arrache un atome d'hydrogène du cyclooctène et produit un radical allylique (1) qui va réagir avec l'oxygène (2), pour produire de l'hydroperoxyde de cyclooctène (3). Cette étape pourrait expliquer la période d'induction, après laquelle la concentration d'hydroperoxyde de cyclooctène est suffisante pour supporter l'oxydation du cyclooctène à la surface du catalyseur à base d'Au. Dans ce cas, les auteurs ont fait l'hypothèse que pour effectuer la transformation de (3) en radical d'oxy-2-cyclooctène(4), le cycle du catalyseur doit être complété par l'abstraction d'hydrogène allylique d'une autre molécule de cyclooctène ou fixation à la double liaison du cyclooctène, formant ainsi un radical (5) qui génère un oxyde de cyclooctane et le radical allylique.

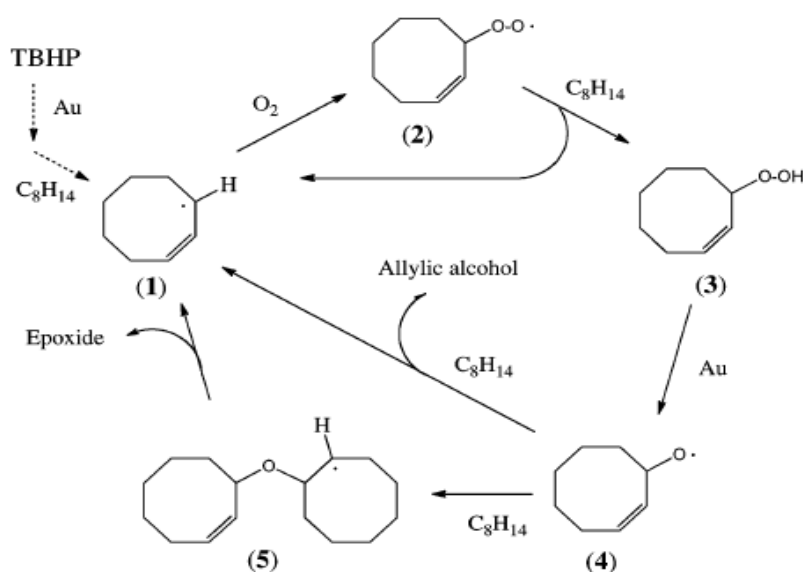


Figure 1.53 : Mécanisme proposé pour l'oxydation du cyclooctène sur 1% Au/graphite comme catalyseur en présence de TBHP [359].

Tsang et Coll. [343] ont démontré aussi que des nanoparticules d'Or supportées par des nanotubes de Si (SiNWs), en présence de TBHP et dans des conditions douces étaient actifs pour l'oxydation du cyclooctène avec une conversion de 38% et une sélectivité de 90% en oxyde de cyclooctane. Les auteurs suggèrent que l'activité élevée du catalyseur est due à la grande teneur en Au qui est bien dispersé sur la grande surface du support.

Dans un autre travail Yin et Coll. [360] ont utilisé l'Or supporté sur l'alumine mésoporeuse et le TBHP comme oxydant pour l'oxydation du styrène (figure 1.54). Une sélectivité de 74% vis-à-vis de l'époxyde et du benzaldéhyde comme produits a été observée à 82°C avec une conversion de 68%. Les auteurs ont testé différents types d'alumine mésoporeuse, qui ont des basicités de surface différentes. Ils ont remarqué que l'activité du catalyseur augmente avec l'augmentation de la basicité de surface du support.

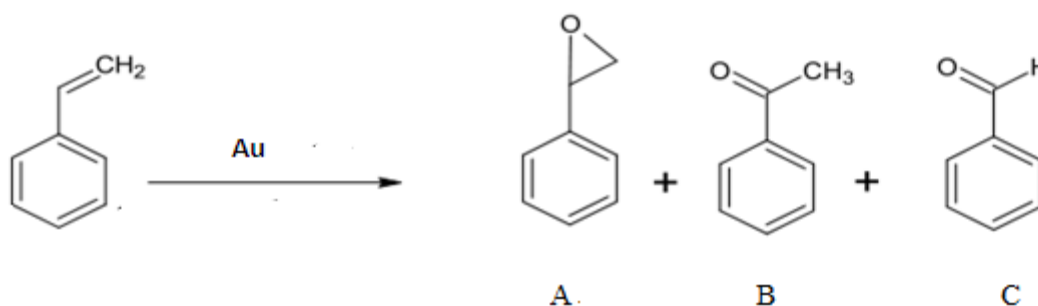


Figure 1.54 : Les produits possibles de l'oxydation du styrène. Epoxyde de styrène (A), acétophénone (B) et benzaldéhyde (C).

Lambert et Coll. [361] ont testé de très petits nanocristaux d'Au₅₅ supportés sur carbone dans l'oxydation du styrène avec de l'oxygène moléculaire comme oxydant. Ils ont montré que ce catalyseur était très actif et sélectif envers la formation de benzaldéhyde.

L'influence du support sur l'activité du catalyseur à base d'Or dans l'oxydation du styrène a été étudié par Coudhary et Coll. [362, 363]. Ils ont constaté que le TiO₂ donne la plus haute activité par rapport au CeO₂ en présence de TBHP. D'autres supports ont été testés par le même groupe de chercheurs [364], à savoir TiO₂, Cr₂O₃, MnO₂, Fe₂O₃, Co₃O₄, NiO, CuO, ZnO, Y₂O₃, ZrO₂, La₂O₃ et U₃O₈. Ils ont rapporté que le TiO₂ et CuO étaient les meilleurs. L'Or supporté sur Al₂O₃, Ga₂O₃, In₂O₃ et Ti₂O₃ a également été testé dans l'oxydation du styrène [365]. La comparaison de l'activité de l'Or sur différents supports permet de donner le classement croissant suivante : Au/Al₂O₃ < Au/Ga₂O₃ < Au/ In₂O₃ < Au/Ti₂O₃.

Hutchings et Coll. [340] ont rapporté qu'en utilisant le Au/C et l'hexafluorobenzène comme solvant, une sélectivité de 46% en benzylaldéhyde, 29% d'époxyde et 11% de d'acétophénone ont été obtenue avec une conversion de 8% en présence de TBHP comme oxydant. Wang et

Coll. [366] ont rapporté que les nanoparticules d'Or supportées par les nanotubes de carbone étaient très actives pour l'oxydation du styrène en présence de TBHP. Une conversion de 95% avec une sélectivité de 78% en époxyde ont été obtenue après 22 h de réaction en présence de CH₃CN comme solvant.

L'acide adipique (AA) est aussi l'un des produits possibles de l'oxydation du cyclohexène, c'est le composé le plus important parmi tous les acides dicarboxyliques aliphatiques produits industriellement avec une production annuelle mondiale de plus de 3,5 millions de tonnes. L'acide adipique est principalement utilisé comme matière première dans la fabrication d'une vaste gamme de produits industriels et commerciaux comme les fibres synthétiques, le nylon 6,6, les polyuréthanes, les plastifiants, les adiponitriles, les lubrifiants synthétiques à basse température ... [367,368].

De nombreuses voies de synthèse directe d'AA par l'oxydation d'hydrocarbure ont été envisagées (Figure 1.55), mais à ce jour aucun catalyseur pouvant être utilisés industriellement avec des agents oxydants comme l'oxygène moléculaire ou H₂O₂ n'a été rapporté. C'est encore un défi de développer un procédé technologique propre pour la production d'acide adipique à l'aide d'oxydants écologiques comme l'oxygène moléculaire ou H₂O₂.

La méthode utilisée par DuPont [373] implique l'hydrogénation du benzène en cyclohexane, suivie d'une oxydation à l'air pour obtenir de l'huile KA (un mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone), à partir de laquelle l'AA est produit lors d'un traitement ultérieur de l'huile KA avec HNO₃.

Le procédé Asahi Kasei [369,370] suit le chemin d'hydrogénation sélective du benzène en cyclohexène, à partir duquel l'AA est produit. Ces deux processus industriels sont associés à la coproduction d'une quantité substantielle de gaz à effet de serre indésirables tels que le N₂O.

Un catalyseur à base de dioxyde de titane s'est avéré actif pour oxyder le cyclohexène en AA efficacement, en utilisant du TBHP comme oxydant [371].

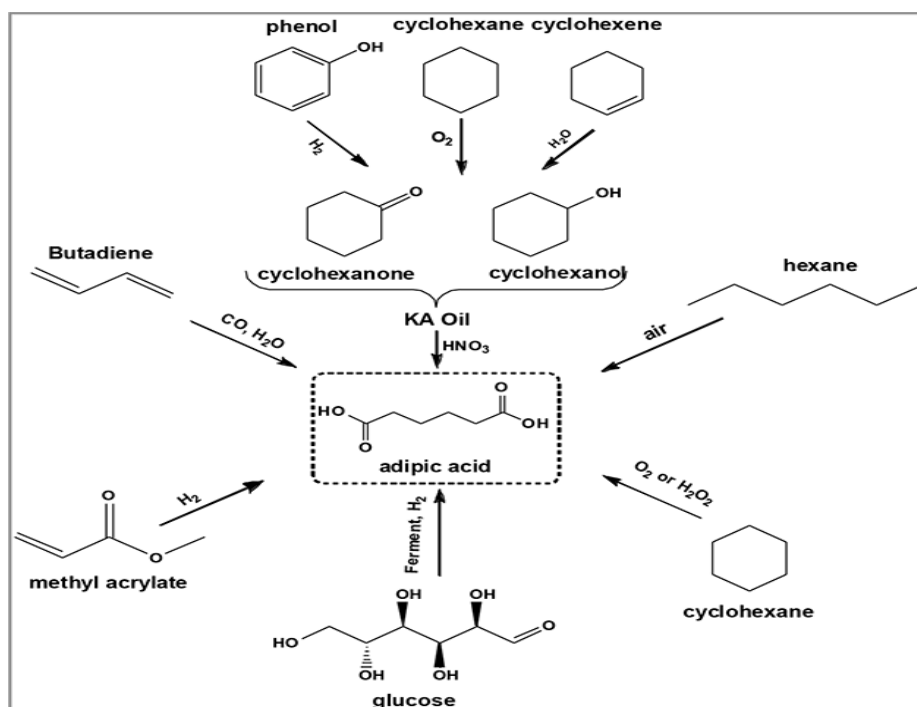


Figure I.55 : Résumé des différentes voies possibles pour la production d'AA [372].

Noyori et Coll. [368] ont proposé la conversion directe du cyclohexène en AA à l'aide d'un catalyseur homogène à base de tungstène en milieu aqueux H_2O_2 dans lequel des sels d'ammonium quaternaire ont été utilisés comme catalyseurs de transfert de phase. Ainsi, des acides comme H_2WO_4 , H_2SO_4 et H_3PO_4 ont été utilisés comme précurseurs de catalyseur en milieu H_2O_2 pour la production d'acide adipique par oxydation du cyclohexène en milieu homogène [367].

Mais tous les processus souffrent soit des problèmes environnementaux ou des problèmes de séparation. Alors, la synthèse d'AA en milieu aqueux H_2O_2 est un sujet d'un grand intérêt industriel et l'exploration d'un véritable catalyseur hétérogène avec la facilité de séparation et de recyclage est hautement exigeante pour la production d'AA.

Dans ce sens d'appliquer les principes de la chimie verte dans son travail, le groupe de Ghosh a utilisé : des nanoparticules d'Ag supportées sur l'oxyde de tungstène WO_3 comme oxydant et le H_2O_2 comme oxydant dans l'oxydation du cyclohexène sans solvant ajouté à $90^\circ C$, où obtenu une conversion de 99,9% et une sélectivité de 94% en acide adipique [373].

De même Ameer et Coll. [374] ont montré une excellente sélectivité en acide adipique (97%) pour une conversion de 42% sur un catalyseur à base de $TiO_2-Fe_2O_3$ dans l'oxydation du cyclohexène à $80^\circ C$ sous une pression de 6 bars d'oxygène moléculaire comme oxydant et le n-heptane comme solvant. Ils ont proposé le mécanisme réactionnel suivant (figure 1.56): l'oxydation du cyclohexène avec l'oxygène moléculaire en présence du catalyseur, forme

initialement le 2-cyclohexène-1-hydroperoxyde. Ce produit n'est pas stable et peut se décomposer en 2-cyclohexène-1-ol et 2-cyclohexène-1-one (étape 3) ou 2-cyclohexène-1-one et eau (étape 2) ou former de l'oxyde de cyclohexane et 2-cyclohexène-1-ol (étape 4). Après, l'hydrolyse de l'époxyde de cyclohexane en cyclohexane-1,2-diol, suivi par l'oxydation de la fonction alcool pour obtenir le 2-hydroxycyclohexanone, oxydation de Baeyer–Villiger en 7-hydroxyoxepan-2-one, l'oxydation en oxépane-2,7-dione et enfin l'hydrolyse pour former de l'acide adipique.

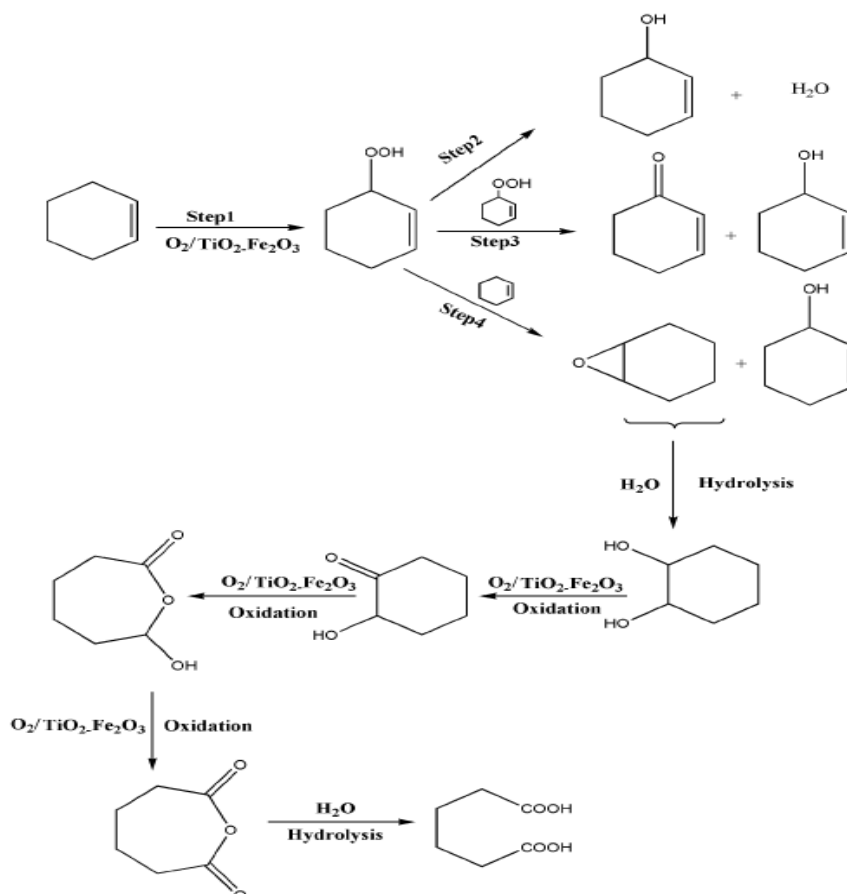


Figure I.56 : Mécanisme proposé pour la formation des différents produits de réaction de l'oxydation du cyclohexène[374].

Un autre mécanisme a été proposé par Pal et Coll. [375] lorsque le H_2O_2 est utilisé comme oxydant (figure 1.57) qui décrit étape par étape la formation de l'acide adipique à partir de la formation de différents produits de réaction qui débutent par l'oxydation du cyclohexène avec H_2O_2 . Ils ont rapporté que sur le catalyseur de Fenton, le processus se produit par la formation d'un radical d'hydroxyle par la réaction de Fe^{3+} avec H_2O_2 et que OH^\cdot aide à oxyder le cyclohexène en acide adipique suite à la formation d'intermédiaires comme la caprolactone et l'acide 6-hydroxyhexanoïque. Cette même proposition et par analogie avec les mécanismes proposés pour plusieurs systèmes métalliques (comme Cu, Fe, Re, V) a été proposée pour la

décomposition de H₂O₂ sur un catalyseur à base d'Au par Carabineiro et Coll. (figure 1.58) [376].

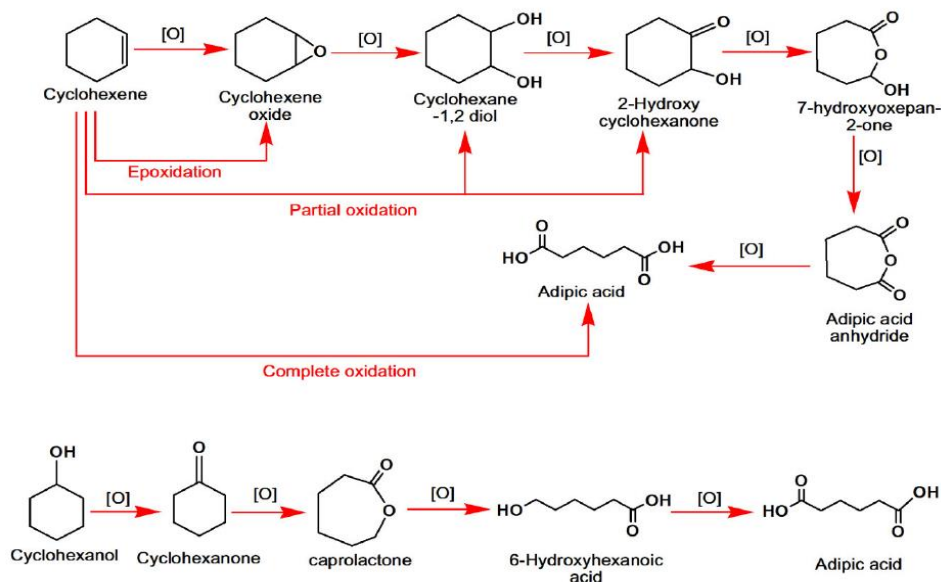


Figure I.57 : Mécanisme proposé pour la formation des différents produits de la réaction catalysée de l'oxydation du cyclohexène par H₂O₂ [375].

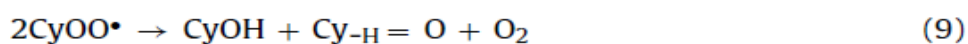
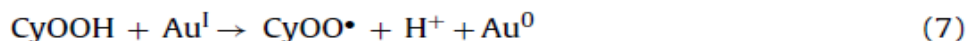
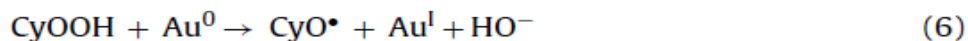
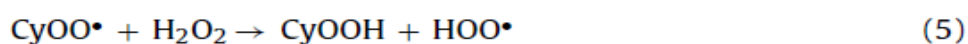
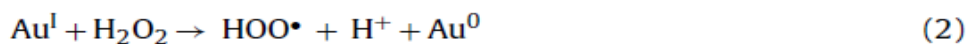


Figure I.58 : Mécanisme de réaction d'oxydation du cyclohexane en cyclohexanol et cyclohexanone par H₂O₂ sur des nanoparticules d'Au supportées proposé par Carabineiro et Coll. [376].

References de chapitre I

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner "Green Chemistry: Theory and Practice" Oxford University Press, New York, **1998**.
- [2] S. L. Y. Tang, R. L. Smith, M. Poliakof, *Green. Chem.*, 7 (2005) 761.
- [3] P. Serp, K. Philippot "Nanomaterials in Catalysis" Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**.
- [4] A. J. B. Robertson, *Platinum. Metals. Rev.*, 19 (1975) 64.
- [5] J. A. Moulijn, P. W. N. M. Leeuwen, R. A. Santen "Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis" (1st ed. ed.) Studies in surface science and catalysis, Amsterdam: Elsevier, **1993** 3.
- [6] B. Lindström, L. J. Pettersson, *Cattech.*, 7 (2003) 130.
- [7] J. M. Thomas, W. J. Thomas "Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis" VCH, Weinheim, **1997**.
- [8] I. M. Campbell "Catalysis at Surfaces" Chapman and Hall, London, **1988**.
- [9] G. Rothenberg "Catalysis: Concepts and Green Applications" Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [10] B. Cornils, W. A. Herrmann "Aqueous-Phase Organometallic Catalysis" Wiley, Weinheim, **2004**.
- [11] I. Chorkendorff, J. W. Niemantsverdriet "Concepts of Modern Catalysis and Kinetics" 2nd ed., John Wiley & Sons, **2006**.
- [12] J. N. Armor, *Appl. Catal., A, Gen.*, 222 (2001) 407.
- [13] R. J. Farrauto, C. H. Bartholomew "Fundamentals of Industrial Catalytic Processes" Chapman & Hall, London, **1997**.
- [14] R. A. van Santen, P. W. N. M. Leeuwen, J. A. Moulijn, B. A. Averill "Catalysis: An Integrated Approach" Elsevier Science, Amsterdam, **1999**.
- [15] G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today.*, 77 (2003) 287.
- [16] R. A. Sheldon, *Green. Chem.*, 7 (2005) 267.
- [17] S. Park, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *Nature.*, 404 (2000) 265.
- [18] S. Ha, R. Larsen, R. I. Masel, J. Powe. *Sour.*, 144 (2005) 28.
- [19] G. W. Huber, J. W. Shabaker, J. A. Dumesic, *Science.*, 300 (2003) 2075.
- [20] G. W. Huber, J. N. Chheda, C. J. Barrett, J. A. Dumesic, *Science.*, 308 (2005) 1446.
- [21] I. K. Mbaraka, B. H. Shanks, *J. Catal.*, 229 (2005) 365.
- [22] S. Varadarajan, D. J. Miller, *Biot. Progr.*, 15 (1999) 845.
- [23] G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp "Handbook of Heterogeneous Catalysis," Part B: Vol.4- 5, VCH, Weinheim, **1997**.
- [24] P. Chavanne « 200 remèdes à l'argile » éditions First, **2011**, ISBN : 978-2-7540-3136-3.
- [25] S. Guggenheim, R. T. Martin, *Clays. Clay. Miner.*, 43 (1995) 255.
- [26] S. W. Bailey, *Clays. Clay. Miner.*, 28 (1980) 73.
- [27] M. Zoveidavianpoor "Current Topics in the Utilization of Clay in Industrial and Medical Applications" IntechOpen, London, **2018**.
- [28] G. M. Bain, *Economic. Geology.*, 19 (1924) 412.
- [29] F. Salles, Thèse de Doctorat, Université Paris Vi- Pierre Et Marie Curie, **2006**.
- [30] A. Meunier « clays » Springer, Berlin., (2005)
- [31] S. Cailliers, S. Henin, M. Rautureau «Minéralogie des argiles » Tomes I, 2^{ème} édition masson, Paris, (1982).
- [32] I. Lipatov, Amsterdam, Elsevier, (1988) 450.
- [33] M. Dumont, « Les argiles. Ressources naturelles Canada ». {En ligne} http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/2003/c1aY_f.pdf .
- [34] B. Theng, Amsterdam, Elsevier, (1979) 362.
- [35] A. Ubowska, *Archivum Combustionis.*, 30 (2010) 4.

- [36] G. Pédro « Structure et réactivité des argiles » Bulletin du Groupe français des argiles, Tome 26, numéro spécial, 1974. https://www.persee.fr/doc/argil_0429-3320_1974_hos_26_1_1199_
- [37] N. Belaidi, thèse doctorat, université de Tlemcen (2015).
- [38] M. Déribéré, A. Esme « La Bentonite » Paris, Dunod, (1951) 224.
- [39] H. P. Klug, L. E. Alexander, New York, J. Wiley (1967) 716.
- [40] M. EI-Batouti, O. M.Sadek, F. F.Assaad, *Coll. Inte. Scie.*, 259 (2003) 223.
- [41] S. Touati, mémoire de magister, université d'Oran, 2005.
- [42] J.-F. Lambert, G. Poncelet, *Top. Catal.*, 4 (1997) 43.
- [43] M. M. Mortland, K. V. Raman, *Clays. Clay. Miner.*, 16 (1968) 393.
- [44] M. Frenkel, *Clays. Clay. Miner.*, 22 (1974) 435.
- [45] H. A. Benesi, H. C. Winquist, *Adv. Catal.*, 27 (1978) 98.
- [46] B. K. G. Theng "The Chemistry of Clay-Organic Reactions" Hilger, London, 1974.
- [47] J. L. Mcatee, C. B. Concilio, *Am. Miner.*, 44 (1959) 1219.
- [48] M. Yardakoc, M. Akcay, Y. Tonbul, F. Ok, K. Yardakoc, *Micro. Mesop. Mater.*, 111(2008) 211.
- [49] D. E. W. Vaughan, R. J. Lussier, J. S. Magee, *U.S. Patent.*, 43 (1981) 271.
- [50] T. Pinnavaia, *Science.*, 220 (1983) 365.
- [51] F. Figueras, *Catal.* 30 (1988) 457.
- [52] T. J. Pinnavaia, L. A. Caspar, A. B. Ellis, *Chem. Seri.*, 245 (1995) 283.
- [53] J. M. Thomas, W. J. Thomas "Principle and Practice of Heterogeneous Catalysis" VCH Publishers Inc., New York (1997)
- [54] P. Cool, E.F. Vansant, in: S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P. K. Dutta "Handbook of Layered Materials" Marcel Dekker Inc, New York, Basel, 2004.
- [55] A. Vaccari, *Appl. Clay. Sci.*, 14 (1999) 161.
- [56] L. M. Gandía, M. A. Vicente, A. Gil, *Appl. Catal., B, Envir.*, 38 (2002) 295.
- [57] B. M. Choudary, V. L. K. Valli, A. D. Prasad, *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 17 (1990) 1186.
- [58] R. Issaadi, F. Garin, C. E. Chitour, G. Maire, *Appl. Catal., A, gen*, 207 (2001) 323.
- [59] O. Bouras, thèse doctorat, université de Limoges, 2003.
- [60] R. Schoonheydt, T. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, IUPAC, *Pure Appl. Chem.*, 71 (1999) 2367.
- [61] G. Johanson, *Acta. Chem. Scand.*, 143 (1960) 771.
- [62] J. Aveston, *Chem. Soc.*, (1965) 4438.
- [63] J. Y. Bottero, J. M. Cases, F. Fiessinger, J. E. Poirier, *Phys.Chem.*, 84 (1980) 2933.
- [64] F. Bergaya, N. Hassoun, J. Barrault, L. Gatinéau, *Clay Miner.*, 28 (1993) 109.
- [65] P. Rengasamy, J. M. Oades, *Aust. J. Soil. Res* 15 (1977) 235.
- [66] W. Y. Lee, R. H. Raythatha, B. J. Tatarchuk, *J. Catal* 115 (1989) 159.
- [67] J. T. Klopogge, *revi, J. Poro. Mater.*, 5 (1998) 5.
- [68] S. M. Bradley, R. A. Kydd, *J. Chem. Soc, Dalton Trans*, 15 (1993) 2407.
- [69] E. G. Rightor, M. S. Tzou, T. J. Pinnavaia, *J. Catal.*, 130 (1991) 29.
- [70] J. P. Chen, M. C. Hausladen, R. T. Yang, *J. Catal.*, 151(1995) 135.
- [71] K. M. Parida, T. Mishra, D. Das, S. N. Chintalpudi, *Appl. Clay. Sci.*, 15 (1999) 463.
- [72] J. B. Yoon, S. H. Hwang, J. H. Choy, *Bull. Kore.Chem. Soci.*, 21(2000) 989.
- [73] A. Gil, S. A. Korili, R. Trujillano, M. A. Vicente "Pillared Clays and Related Catalysts" Springer, New York, 2010.
- [74] F. Figueras, *Catal.*, 30 (1988) 457.
- [75] R. Issaadi, Thèse de Doctorat, ENP, 2001.
- [76] L. Storaro, M. Lenarda, R. Ganzerla, A. Rinaldi, *Micro. Mesop. Mater.*, 6 (1996) 55.
- [77] C. Volzone, *Micro. Mesop. Mater.*, 49 (2001) 197.
- [78] T. Matsuda, H. Nagashima, E. Kikuchi, *Appl. Catal.* 45 (1988) 171.

- [79] R. Hubaut, E. Payen, A. Rives, Actes du 4^{ème} colloque Franco-Maghrébin de Catalyse, Tome 1 “Cours et communications orales” (1996).
- [80] P. Aldridge, J. R. McLaughlin, C. G. Pope, *Catal.*, 30 (1973) 409.
- [81] L. Forni, *Catal. Rev.*, 8 (1973) 65.
- [82] M. L. Occelli, R. M. Tindwa, *Clays. Clay. Miner.*, 31(1983) 22
- [83] D. T. B. Tennakoon, W. Jones, J. M. Thomas, *Chem. Soc. Faraday Trans.*, 182 (1986) 3081.
- [84] A. Auroux, M. L. Occelli, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 84 (1994) 693.
- [85] D. Macqueen, B. H. Chiche, F. Fajula, A. Auroux, C. Guimon, F. Fitoussi, P. Schulz, *Catal.*, 161 (1996) 587.
- [86] B. Dragoi, A. Gervasini, E. Dumitriu, A. Auroux, *Thermochim. Acta.*, 420 (2004) 127.
- [87] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938)309.
- [88] M. A. Vicente, M. Suarez, J. D. Lopez-Gonzalez, M. A. Banares-Munoz, *Langmuir.*, 12 (1996) 566.
- [89] S. Mendioroz, J. A. Pajares, *Langmuir.*, 3 (1987) 676.
- [90] D. R. Taylor, D. B. Jenkins, *Soc. Min. Eng. AIME Trans.*, 282 (1986) 1901.
- [91] G. Lagaly, *Clay. Miner.*, 16 (1981)1.
- [92] S. C. Kheok, E. E. Lim, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 59 (1982) 129.
- [93] H. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, *Clays. Clay. Miner.*, 42 (1994) 717.
- [94] F. Wypych, K. G. Satyanarayana, “Clay Surfaces: Fundamentals and Application”: Vol.1. Eds. Elsevier, Netherlands, 2004.
- [95] G. A. Mills, J. Holmes, E. B. Cornelius, *J. Phys. Coll. Chem.*, 54 (1950) 1170.
- [96] R. D. Heyding, R. Ironside, A. R. Norris, R. Y. Prysiazniuk, *Can. J. Chem.*, 38 (1960) 1003.
- [97] C. Breen, F. D. Zahoor, J. Madejova, P. Komadel, *J. Phys. Chem.*, 101 (1997) 5324.
- [98] C. L. Thomas, J. Hickey, G. Stecker, *Ind. Eng. Chem.*, 42 (1950) 866.
- [99] I. Tkac, P. Komadel, D. Mttler, *Clay Miner.*, 29 (1994)11.
- [100] B. B. Osthaus, *Clays. Clay. Miner.*, 4 (1956) 301.
- [101] I. Norvak, B. Cicel, *Clays. Clay. Miner.*, 26 (1978) 341.
- [102] M. Janek, P. Komadel, *Geol. Carpath. Ser. Clays.*, 44 (1993) 59.
- [103] C. Breen, J. Madejova, P. Komadel, *Appl. Clay. Sci.*, 10 (1995) 219.
- [104] C. Breen, J. Madejova, P. Komadel, *Mater. Chem.*, 5 (1995) 469.
- [105] P. Komadel, J. Madejova, M. Janek, W. P. Gates, R. J. Kirkpatrick, J. W. Stucki, *Clays. Clay. Miner.*, 44 (1996) 228.
- [106] W. T. Granquist, G. Sumner, *Clays. Clay. Miner.*, 6 (1959) 292
- [107] B. Čičel, P. Komadel, Soil Science Society of America Soil Science Society of America. *Miscellaneous Publication, Madison, WI* (1994) 114.
- [108] I. Barshad, A. E. Foscolos, *Soil. Sci.*, 110 (1970) 52.
- [109] M. Janek, P. Komadel, *Geologica. Carpathica.*, 50 (1999) 373.
- [110] B. K. G. Theng “The Chemistry of Clay-Organic Reactions” Adam Hilger, London, 1974.
- [111] M. M. Mortland, K. V. Raman, *Clays. Clay. Miner.* 16 (1968) 393.
- [112] A. Weiss, *Angew. Chem. Inter. Ed. Eng.*, 20 (1981) 850.
- [113] R. Fahn, K. Fenderl, *Clay Miner.*, 18 (1983) 447.
- [114] A. G. Sud-Chemie, G. Patent, DBP : 1086241(1961).
- [115] D. H. Solomon, B. C. Loft, J. D. Swift, *Clay. Miner.*, 7 (1968) 389.
- [116] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 293.
- [117] M. Thomsen “Are We Now Approaching Peak Gold Production? New Gold Discoveries Are Not Replacing World Production” Technical Report · September 2016.
- [118] G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson “Catalysis by Gold” Imperial College Press, 2006.

- [119] K. Sennewald, W. Vogt, H. Glaser, Patent DE : 1244766B, **1967**.
- [120] G. C. Bond, P. A. Sermon, *Gold Bull.*, 6 (**1973**) 102.
- [121] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, N. Yamada, *Chem. Lett.*, 16 (**1987**) 405.
- [122] G. J. Hutchings, *J. Catal.*, 96 (**1985**) 292.
- [123] L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.*, 176 (**1988**) 552.
- [124] J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon, A. F. Carley, A. Herzing, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *J. Catal.*, 236 (**2005**) 69.
- [125] A. Wittstock, V. Zielasek, J. Biener, C. M. Friend, M. Baumer, *Science.*, 327 (**2010**) 319.
- [126] R. Meyer, S. K. Shaikhutdinov, H. J. Freund, *Gold. Bull.*, 37 (**2004**) 72.
- [127] A. Alshammari, *Catal.*, 9 (**2019**) 402.
- [128] T. Tabakova, *Fron. Chem.*, 7 (**2019**) 517.
- [129] B. Nkosi, N. J. Coville, G. J. Hutchings, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (**1988**) 71.
- [130] B. Nkosi, N. J. Coville, G. J. Hutchings, M. D. Adams, J. Friedl, F. Wagner, *J. Catal.*, 128 (**1991**) 366.
- [131] G. J. Hutchings, *Gold Bull.*, 37 (**2004**) 3.
- [132] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold Bull.*, 33 (**2000**) 41.
- [133] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 41(**1999**) 319.
- [134] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science.*, 281 (**1998**) 1647.
- [135] M. S. Chen, D. W. Goodman, *Science.*, 306 (**2004**) 252.
- [136] A. T. Bell, *Science.*, 299 (**2003**) 1688.
- [137] N. Lopez, J. K. Norskov, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (**2002**) 11262.
- [138] H. G. Boyen, G. Kaestle, F. Weigl, B. Koslowski, G. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Rietmueller, T. Hartmann, M. Noeller, G. Smid, M. Gamier, P. Oelhafen, *Science.*, 297 (**2002**) 1533.
- [139] M. Haruta, *Gold Bull.*, 37 (**2004**) 27.
- [140] Z. Yan, S. Chinta, A. A. Mohamed, J. P. Jr. Fackler, D. W. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (**2004**) 1604.
- [141] S. Carrettin, P. Concepcion, A. Corma, J. M. L. Nieto, V. F. Puntes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43 (**2004**) 2538.
- [142] J. Guzman, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (**2004**) 2672.
- [143] R. M. Finch, N. A. Hodge, G. J. Hutchings, A. Meagher, Q. A. Pankhurst, M. R. Siddiqui, F. E. Wagner, R. Whyman, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (**1999**) 485.
- [144] N. F. Zheng, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (**2006**) 14278.
- [145] Z. Ma, S. H. Overbury,; S. Dai “Gold Nanoparticles as Chemical Catalysts. In Nanomaterials: Inorganic and Bioinorganic Perspectives” C. M. Lukehart, R. A. Scott, Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, UK, **2008**.
- [146] G. J. Hutchings, M. Haruta, *Appl. Catal. A, Gen.*, 291 (**2005**) 2.
- [147] R. Zanella, S. Giorgio, C. R. Henry, C. Louis, *J. Phys. Chem. B.*, 106 (**2002**) 7634.
- [148] S. Tsubota, D. A. H. Cunningham, Y. Bando, M. Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 91 (**1995**) 1227.
- [149] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *Catal. Lett.*, 44 (**1997**) 83.
- [150] V. Ulrich, B. Moroz, I. Sinev, P. Pyriaev, V. Bukhtiyarov, W. Grünert, *Appl. Catal. B.*, 203 (**2017**) 572.
- [151] M. Chen, D. W. Goodman, *Acc. Chem. Res.*, 39 (**2006**) 739.
- [152] A. Wolf, F. Schuth, *App. Catal., A, Genl.*, 226 (**2002**) 1.
- [153] M. Haruta, *Cattech.*, 6 (**2002**) 102.
- [154] R. Zanella, L. Delannoy, C. Louis, *App. Catal., A, Gen.*, 291 (**2005**) 62.
- [155] M. Sankar, Q. He, Engel RV, M. A. Sainna, A.J. Logsdail, A. Roldan, D.J. Willock, N. Agarwal, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Chem. Rev.*, 120 (**2020**) 3890.
- [156] L. Prati, G. Martra, *Gold. Bull.*, 32 (**1999**) 96101.

- [157] G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson, *Catal. Sci.*, 6 (2006) 80.
- [158] J. N. Lin, B. Z. Wan, *Appl. Catal. B*, 41 (2003) 83.
- [159] F. Moreau, G. C. Bond, A. O. Taylor, *catal.*, 231 (2005) 105.
- [160] W. R. Glomm, G. Oye, J. Walmsley, J. Sjoblom, *J. Disper.Sci. Technol.*, 26 (2005) 729.
- [161] I. Sobczak, A. Kusior, J. Grams, M. Ziolek, *J. Catal.*, 245 (2007) 259.
- [162] S. Golunski, R. Rajaram, N. Hodge, G. J. Hutchings, C.J. Kiely, *Catal. Today.*, 72 (2002) 107.
- [163] B. Solsona, T. García, G. J. Hutchings, S. H. Taylor, M. Makkee, *Appl. Catal. A.*, 365 (2009) 222.
- [164] R. Grisel, J. Slyconish, B. Nieuwenhuys, *Top. Catal.*, 16 (2001) 425.
- [165] S. Lin, M.A. Vannice, *Catal. Lett.*, 10 (1991) 47.
- [166] J. Oliver-Meseguer, J. R. Cabrero-Antonino, I. Domínguez, A. Leyva-Pérez, A. Corma, *Science.*, 3381 (2012) 452.
- [167] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 2096.
- [168] P. Alexandridis, *Gold Chem. Eng. Technol.*, 34 (2011) 15.
- [169] H. Tsunoyama, N. Ichikuni, T. Tsukuda, *Langmuir.*, 24 (2008) 11327.
- [170] G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thompson "Catalysis by Gold" I. C, London, UK, 2006.
- [171] T. Ishida, N. Kinoshita, H. Okatsu, T. Akita, T. Takei, M. Haruta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 9265.
- [172] S. Ivanova, V. Pitchon, Y. Zimmermann, C. Petit, *Appl. Catal., A, Gen.* 298 (2006) 57.
- [173] V. Schwartz, D. R. Mullins, W. F. Yan, B. Chen, S. Dai, S. H. Overbury, *J. Phys. Chem., B*, 108 (2004) 15782.
- [174] K. Shimizu, Y. Miyamoto, T. Kawasaki, T. Tanji, Y. Tai, A. Satsuma, *J. Phys. Chem. C.*, 113 (2009) 17803.
- [175] M. Shekhar, J. Wang, W. S. Lee, W. D. Williams, S. M. Kim, E. A. Stach, J. T. Miller, W. N. Delgass, F.H. Riberio, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 4700.
- [176] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, M. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.*, 144 (1993) 175.
- [177] T. Lai, T. P. S. Clair, M. Valden, D. W. Goodman, *Prog. Surf. Sci.*, 29 (1998) 25.
- [178] A. A. Herzing, C. J. Kiely, A. F. Carley, P. Landon, G. J. Hutchings, *Science.*, 5 (2008) 1331.
- [179] M. Valden, S. Pak, X. Lai, D. W. Goodman, *Catal. Lett.*, 56 (1998) 7.
- [180] I. Laoufi, M. C. Saint-Lager, R. Lazzari, J. Jupille, O. Robach, S. Garaudée, G. Cabailh, P. Dolle, H. Cruguel, A. Bailly, *J. Phys. Chem., C*, 115 (2011) 4673.
- [181] M. Haruta, *Catal. Today.*, 36 (1997) 153.
- [182] A. Alshammari, V. N. Kalevaru, A. Martin, *Catalyst.*, 6 (2016) 97.
- [183] S. Albonetti, R. Bonelli, J. Epoupa Mengou, C. Femoni, C. Tiozzo, S. Zacchini, F. Trifiro, *Catal. Today.*, 137 (2008) 483.
- [184] Y. Cao, R. Jin, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 7961.
- [185] C. L.Nehl, J. H. Hafner, *J. Mater. Chem.*, 18 (2008) 2415.
- [186] Y. Khalavka, J. Becker, C. Sonnichsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 1871.
- [187] C. Chiu, P. Chung, L. Lao, C. Liao, M. H. Huang, *J. Phys. Chem., C*, 116 (2012) 23757.
- [188] S. G. Jiji, K. G. Gopchandran, *J. Coll. Inter. Sci.*, 29 (2019) 9.
- [189] M. Lin, B. An, N. Ni, Y. Jikihara, T. Nakayama, T. Honma, T. Takei, T. Shishido, T. Ishida, M. Haruta, *ACS Catal.*, 9 (2019) 1753.
- [190] M.P. De Almeida, S. A. C. Carabineiro, *J. Chem. Eng.*, 5 (2012) 56.
- [191] R. J. H. Grisel, P. J. Kooyman, B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.*, 191 (2000) 430.
- [192] D. Andreeva, R. Nedyalkova, L. Ilieva, M. V. Abrashev, *Appl. Catal., A, Gen.* 246 (2003) 29.
- [193] D. Astruc, F. Lu, J. R. Aranzaes, *Angew. Chem.*, 117 (2005) 8062.
- [194] X. Pan, X. Bao, *Chem. Commun.*, (2008) 6271.

- [195] R. M. Deshpande, V. V. Buwa, C. V. Rode, R. V. Chaudhary, P. V. Mills, *Catal. Commun.*, 3 (2002) 269.
- [196] L. Li, A. Q. Wang, B. Qiao, J. Lin, Y. Huang, X. Wang, *J. Catal.*, 299 (2013) 90.
- [297] C. Baatz, N. Thielecke, U. Prüße, *Appl. Catal., B*, 70 (2007) 653.
- [298] A. Mirescu, H. Berndt, A. Martin, U. Prüße, *Appl. Catal. A.*, 317 (2007) 204.
- [299] M. S. Chen, D. W. Goodman, *Catal. Today.*, 111(2006)22.
- [200] M. Haruta, *Faraday Discuss.*, 152 (2011) 11.
- [201] N. Ahmad, H. A. Younus, A. H. Chughtai, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 9.
- [202] A. Corma, H. Garcia, F. X. L. Xamena, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 4606.
- [203] X. T. Sayle, S. C. Parker, C. R. A. Catlow, *Surf. Sci.*, 316 (1994) 329.
- [204] A. Abd El-Moemen, A. Karpenko, Y. Denkwitz, R. J. Behm, *J. Power Sources.*, 190 (2009) 64.
- [205] N. Yi, R. Si, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Energy. Environ. Sci.*, 3 (2010) 831.
- [206] M. Carltonbird, S. Eaimsumang, S. Pongstabodee, S. Boonyuen, S. Meejoo, S. M. Smith, *J. Chem. Eng.*, 344 (2018) 545.
- [207] J. Y. Liu, *Chem. Cat. Chem.*, 3 (2001) 934.
- [208] M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. van Veen, M. Muhler, V. Plzak, R. J. Behm, *J. Catal.*, 197 (2001) 113.
- [209] S. J. Tauster, *Acc. Chem. Res.*, 20 (1987) 389.
- [210] S. J. Tauster, S.C. Fung, R. L. Garten, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 170.
- [211] S. H. Overbury, L. Ortiz-soto, H. Zhu, B. Lee, M. D. Amiridis, S. Dai, *Catal. Lett.*, 95 (2004) 99.
- [212] X. Ning, Y. Li, B. Dong, H. Wang, H. Yu, F. Peng, Y. Yang, *J. Catal.*, 348 (2017) 100.
- [213] J. B. Park, J. Graciani, J. Evans, D. Stacchiola, S. Ma, P. Liu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, 106 (2009) 4975.
- [214] H. Tang, J. Wei, F. Liu, B. Qiao, X. Pan, L. Li, J. Liu, J. Wang, T. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.*, 138 (2016) 56.
- [215] J. Dong, Q. Fu, Z. Jiang, B. Mei, X. Bao, *J. Am. Chem. Soc.*, 140 (2018) 13808.
- [216] J. Zhang, H. Wang, L. Wang, S. Ali, C. Wang, L. Wang, X. Meng, B. Li, D. S. Su, F. S. Xiao, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (2019) 2975.
- [217] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J. P. Issi, J. P. Heremans, C. H. Olk, L. Stockman, C. Van Haesendonck, Y. Bruynseraede, *Phys. Rev. Lett.*, 76 (1996) 479.
- [218] T. Brgi, A. Baiker, *Acc. Chem. Res.*, 37 (2004) 909.
- [219] J. Liu, R. Liu, L. Li, W. Kong, H. Huang, Y. Liu, Z. Kang, *Dalton Trans.*, 43 (2014) 12982.
- [220] B. Pan, D. Cui, F. Gao, R. He, *Nanoscience.*, 11 (2006) 95.
- [221] J. C. Fierro-Gonzalez, B. C. Gates, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 2127.
- [222] T. Fujitani, I. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 10144.
- [223] Y. Fukuda, K. Utimoto, H. Nosaki, *Heterocycles.*, 25 (1987) 297.
- [224] Y. Fukuda, K. Utimoto, *J. Org. Chem.*, 56 (1991) 3729.
- [225] C. G. Yang, C. He, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 6966.
- [226] M. Boronat, P. Concepcion, A. Corma, *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 16772.
- [227] R. Zanella, C. Louis, C. Shin, C. R. Henry, C. Louis, *J. Catal.*, 222 (2004) 357.
- [228] S. Minicò, S. Scirè, C. Crisafulli, A. M. Visco, S. Galvagno, *Catal. Lett.*, 47 (1997) 273.
- [229] Z. Duan, G. Henkelman, *ACS Catal.*, 8 (2018) 1376.
- [230] A. M. Venezia, G. Pantaleo, A. Longo, G. D. Carlo, M. P. Casaletto, F. L. Liotta, G. Deganello, *J. Phys. Chem., B*.109 (2005) 2821.
- [231] M. Haruta, *Chem. Record.*, 3 (2003) 75.
- [232] G. C. Bond, D. T. Thompson, *Gold Bull.*, 33 (2000) 41.

- [233] L. Delannoy, K. Fajerweg, P. Lakshmanan, C. Potvin, C. Methivier, C. Louis, *Appl. Catal., B*, 94 (2010) 117.
- [234] J. Zhang, Y. Jin, C. Li, Y. Shen, L. Han, Z. Hu, X. Di, Z. Liu, *Appl. Catal., B, Env.*, 91 (2009) 11.
- [235] K. Suvardhan, A. Shakeel “Green Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Their Applications” Hoboken, N.J: Wiley-Scrivener, 2018.
- [236] G. B. B. Varadwajab, K. M. Parida, *RSC Adv.*, 3 (2013) 3583.
- [237] B. Harrison, V. E. Berkheiser, G. W. Erdos, *J. Catal.*, 112 (1988) 126.
- [238] D. Kotkar, N. V. Thakkar, *Proc. Indian Acad. Sci., (Chem. Sci.)*, 109 (1997) 99.
- [239] M. A. Vicente, J. F. Lambert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3 (2001) 4843.
- [240] F. Fievet, J. P. Lagier, B. Blin, B. Beaudoin, M. Figlarz, *Solid State Ionics.*, 198 (1989) 32.
- [241] S. H. Im, Y. T. Lee, B. Wiley, Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 2154.
- [242] Y. Xiong, B. Wiley, J. Chen, Z. Li, Y. Yin and Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44 (2005) 7913.
- [243] P. Ravindranathan, P. B. Malla, S. Komarneni, R. Roy, *Catal. Lett.*, 6 (1990) 401.
- [244] P. B. Malla, P. Ravindranathan, S. Komarneni, R. Roy, *Nature.*, 351 (1991) 555.
- [245] P. B. Malla, P. Ravindranathan, S. Komarneni, E. Breval, R. Roy, *J. Mater. Chem.*, 2 (1992) 559.
- [246] M. Crocker, J. G. Buglass, R. H. M. Herold, *Chem. Mater.*, 5 (1993) 105.
- [247] S. Ayyappan, G. N. Subbanna, R. S. Gopalan, C. N. R. Rao, *Solid State Ionics.*, 84 (1996) 271.
- [248] O. S. Ahmed, D. K. Dutta, *Thermochim. Acta.*, 395 (2003) 209.
- [249] O. S. Ahmed, D. K. Dutta, *Langmuir.*, 19 (2003) 5540.
- [250] D. Dutta, B. J. Borah, L. Saikia, M. G. Pathak, P. Sengupta, D. K. Dutta, *Appl. Clay Sci.*, 53 (2011) 650.
- [251] L. Saikia, D. Dutta, D. K. Dutta, *Catal. Commun.*, 19 (2012) 1.
- [252] F. Chen and Z. Zhong, *J. Mater. Sci.*, 40 (2005) 1517.
- [253] A. Mastalir, G. Szollosi, Z. Kiraly, Z. Razga, *Appl. Clay Sci.*, 22 (2002) 9.
- [254] G. Szollosi, A. Mastalir, Z. Kiraly, I. Dekany, *J. Mater. Chem.*, 15 (2005) 2464.
- [255] T. Mitsudome, K. Nose, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, K. Kaneda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 46 (2007) 3288.
- [256] C. H. Zhou, D. S. Tong, M. Bao, Z. X. Du, Z. H. Ge, X. N. Li, *Top. Catal.*, 39 (2006) 213.
- [257] S. M. Paek, J. U. Jang, S. J. Hwang, J. H. Choy, *J. Phys. Chem. Solids.*, 67 (2006) 1020.
- [258] D. Manikandan, D. Divakar, A. V. Rupa, S. Revathi, M. E. L. Preethi, T. Sivakumar, *Appl. Clay. Sci.*, 37 (2007) 193.
- [259] D. Manikandan, D. Divakar, T. Sivakumar, *Catal. Commun.*, 8 (2007) 1781.
- [260] D. Manikandan, D. Divakar, T. Sivakumar, *Catal. Lett.*, 123 (2008) 107.
- [261] K. B. Sidhpuria, H. A. Patel, P. A. Parikh, P. Bahadur, H. C. Bajaj, R. V. Jasra, *Appl. Clay Sci.*, 42 (2009) 386.
- [262] M. Fan, P. Yuan, J. Zhu, T. Chen, A. Yuan, H. He, K. Chen, D. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.*, 321 (2009) 3515.
- [263] S. Li, P. Wu, H. Li, N. Zhu, P. Li, J. Wu, X. Wang, Z. Dang, *Appl. Clay Sci.*, 50 (2010) 330.
- [264] P. Wu, S. Li, L. Ju, N. Zhu, J. Wu, P. Li, Z. Dang, *J. Hazard. Mater.*, 283 (2012) 219.
- [265] C. Gu, H. Jia, H. Li, B. J. Teppen, S. A. Boyd, *Environ. Sci. Technol.*, 44 (2010) 4258.
- [266] Y. Zhang, Y. Li, J. Li, L. Hu, X. Zheng, *Chem. Eng. J.*, 171 (2011) 526.
- [267] B. S. Kadu, Y. D. Sathe, A. B. Ingle, R. C. Chikate, K. R. Patil, C. V. Rode, *Appl. Catal., B*, 104 (2011) 407.
- [268] Z. Kiraly, B. Veisz, A. Mastalir, Z. Razga, I. Dekany, *Chem. Commun.*, (1999) 1925.

- [269] A. Mastalir, Z. Kiraly, G. Szollosia, M. Bartok, *J. Catal.*, 194 (2000) 146.
- [270] A. Mastalir, Z. Kiraly and F. Berger, *Appl. Catal., A*, 269 (2004) 161.
- [271] A. Dhakshinamoorthy, K. Pitchumani, *Tetrahedron. Lett.*, 49 (2008) 1818.
- [272] A. Barau, V. Budarin, A. Caragheorghopol, R. Luque, D. J. Macquarrie, A. Prella, V. S. Teodorescu, M. Zaharescu, *Catal. Lett.*, 124 (2008) 204.
- [273] H. Choi, S. R. Al-Abed, S. Agarwal, D. D. Dionysiou, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 3649.
- [274] J. M. Campelo, A. F. Lee, D. Luna, R. Luque, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Chem. Eur. J.*, 14 (2008) 5988.
- [275] G. Rangarao, B. G. Mishra, *J. Porous Mater.*, 14 (2007) 205.
- [276] N. A. Zakarina, L. D. Volkova, A. K. Akurpekova, L. V. Komashko, *Pet. Chem.*, 48 (2008) 186.
- [277] B. J. Borah, D. Dutta, D. K. Dutta, *Appl. Clay Sci.*, 49 (2010) 317.
- [278] B. J. Borah, D. Dutta, P. P. Saikia, N. C. Barua, D. K. Dutta, *Green Chem.*, 13 (2011) 3453.
- [279] P. P. Sarmah, D. K. Dutta, *Green. Chem.*, 14 (2012) 1086.
- [280] B. J. Borah, D. K. Dutta, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 366 (2013) 202.
- [281] V. Singh, V. Sapehiyia, L. K. Goverdhan, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 210 (2004) 119.
- [282] S. Swain, A. I. Isayev, *Polymer.*, 48 (2007) 281.
- [283] M. C. Jimenez de Haro, J. L. Perez-Rodrigues, *Appl. Clay Sci.*, 30 (2005) 11.
- [284] S. Lapshin, A. I. Isayev, *Polymer.*, 48 (2007) 78.
- [285] E. B. Flint, K. S. Suslick, *Science.*, 253 (1991) 1397.
- [286] D. G. Shchukin, H. Mohwald, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 3496.
- [287] N. Aihara, K. Toringoe, K. Esumi, *Langmuir.*, 14 (1998) 4945.
- [288] S. J. Gregg, K. S. Sing "Adsorption Surface Area and Porosity" Academic Press, London, 1982.
- [289] V. Belova, H. Mohwald, D. G. Shchukin, *Langmuir.*, 24 (2008) 9747.
- [290] S. S. Ray, M. Okamoto, *Prog. Polym. Sci.*, 28 (2003) 1539.
- [291] B. Chen, J. R. H. Evans, C. Greenwell, *Chem. Soc. Rev.*, 37 (2008) 568.
- [292] V. Belova, D. V. Andreeva, H. Mohwald, D. G. Shchukin, *J. Phys. Chem., C*, 113 (2009) 5381.
- [293] V. Belova, H. Mohwald, D. G. Shchukin, *J. Phys. Chem., C*, 113 (2009) 6751.
- [294] A. Szucs, Z. Kiraly, F. Berger, I. Dekany, *Colloids. Surf., A*, 139 (1998) 109.
- [295] T. S. Wu, K. X. Wang, G. D. Li, S. Y. Sun, J. Sun, J. S. Chen, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2 (2010) 544.
- [296] M. Valaskova, G. S. Martynkova, J. Leskova, P. Capkova, V. Klemm, D. Rafaja, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8 (2008) 3050.
- [297] J. Tokarsky, P. Capkova, D. Rafaja, V. Klemm, M. Valaskova, J. Kukutschova, V. Tomasek, *Appl. Surf. Sci.*, 256 (2010) 2841.
- [298] J. Tokarsky, P. Capkova, V. Klemm, D. Rafaja, J. Kukutschova, *J. Phys. Chem. Solids.*, 71 (2010) 634.
- [299] Y. Gao, Y. Yu, *J. Mater. Sci.*, 37 (2002) 5083.
- [300] R. H. Huang, W. K. Chao, R. S. Yu, R. T. Huang, K. L. Hsueh, F. S. Shieua, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) e122.
- [301] H. B. Yao, L. B. Mao, Y. X. Yan, H. P. Cong, X. Lei, S. H. Yu, *ACS. Nano.*, 6 (2012) 8250.
- [302] N. Khaorapapong, A. Ontam, M. Ogawa, *Mater. Lett.*, 62 (2008) 3722.
- [303] N. Khaorapapong, A. Ontam, S. Youngme, M. Ogawa, *J. Phys. Chem. Solids.*, 69 (2008) 1107.
- [304] N. Khaorapapong, A. Ontam, J. Khemprasit, M. Ogawa, *Appl. Clay Sci.*, 43 (2009) 238.
- [305] N. Khaorapapong, A. Ontam, M. Ogawa, *Appl. Clay Sci.*, 50 (2010) 19.
- [306] N. Khaorapapong, A. Ontam, M. Ogawa, *Appl. Clay Sci.*, 51 (2011) 182.

- [307] L. A. Galeano, A. Gil, M. A. Vicente, *Appl. Catal., B*, 104 (2011) 252.
- [308] J. G. Caarriazo, L. M. Martinez, J. A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, M. A. Centeno, *Appl. Catal., B, Env.*, 72 (2007) 157.
- [309] C. Li, Y. Shen, R. Hu, P. Li, J. Zhang, *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China.*, 17 (2007) 1107.
- [310] J. Li, Suyoulema, W. Wang, Sarina, *Solid. State. Scie.*, 11 (2009) 2037
- [311] L. Zhu, L. Sadok, L. Yun, G. Félix, D. Chritian, *appl. clay. Sci.*, 43 (2009) 439
- [312] P. V. Suraja, N. N. Binitha, Z. Yaakob, P. P. Silija, *Mater. Scie. Engi.*, 17(2011) 012019.
- [313] M. Chenouf, C. Megías-Sayago, F. Ammari, S. Ivanova, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, *Catal.*, 9 (2019) 125.
- [314] B.K. Hodnett “Heterogeneous catalytic oxidation: fundamental and technological aspects of the selective and total oxidation of organic compounds” John, Wiley, 2000.
- [315] R.A. Sheldon, J. K. Kochi “Metal-catalyzed oxidations of organic compounds: mechanistic principles and synthetic methodology including biochemical processes” Academic Press, New York, 1981.
- [316] S. D. Jackson, J. S. J. Hargreaves “Metal Oxide Catalysis” Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [317] S. Biella, L. Prati, M. Rossi, *Inorganica. Chimica. Acta.*, 349 (2003) 253.
- [318] G. L. Brett, P.J. Miedziak, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, N. F. Dummer, R. Tiruvalam, C. J. Kiely, D.W. Knight, S. H. Taylor, D. J. Morgan, A. F. Carley, G. J. Hutchings, *Catal. Sci. Tech.*, 2 (2012) 97.
- [319] P. Landon, P. J. Collier, A. J. Papworth, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, *Chem. Commun.*, (2002) 2058.
- [320] M. D. Hughes, Y. J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D. I. Enache, A. F. Carley, G. A. Attard, G. J. Hutchings, F. King, E. H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, *Nature.*, 437 (2005) 1132.
- [321] M. Haruta, *Catal. Tod.*, 36 (1997) 153.
- [322] T. Hayashi, K. Tanaka, M. Haruta, *J. Catal.*, 178 (1998) 566.
- [323] C. L. Bracey, A. F. Carley, J. K. Edwards, P. R. Ellis, G. J. Hutchings, *Catal. Sci. Tech.*, 1 (2011) 76.
- [324] T. A. Nijhuis, T. Visser, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 44 (2005) 1115.
- [325] G. Mul, A. Zwijnenburg, B. van der Linden, M. Makkee, J.A. Moulijn, *J. Catal.*, 201 (2001) 128.
- [326] A. Zwijnenburg, M. Makkee, J. A. Moulijn, *Appl. Catal., A, Gen*, 270 (2004) 49.
- [327] N. Yap, R. P. Andres, W. N. Delgass, *J. Catal.*, 226 (2004) 156.
- [328] B. S. Uphade, S. Tsubota, T. Hayashi, M. Haruta, *Chem. Lett.*, 127 (1998) 1277.
- [329] B. Taylor, J. Lauterbach, W. N. Delgass, *Appl. Catal., A, Gen*, 291 (2005) 188.
- [330] E. Sacaliuc, A. M. Beale, B. M. Weckhuysen, T. A. Nijhuis, *J. Catal.*, 248 (2007) 235.
- [331] C. Qi, T. Akita, M. Okumura, K. Kuraoka, M. Haruta, *Appl. Catal., A, Gen*, 253 (2003) 75.
- [332] T. A. Nijhuis, B. M. Weckhuysen, *Chem. Commun.*, 48 (2005) 6002.
- [333] L. Cumaratunge, W. N. Delgass, *J. Catal.*, 232 (2005) 38.
- [334] A. K. Sinha, S. Seelan, S. Tsubota, M. Haruta, *Top. Catal.*, 29 (2004) 95.
- [335] J. Ji, Z. Lu, Y. Lei, C. H. Turner, *Chem. Eng. Sci.*, 191 (2018) 169.
- [336] C. Aprile, A. Corma, M. E. Domine, H. Garcia, C. Mitchell, *J. Catal.*, 264 (2009) 44.
- [337] H. Alshammari, *Reac. Kinet. Mech. Catal.*, 119 (2016) 149.
- [338] H. Alshammari, P. J. Miedziak, S. Bawaked, D. W. Knight, G. J. Hutchings, *Chem.Catal.Chem.*, 4 (2012) 1565.
- [339] S. A. Shahzad, M. A. Sajid, Z. A. Khan, D. Canseco-Gonzalez, *A rev. Synt. Commun.*, 47 (2017) 735.

- [340] M. D. Hughes, Y. J. Xu, P. Jenkins, P. McMorn, P. Landon, D. I. Enache, A. F. Carley, G. A. Attard, G. J. Hutchings, F. King, E. H. Stitt, P. Johnston, K. Griffin, C. J. Kiely, *Nature.*, 437 (2005) 1132.
- [341] M. T. Alotaibi, M. J. Taylor, D. Liu, S. K. Beaumont, G. Kyriakou, *Surf. sci.*, 646 (2016) 179.
- [342] M. Álvaro, C. Aprile, A. Corma, B. Ferrer, H. García, *J. Catal.*, 245 (2007) 249.
- [343] C. H. A. Tsang, Y. Liu, Z. Kang, D. D. D. Ma, N. B. Wong, S. T. Lee, *Chem. Commun.*, (2009) 5829.
- [344] B. Li, P. He, G. Yi, H. Lin, Y. Yuan, *Catal. Lett.*, 133 (2009) 33.
- [345] M. Boualleg, K. Guillois, B. Istria, L. Burel, L. Veyre, J. M. Basset, C. Thieuleux, V. Caps, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 5361.
- [346] Z. Y. Cai, M. Q. Zhu, H. Dai, Y. Liu, J. X. Mao, X. Z. Chen, C. H. He, *Adv. Chem. Eng. Sci.*, 1 (2011) 15.
- [347] H. Weiner, A. Trovarelli, R. G. Finke, *J. Mole. Catal., A, Chem.*, 191 (2003) 217-252.
- [348] G. B. Shul'pin, Y. N. Kozlov, S. N. Kholuiskaya, M. I. Plieva, *J. Mole. Catal., A, Chem.*, 299 (2009) 77.
- [349] P. Bujak, P. Bartczak, J. Polanski, *J. Catal.*, 295 (2012) 15.
- [350] Y. Liu, H. Tsunoyama, T. Akita, S. Xie, T. Tsukuda, *ACS. Catal.*, 1 (2011) 2.
- [351] Q. Zhang, W. Deng, Y. Wang, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 9275.
- [352] J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, E. Vispe, D. R. Brown, M. Naderi, *Chem. Commun.*, 16 (2001) 1510.
- [353] P. Lignier, F. Morfin, S. Manematin, L. Massin, J. L. Rousset, V. Caps, *Chem. Commun.*, 2 (2007) 186.
- [354] M. S. Nejad, G. Ghasemi, M. V. Martínez-Huerta, M. Ghiaci, *J. Mol. Catal., A, Chem.*, 406 (2015) 118.
- [355] B. G. Donoeva, D. S. Ovoshchnikov, V. B. Golovko, *ACS. Catal.*, 3 (2013) 2986.
- [356] D. S. Ovoshchnikov, B. G. Donoeva, B. E. Williamson, V. B. Golovko, *Catal. Sci. Tech.*, 4 (2014) 752.
- [357] N. Ameer, A. Berrichi, S. Bedrane, R. Bachir, *Adva. Mate. Rese.*, 856 (2014) 48.
- [358] S. Bawaked, N.F. Dummer, N. Dimitratos, D. Bethell, Q. He, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, *Green Chem.*, 11 (2009) 1037.
- [359] S. Bawaked, N. F. Dummer, D. Bethell, D.W. Knight, G. J. Hutchings, *Green Chem.*, 13 (2011) 127.
- [360] D. Yin, L. Qin, J. Liu, C. Li, Y. Jin, *J. Mole. Catal., A, Chem.*, 240 (2005) 40.
- [361] M. Turner, V. B. Golovko, O. P. H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M. S. Tikhov, B. F. G. Johnson, R. M. Lambert, *Nature.*, 454 (2008) 981.
- [362] N. S. Patil, B. S. Uphade, P. Jana, S. K. Bhargava, V. R. Choudhary, *Chem. Lett.*, 33 (2004) 400.
- [363] N. S. Patil, B. S. Uphade, P. Jana, R. S. Sonawane, S. K. Bhargava, V. R. Choudhary, *Catal. Lett.*, 94 (2004) 89.
- [364] N. S. Patil, B. S. Uphade, D. G. McCulloh, S. K. Bhargava, V. R. Choudhary, *Catal. Commun.*, 5 (2004) 681.
- [365] N. S. Patil, R. Jha, B. S. Uphade, S. K. Bhargava, V. R. Choudhary, *Appl. Catal., A, Gen.*, 275 (2004) 87.
- [366] J. Liu, F. Wang, T. Xu, Z. Gu, *Catal. Lett.*, 134 (2010) 51.
- [367] Y. Wen, X. Wang, H. Wei, B. Li, P. Jin, L. Li, *Green Chem.*, 14 (2012) 2868.
- [368] K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, *Science.*, 281 (1998) 1646.
- [369] S. A. Montzka, E. J. Dlugokencky, J. H. Butler, *Nature.*, 476 (2011) 43.
- [370] A. Popp, H. Lotze-Campen, B. Bodirsky, *Glob. Environ. Chang.*, 20 (2010) 451.
- [371] G. Lapisardi, F. Chiker, F. Launay, J. P. Nogier, J. L. Bonardet, *Catal. Commun.*, 5 (2004) 277.

- [372] N. K. Mishra “Catalytic Application of Nano-Gold Catalysts” InTechOpen, London, 2016.
- [373] S. Ghosh, S. S. Acharyya, S. Adak, L. N. S. Konathala, T. Sasaki, R. Bal, *Green Chem.*, 16 (2014) 2826.
- [374] N. Ameer, R. Bachir, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, *J. Chin. Chem. Soc.* 64 (2017) 1096.
- [375] N. Pala, A. Bhaumik, *revi. RSC. Adv.*, (2015) 1.
- [376] S. A. C. Carabineiro, *Front. Chem.*, 7(2019) 72.

Chapitre II :

Partie expérimentale

I. Préparation des catalyseurs

I.1. Préparation des supports

I.1.1. Préparation de la Bentonite

a. Source

Notre échantillon (Maghnite) a été prélevé au niveau de Gisements Bentonitique de Hammam Boughrara, carrière de Roussel, Maghnia.

b. Concassage, Séchage et broyage

L'échantillon prélevé a subi les opérations unitaires suivantes :

- Concassage des roches de Bentonite (B) en morceaux par un mortier.
- Séchage dans l'étuve pendant 24 h ($T = 70^{\circ}\text{C}$).
- Broyage des morceaux de Bentonite dans un broyeur.
- Tamisage de la poudre de Bentonite (Tamis de $100\mu\text{m}$).

c. Purification de la Bentonite

La purification est réalisée selon le protocole proposé par Mr. B. MAKHOKHI professeur à l'université de Tlemcen dans sa thèse [1] : une masse de 120 g de Bentonite est dispersé sous agitation dans un bécher de 5 L contenant 1,5 L d'eau distillée pendant 15 minutes. On ajoute ensuite une solution tampon (citrate de sodium ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) 0,3 M, bicarbonate de sodium (NaHCO_3) 1 M et chlorure de sodium (NaCl) 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 thiosulfate de sodium est ajoutée, soit 15 g.

Le mélange refroidi est centrifugé à 7000 tr/min pendant 12 minutes. Le culot de Bentonite est lavé deux fois par une solution d'acide chlorhydrique de concentration de 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 (Na-B). 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 inférieure à $2\mu\text{m}$ est recueillie par sédimentation au bout de huit heures.

La Bentonite sodique (Na-B) recueillie est séchée à 70°C à l'étuve pendant 3 jours.

d. Préparation de la Bentonite pontée

✓ **Solutions 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)).

Pour la préparation des deux solutions, nous avons utilisé le même protocole, 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 et Fe(OH)₃).

Les différentes conditions optimisées pour la préparation des solutions pontantes utilisées sont reproduites par le tableau II.1.

Tableau II.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
Rapport molaire	OH/Al=1,8	OH/Fe =2
Temps de vieillissement	48h	48h

La polymérisation de l'ion Al³⁺ et Fe³⁺ sont réalisées selon les conditions opératoires présentées dans le tableau II.1 optimisées.

Dans cette synthèse, nous procédons au titrage d'une solution de chlorure métallique 0,2 M (AlCl₃.6H₂O, 98% MERCK)/ou (FeCl₃, 98% Panreac)) 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 [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺ ont été identifiés grâce à l'analyse par la spectroscopie ²⁷Al. RMN dans le travail de D. I. Nistor et coll. [2].

✓ **Pontage de l'argile**

L'intercalation de la Na-B par des polycations métalliques a pour but, non seulement d'espacer le mieux possible les feuillets du minéral et élargir d'avantage leurs distances basales (d₀₀₁), mais aussi , de créer des pores dans le plan (a,b) de ce matériau.

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 Bentonite purifiée (Na -B) de concentration égales à 0,5% (en poids), initialement bien homogénéisées pendant une heure sont titrée goutte à goutte (8 ml.min⁻¹) à

l'aide d'une burette, par des solutions pontantes (polycations métalliques d'Aluminium et/ou de Fer) sous agitation rapide et permanente.

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

Après l'élimination de Cl^- par plusieurs lavage à l'eau distillée, les complexe sont séchés dans une étuve à 60°C pendant 24h à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatiles. Après calciné à 400°C pendant 4 h on obtient la Bentonite pontée par l'Aluminium (Al-B) et pontée au Fer (Fe-B).

e. Préparation de la Bentonite activée

Une masse de la Bentonite purifiée Na-B (10 g) est dispersée sous agitation dans 200 ml d'acide chlorhydrique de concentration 2 M. Le mélange est met sous reflux pendant 2 heures. Après refroidissement, le liquide surnageant est jeté et la Bentonite activée (H-B) est redispersée plusieurs fois dans de l'eau distillée jusqu'à ce que le test AgNO_3 ne puisse pas détecter d'ions Cl^- . L'argile récupérée, est séchée à 70 °C pendant une nuit.

I.2. Préparation des catalyseurs Au/support

Différents catalyseurs Au/support (Au/Na-B, Au/Al-B, Au/Fe-B et Au/H-B) sont préparés par la méthode déposition précipitation soit à la soude (DPNaOH) ou à l'urée (DPU).

✓ Préparation à la Soude NaOH

Dans le premier temps une quantité bien déterminée du support (Na-B, Al-B, Fe-B et H-B) est dispersée dans une solution aqueuse de nitrate de sodium 1N (NaNO_3 , 99,5%, PROLABO) pendant une nuit, le pH de mélange est ajusté à 6 par l'ajout de NaOH (1 N). Après séparation par centrifugation, le solide est séché à 70°C.

La synthèse des catalyseurs à base d'or est réalisée 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 [3].

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

Après chauffage à 80°C, une masse de support est ajouté. Le mélange, est maintenu sous agitation pendant 1h, après refroidissement, et lavage plusieurs fois à l'eau distillée, le solide est séché à 100°C.

✓ Préparation à l'urée (DPU)

Pour préparer les catalyseurs monométalliques à base d'or par un dépôt précipitation à l'urée (DPU), nous avons utilisé le montage montré dans la figure II. 1.

Premièrement une masse de support est dispersés dans 200 mL d'eau distillée, puis la température est augmentée à 80°C. Dans la suite un volume de sel précurseur d'or ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et une masse d'urée sont ajoutées. Ce mélange est maintenu sous agitation pendant une nuit. Le solide récupéré, est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et séché à 100°C pendant une nuit.

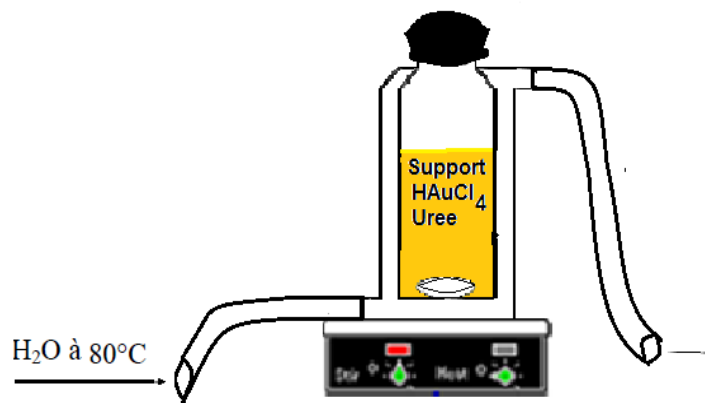


Figure II.1 : Schéma de préparation des catalyseurs a base d'or par DPU.

I.3. Techniques de caractérisations

I.3.1. Caractérisation physicochimique de la Bentonite utilisée [1]

a. 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 (figure II.2) :

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

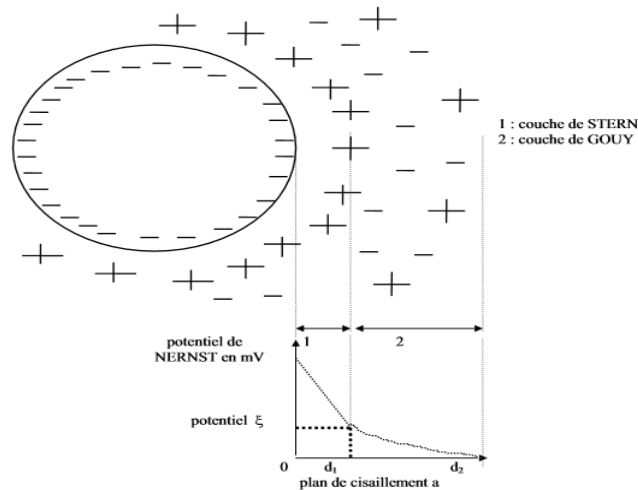


Figure II.2 : Représentation d'un colloïde.

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 colloïdité sera déterminée par la formule suivante :

$$\%C = 100 - V$$

C : colloïdité %

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.

b. 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.

c. Humidité :

Procédure :

- Peser 10 g 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.

m_1 : masse de l'échantillon après séchage.

m_2 : masse de l'échantillon avant séchage.

Pour mieux comprendre les processus chimiques mis en jeu dans une réaction catalytique donnée, une connaissance des caractéristiques du catalyseur est nécessaire afin de suivre l'évolution des matériaux lors de leur synthèse, ceci implique des techniques comme : l'analyse par IR; la diffraction des rayons X (DRX) ; UV-vis en réflexion diffuse,... qui permettent de mettre en évidence les transformations structurales qu'ont subi nos matériaux pendant leurs préparations.

d. Analyse texturale

La mesure de la surface spécifique est très répandue pour la caractérisation des matériaux poreux. Elle joue fréquemment un rôle essentiel dans la réactivité des catalyseurs. La méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour déterminer la surface. Le concept de cette méthode détermine la surface selon la quantité de gaz adsorbé en fonction de sa pression relative. Le gaz adsorbant utilisé est généralement N_2 à une température cryogénique (77 K). La quantité de gaz adsorbée à une pression donnée peut être utilisée pour calculer le nombre de molécules de gaz adsorbées qui seraient nécessaires pour former une monocouche à la surface. Sur la base de la taille connue de la molécule de gaz adsorbée, la surface peut être facilement calculée par l'équation BET [4]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C-1}{VmC} \frac{P}{P_0}$$

Où : V : est le volume du gaz adsorbé,

V_m : est le volume de la monocouche du gaz adsorbé,

P : est la pression du gaz d'équilibre,

P_0 : est la pression de saturation du adsorbent,

C : est la constante BET

Chapitre II : Partie expérimentale

La forme mathématique de cette équation est une droite sur un domaine de pression relative entre 0,05 et 0,35, mais qui peut varier en fonction du système étudié.

L'adsorption-désorption d'azote permet aussi de tirer des informations concernant la distribution poreuse des matériaux ; en effet, à l'intérieur d'un pore de faible dimension, un gaz se condense à une pression relative (rapport P/P_0) inférieure à l'unité. A. Zsigmondi fut le premier à utiliser cet effet pour estimer la taille des pores [5]. Toutes les méthodes sont basées sur l'équation de Kelvin ; dans l'hypothèse de pores cylindriques, ouverts d'un côté nous avons :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\gamma V_M}{rRT} \cos(\theta)$$

Où γ : coefficient de tension superficielle ($8,85 \cdot 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ pour l'azote)

V_M : volume molaire du liquide ($3,471 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$) pour l'azote

r : rayon du ménisque de liquide (signe négatif pour l'adsorption)

R : constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

T : température (K)

La mesure commence aux faibles valeurs de pression d'azote qui va se condenser et remplir d'abord les pores les plus petits. A la pression de vapeur saturante tous les pores seront remplis. Chaque incrément de pression entraîne l'adsorption d'une nouvelle quantité d'azote (dans le domaine $P/P_0 = 0,42 - 1$) [6], dans des pores de diamètres de plus en plus grands ; la méthode nous permet donc de calculer le volume poreux en fonction de la taille des pores. Un modèle très utilisé a été développé par Barret, Joyner et Hallenda (la méthode BJH).

Le diamètre moyen global (dans l'hypothèse de pores cylindriques ouverts d'un côté) est calculé par la relation :

$$d = \frac{4V}{S} * 10^4$$

Où d : diamètre moyen (Å)

V : volume poreux total ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

S : surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

Le calcul de la surface et le volume microporeux se fait par la méthode t-plot qui consiste à porter le volume de gaz en fonction de l'épaisseur moyenne de la multicouche d'azote (notée t , thickness en anglais) : $V_{\text{ads}} (\text{mL/g STP}) = f(t(\text{Å}))$. Pour un solide microporeux où

Chapitre II : Partie expérimentale

présente une microporosité associée à une mésoporosité, la courbe t ne passe pas par l'origine. L'extrapolation de cette droite à $t = 0$ permet de connaître le volume microporeux.

L'avantage du tracé de la courbe t est qu'elle permet de distinguer la surface externe, de la surface interne et de mettre en évidence la présence de microporosité. Le tracé d'une courbe t nécessite une courbe de référence pour effectuer la transformation de la pression relative en épaisseur d'azote. Cette courbe de référence peut être théorique ou expérimentale. De ce fait, toute la difficulté réside dans l'obtention d'une fonction permettant à partir des données expérimentales ou théoriques de convertir P/P_0 en t en tenant compte de la surface étudiée.

La modélisation de l'épaisseur de la couche d'azote peut être obtenue par différentes équations :

Le modèle Harkins et Jura :

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log \frac{P}{P_0}} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Le modèle de Halsey :

$$t = 3,5 \left[\frac{5}{\log \frac{P}{P_0}} \right]^{\frac{1}{3}}$$

Le modèle Frankel, Halsey et Hill (FHH) :

$$t = 3,5 \left[\frac{-b}{\log \frac{P}{P_0}} \right]^{\frac{1}{s}}$$

On constate que le modèle de Halsey est un cas particulier du modèle Frankel, Halsey et Hill (FHH) dans lequel b représente le paramètre énergétique pour l'adsorption de la monocouche et s l'indice de surface de valeur comprise entre 2 et 3 ou plus bas pour des surfaces non polaires.

Les isothermes d'adsorption- désorption d'azote des échantillons préparés sont réalisées à l'aide d'un appareil de type Quantachrome NOVA1000^e (figure II.3). Les échantillons sont premièrement préparés pour l'analyse par dégazage à 150 °C pendant 2 heure puis, les résultats d'analyse texturale sont déterminés à partir d'isothermes de physisorption de diazote à 77 K.



Figure II.3 : Appareil Quantachrom NOVA 1000°.

e. Diffraction de poudre aux rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique couramment utilisée pour identifier les composés cristallins. Il peut identifier la structure tridimensionnelle des composés cristallins en tant que plans répétitifs réguliers d'atomes qui forment un réseau cristallin (figure II.4) [7].

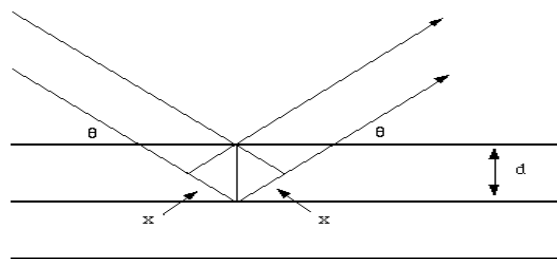


Figure II.4 : Loi de diffraction de Bragg.

Lorsque les rayons X frappent l'échantillon en poudre, une partie de celui-ci est diffractée. La distance entre les plans d'atomes dans l'échantillon peut être mesurée en utilisant une formule mathématique appelée loi de Bragg [8]:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Où n : est un nombre entier

λ : est la longueur d'onde

d : est l'espacement entre les plans cristallins

θ : est l'angle de diffraction.

La source de rayons X, un échantillon et un détecteur qui recueille la radiographie diffractée sont nécessaires pour l'analyse DRX (figure II.5).

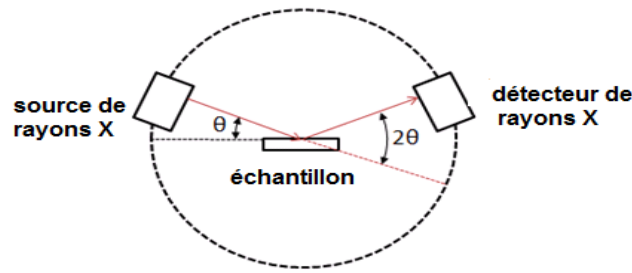


Figure II.5: Schéma du tube à rayons X, du détecteur de rayons X et de l'échantillon (θ: angle de diffraction)

Il est aussi possible d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer :

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos(\theta)}$$

Où 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 (dégré)

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

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

Où 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 effectués sur un diffractomètre de type Rigaku D/max 2500 avec une anode de cuivre ($\lambda K\alpha = 0,541874 \text{ \AA}$), la mesure est effectuée pour 2θ entre $2,5$ et 70° avec une vitesse de scan de une pas par seconde (pas = $0,03^\circ$).

f. Spectrométrie d'absorption atomique (SAA)

Cette méthode d'analyse dite élémentaire permet de doser des éléments chimiques à l'état de traces.

L'analyse par absorption atomique est basée sur la loi de Beer- Lambert :

$$A = \log \frac{I}{I_0} = kIC$$

Avec : I_0 et I : intensités de la lumière incidente et de la lumière transmise,

k : coefficient d'absorption, constante caractéristique pour les espèces absorbante

l : la longueur du trajet lumineux

C : la concentration

Donc, pour une longueur d'onde correspondant à un élément absorbant de l'échantillon, on peut mesurer l'absorbance associée traduisant le nombre de photons absorbés et ainsi à partir de la loi de Beer-Lambert est-on capable de connaître la quantité de l'absorbant considéré.

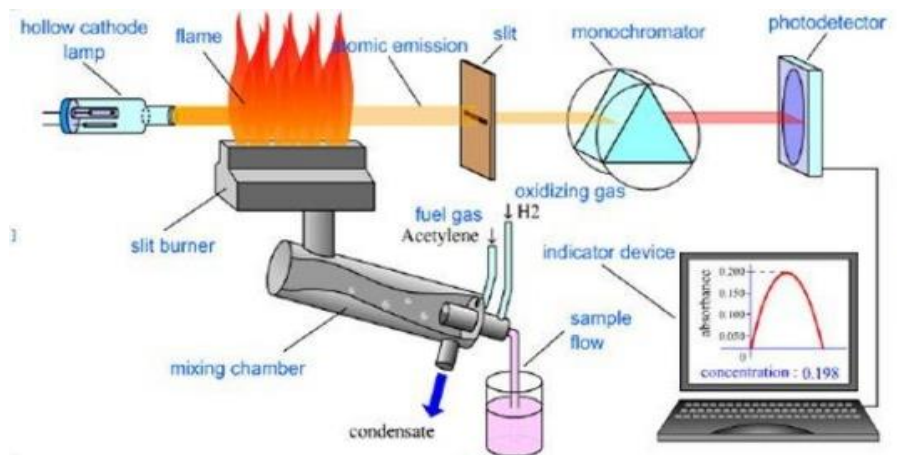


Figure II.6 : Schéma de principe de Spectromètre d'absorption atomique

En SAAF, le phénomène d'absorption se visualise lorsque la radiation caractéristique d'un élément traverse un nuage de vapeur atomique du même élément. Le spectromètre se compose d'une source lumineuse qui émet un rayonnement à une longueur d'onde spécifique de l'élément à analyser. La solution à analyser est aspirée par effet venturi via un nébuliseur qui projette en fines gouttelettes la solution dans le brûleur, dont la flamme très chaude sert d'atomiseur. Les atomes excités par la source absorbent son énergie. La disparition du signal est répercutée via des systèmes optiques puis détectée et amplifiée. On mesure une absorbance. La Figure II.6 schématise ce principe.

Le Spectromètre d'Absorption Atomique à Flamme utilisé est de marque Perkin-Elmer, modèle A. Analyse 300. En utilisant lampe a cathode creuse d'Or a un courant d'exploitation de 10-15 mA, et une autre lampe de fer a un courant d'exploitation de 30-35 mA. Les solutions étalons ont été préparées avant chaque mesure entre 1,25 à 10 ppm pour l'Or et pour le fer entre 1 et 6 ppm.

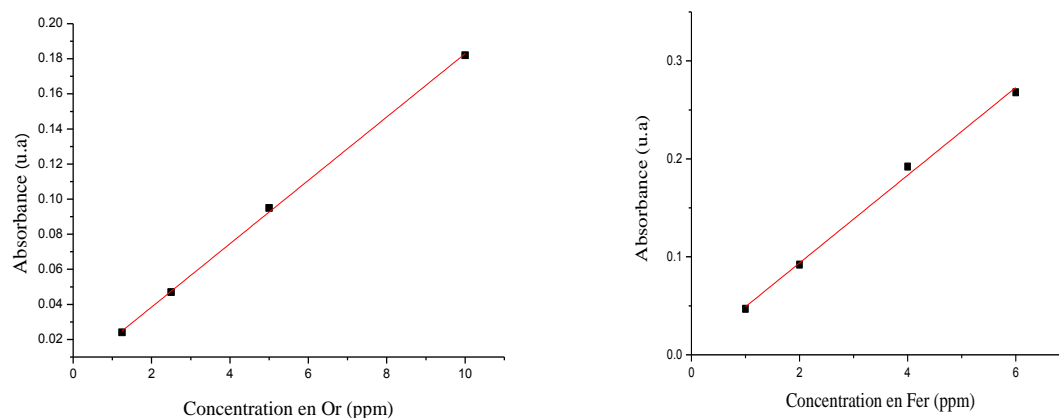


Figure II.7 : Courbes d'étalonnages de AAF pour le l'Or et Fer.

g. Spectroscopie UV-Visible de Solide [9]

L'absorption dans les régions visible et ultraviolette 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.

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 coordinats 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 coordinat.

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchiée 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 réfléchie I doit être comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences (double faisceau).

h. 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 (Figure II.8), 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.

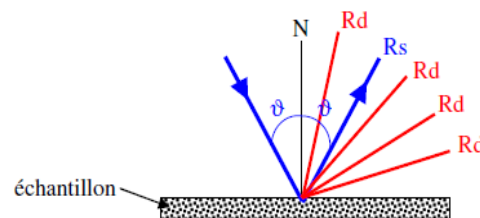


Figure II.8 : Schéma présentant les deux composantes de réflexion : spéculaire (R_s) et diffuse (R_d).

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.

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

L'appareil utilisé est un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 800 utilisé en mode réflexion diffuse couvert la zone spectrale 200-800 nm (Figure II.9)



Figure II.9 : Appareil de l'Ultraviolet-visible Perkin-Elmer Lambda 800 avec le système utilisant la réflexion diffuse.

i. Spectrométrie infrarouge

Dans cette étude, la spectrométrie IR est utilisée de deux façons :

➤ **Façon complémentaire aux autres méthodes de caractérisations comme outil d'analyse minéralogique [10]**

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.

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

Chapitre II : Partie expérimentale

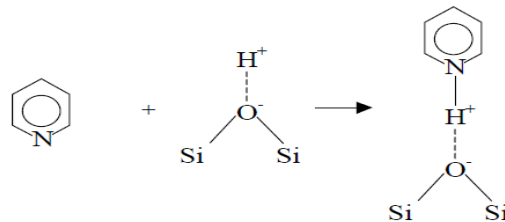
Les mesures ont été effectuées en réflexion diffuse. L'échantillon est dilué dans du KBr pour atténuer les pertes en énergie. La radiation pénètre à l'intérieur de l'échantillon, subit des effets de réflexion, réfraction, diffusion et absorption puis est réémise dans toutes les directions d'un espace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

➤ Méthode de caractérisation de l'acidité de surface

• Principe de la méthode

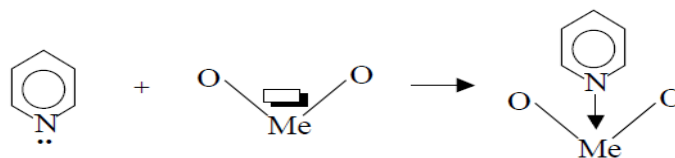
Pour la caractérisation de l'acidité de surface des matériaux minéraux, des molécules basiques sont couramment utilisées. L'adsorption de ces molécules sondes est suivie in-situ par spectrométrie infrarouge [11]. Parmi les molécules sondes, nous pouvons citer la pyridine dont la constante de basicité (K_b) est égale à $1,46 \cdot 10^{-9}$ M, soit un pK_b de 8,84. Cette molécule, de formule brute C_5H_5N , possède un doublet électronique sur l'azote. L'adsorption de la pyridine à la surface des zéolites utilisées comme supports de catalyseur, permet de distinguer deux types de sites [12-17].

- Les sites acides de Brønsted : un proton de la surface du solide est transféré vers la molécule sonde, ce qui conduit à la formation d'un ion pyridinium selon la réaction suivante :




La bande d'adsorption de cet ion pyridinium apparaît à 1545 cm^{-1}

- Les sites acides de Lewis : le doublet électronique de la molécule sonde est transféré vers le solide qui présente une lacune électronique selon la réaction suivante.



Me = Al ou Fe

 = lacune électronique L

La création d'une liaison de coordination entre la pyridine et la surface du solide se manifeste généralement à 1450 cm^{-1} , 1491 cm^{-1} et autour de 1610 cm^{-1} .

• Préparation des échantillons

Une pastille de 16 mm de diamètre et de 2 cm² de surface (masse entre 20 et 30 mg) est pressée hydrauliquement sous une pression de 4.10⁵ Pa. Le protocole, utilisé habituellement pour les zéolites, a été appliqué à chaque pastille de nos matériaux (Figure II.10).

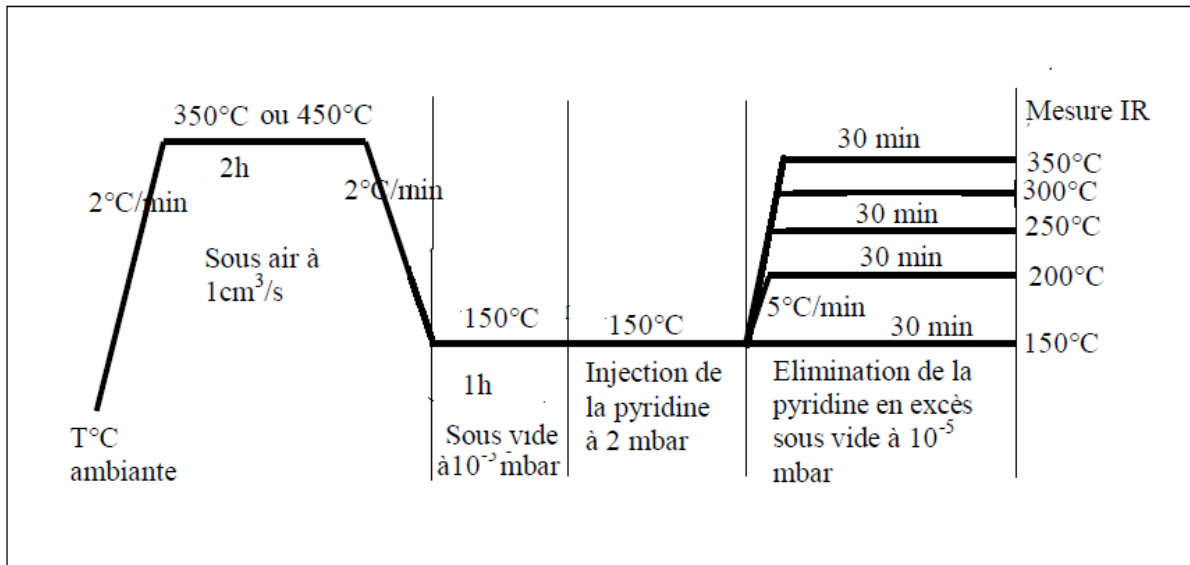


Figure II.10 : Cycle de préparation des échantillons pour les mesures Infrarouges

• Exploitation des spectres

Les surfaces des bandes correspondant aux sites acides de Brönsted (1545 cm⁻¹) et aux sites de Lewis (1450 cm⁻¹) sont mesurées par intégration. Les quantités (Q) de sites acides, exprimées en µmole par gramme d'argile, peuvent être calculées à l'aide de la relation suivante [18]:

$$Q = \frac{A.S}{\epsilon.m} * 1000$$

Avec A : aire intégrée de bande IR en unité d'adsorbance (cm⁻¹)
 S : surface de la pastille (cm²)
 ε : coefficient d'extinction molaire (cm.µmol⁻¹)
 m : masse de la pastille (mg)

Le nombre total de sites de Brönsted et de Lewis est déterminé à l'aide des raies caractéristiques de l'interaction entre la pyridine et le solide sur les spectres d'absorbance et en utilisant les coefficients d'extinction de 1,13 (ou 1,67 [19]) cm.µmol⁻¹ (sites acides de Brönsted) et de 1,28 (ou 2,22 [19]) cm.µmol⁻¹ (sites acides de Lewis).

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 (Agilent Technologies Cary 640 série IRTF) (Figure II.11).



Figure II.11: Image du spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTf)

j. La Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy*) 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 .

Zworykin et al décrit le premier microscope électronique à balayage moderne (SEM) [20]. 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 (figure II.12).

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

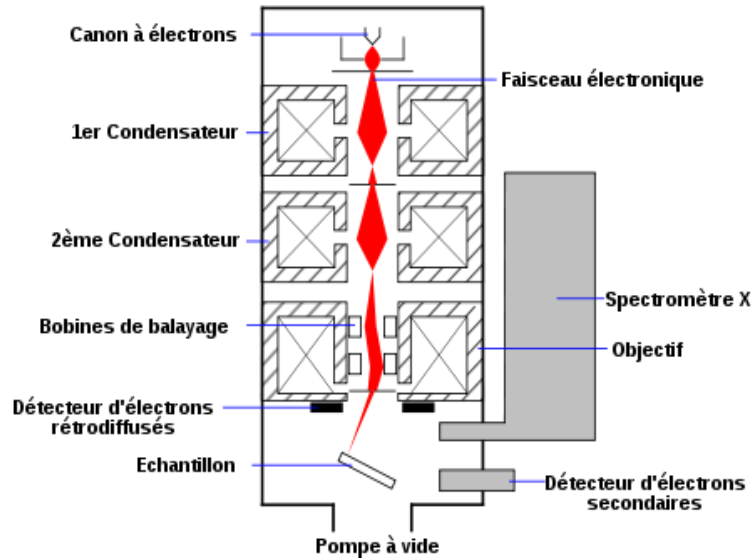


Figure II.12 : Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage

k. La Microscopie Electronique en Transmission

Le principe de la lentille électromagnétique permettant de focaliser des électrons est à l'origine du microscope électronique en transmission. Elle a été mise au point à partir de 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska, ce dernier ayant reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention. La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie qui utilise des électrons de haute énergie (soumis à des fortes tensions d'accélération de 60 à 400 kV) pour former une image d'objets de faible épaisseur (de l'ordre de 50 à 150 nm). La faible longueur d'onde des électrons, par rapport à la lumière visible, assure une bien meilleure résolution au MET qu'à la microscopie optique. Cependant, en raison de l'imperfection des lentilles électromagnétiques, la résolution des microscopes électroniques tombe bien en-dessous de ce que laisserait attendre la longueur d'onde de De Broglie des électrons (0,00251 nm pour des électrons accélérés à 200 kV) ; en réalité, les meilleurs microscopes à l'heure actuelle ont des résolutions de l'ordre de 1 Å. Un microscope électronique en transmission (Figure II.13) se compose principalement :

- ♦ d'un système de pompes à vide ;
- ♦ d'un canon à électron composé d'une source d'électrons, d'un système de focalisation et d'un accélérateur d'électrons ;

- ♦ d'une colonne optique électronique contenant les lentilles électromagnétiques et les diaphragmes ;
- ♦ d'un porte échantillon équipé d'un système de refroidissement à l'azote ;
- ♦ d'un détecteur d'électrons ;
- ♦ éventuellement d'autres éléments électroniques de mesure.

Vu que les électrons interagissent fortement avec la matière, ils interagissent aussi avec les molécules d'air, c'est pourquoi la colonne doit être gardée en permanence sous vide poussé (environ 1.10^{-5} Pa = 1.10^{-8} millibars).

Pour la formation d'une image on réduit souvent l'étude du système optique à la lentille la plus proche de l'échantillon, ou lentille objectif. En effet, c'est elle qui assure l'interaction du faisceau avec l'échantillon et la formation de la première image agrandie de l'objet, et c'est donc elle qui va déterminer la qualité (essentiellement : la résolution) des images.

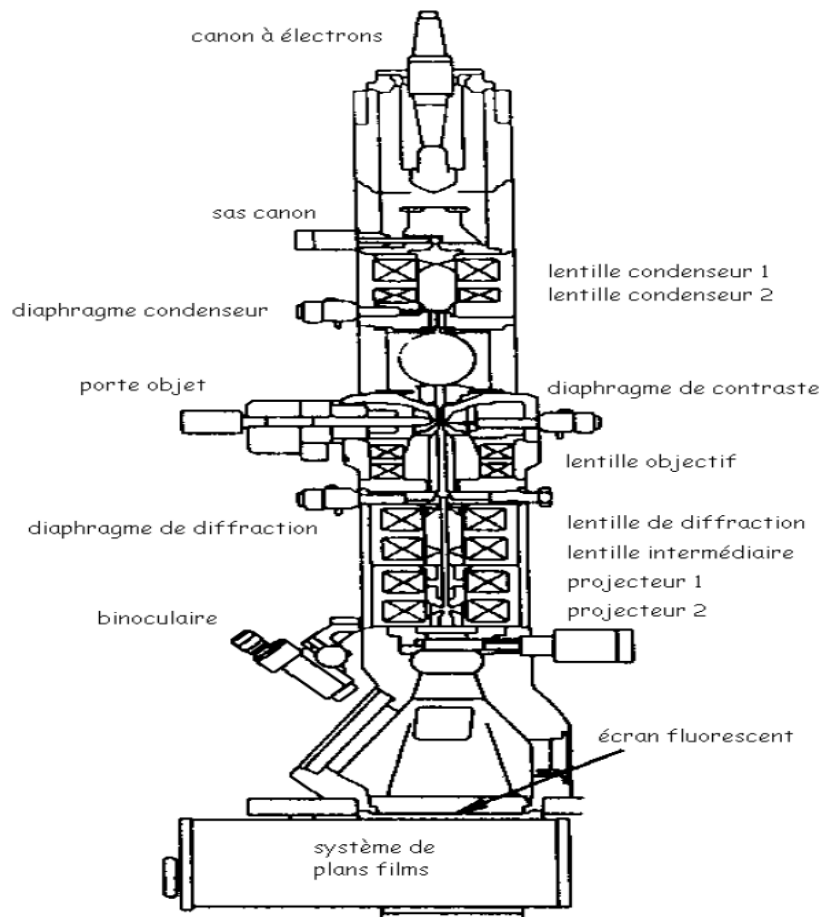


Figure II.13 : Schéma d'un microscope électronique en transmission.

I. Caractérisation des catalyseurs par la réaction test

Dans cette étude nous avons étudié l'influence de la nature du support, du pH de prétraitement du support, l'agent précipitant,... Sur l'activité et la sélectivité des

nanoparticules d'Or dans la réaction d'oxydation de Cyclohexène en phase liquide sans solvant ajouté en utilisant le H_2O_2 comme oxydant. Les produits probables issus de l'oxydation du cyclohexène sont résumés dans la (figure II.14)

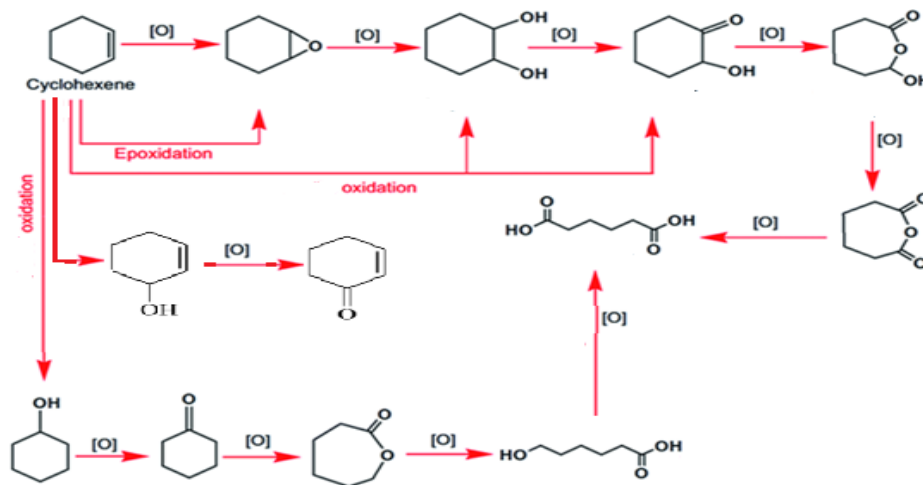


Figure II.14 : Produits obtenus par l'oxydation du cyclohexène.

• Les conditions opératoires

Les conditions opératoires adoptées pour cette réaction sont :

Température : 80°C

Pression : 1 atm

Masse du catalyseur : 20 mg

Réactifs : - Cyclohexène (M=98,14g/mol, d=0,9663, pureté 98%, Aldrich)

- peroxyde d'hydrogène (H_2O_2 , 30%)

-Solvant : sans solvant ajouté

-Temps de réaction : 8 h

• Mode opératoire

Dans un ballon tri-col de 25 mL muni d'un réfrigérant, thermomètre et seringue pour prélèvement (figure II.15), on introduit 20 mg de catalyseur, 8 ml H_2O_2 (30%), et on fait agiter pendant 15 min à 80°C, puis un volume de 2 ml de Cyclohexène est ajouté. Cet instant correspond au temps 0 de la réaction. Le système est maintenu sous agitation magnétique sous reflux à 80°C.

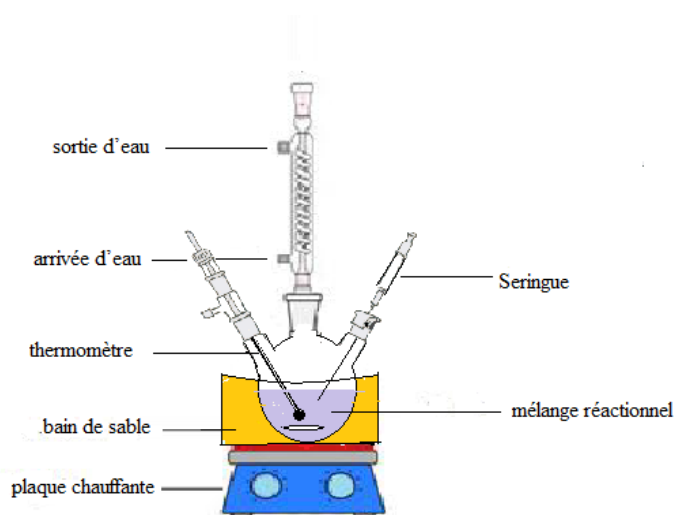


Figure II.15 : Schéma du Montage de la réaction test.

A la fin de la réaction, la suspension a été centrifugée pour séparer le catalyseur. Les volumes de deux phases sont mesurés à l'aide d'une éprouvette. Les produits de réaction de la phase organique (figure II.16) ont été identifiés par Chromatographie en phase gazeuse (CPG).

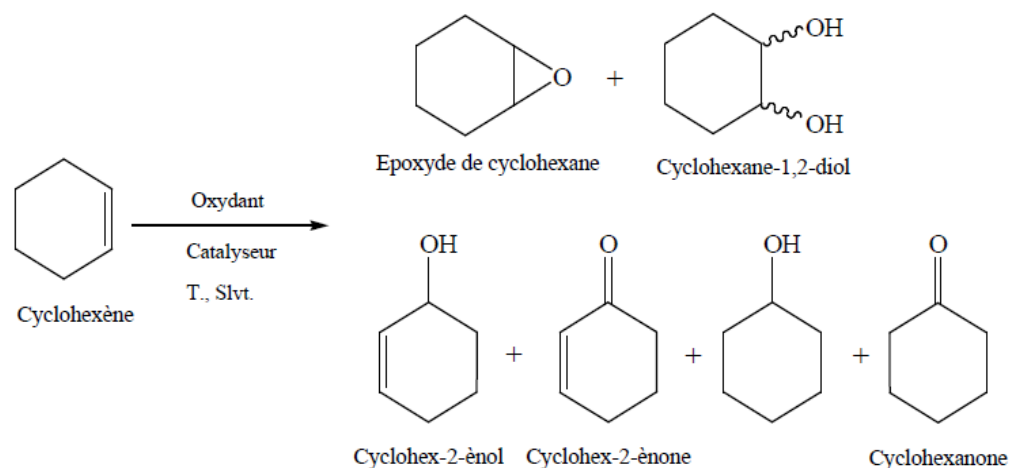


Figure II.16 : Schéma la réaction d'oxydation du cyclohexène

La solution filtrée a ensuite été divisée en deux parties: (a) la première partie de la phase aqueuse a été titrée avec KMnO_4 pour déterminer le H_2O_2 résiduel; tandis que la seconde partie était chauffée sous vide pour éliminer complètement l'eau. Le résidu organique a été pesé et dissous dans l'acétate d'éthyle, pour obtenir des cristaux d'acide adipique. Le solide a ensuite été lavé plusieurs fois avec de l'acétate d'éthyle et séché pour estimer son poids. La phase liquide a été chauffée sous vide pour éliminer complètement l'acétate d'éthyle. Le 1,2-cyclohexanediol a été purifié, dans ce cas, la purification a été réalisée par recristallisation

Chapitre II : Partie expérimentale

dans l'acétone. Spécifiquement, de l'acétone a été ajouté au mélange réactionnel après évaporation et concentration de l'acétate d'éthyle (rapport acétone/résidu organique 2,5 /1 volume), chauffé jusqu'à dissolution complète, puis refroidi sous agitation modérée pour favoriser la recristallisation. Le solide a ensuite été séparé, lavé deux fois avec de l'acétone froide, séché et ensuite pesé.

- **Prélèvement de la phase organique**

A l'aide d'une seringue, on prélève 0,2 mL de la phase organique, on ajout à ce prélèvement 0,05 mL d'heptane comme étalon interne. Enfin 0,2 μ L de la solution (prélèvement+ étalon interne) est injecté dans la colonne de la chromatographie en phase gazeuse.

- **La chromatographie en phase gazeuse**

C'est une méthode de séparation, parmi les plus employées car elle allie rapidité et efficacité de séparation. Elle permet d'analyser qualitativement et quantitativement des mélanges complexes de gaz ou de composés qui peuvent être volatilisés sans être décomposés.

Sur la figure II.17, on représente les différents éléments à partir desquels on construit un chromatogramme en phase gazeuse. Les composants dissous dans un solvant volatil sont injectés dans l'injecteur (A). Dans l'injecteur, le mélange s'évapore et est transporté dans la colonne (B) via le gaz porteur (la plupart du temps He ou N₂) qui est alimenté via la soupape réglable (F) à partir de la bonbonne de gaz (E). Cette colonne est disposée dans un four dont on peut programmer la température. Dans cette colonne s'opère une séparation conformément au principe indiqué sur l'illustration précédente. Les composants séparés s'éluent un par un dans le détecteur (C). Un des systèmes de détection les plus souvent utilisés est le détecteur à ionisation de flamme. En l'occurrence, les composants sont brûlés dans le détecteur, si bien que des ions se forment qui déclenchent un courant. Ce courant est directement proportionnel à la concentration du composant et est enregistré sur un enregistreur ou via un PC. On obtient ce que l'on appelle un chromatogramme. A l'heure actuelle, on remplace cet enregistreur par un PC qui représente ces pics sur un écran. Le programme d'ordinateur est en mesure de calculer l'aire comprise sous les pics et cette aire représente une mesure de la quantité de chaque composant présent dans le mélange.

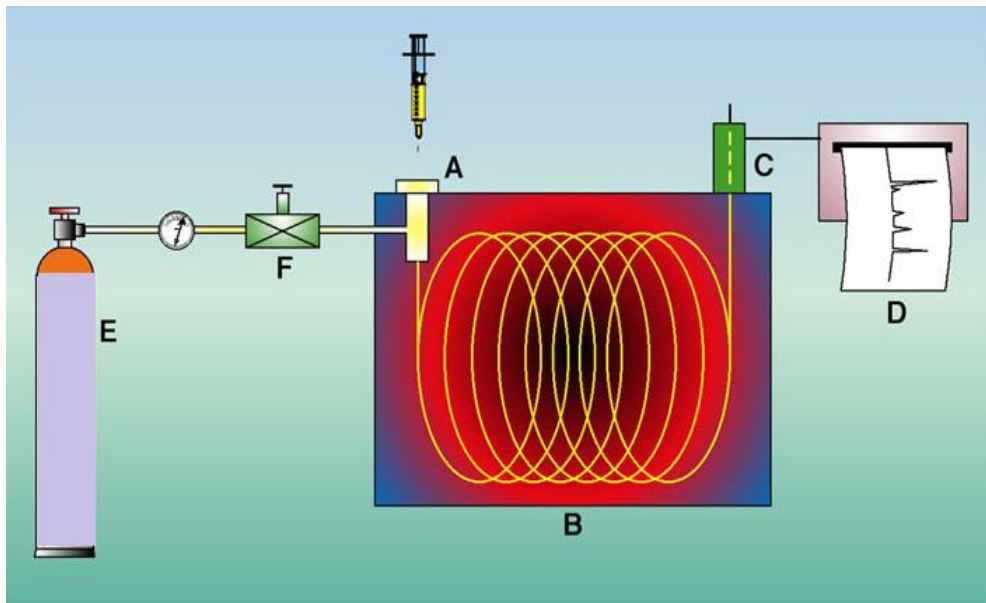


Figure II.17 : Schéma d'un chromatographe en phase gazeuse

➤ Conditions d'utilisation de la CPG

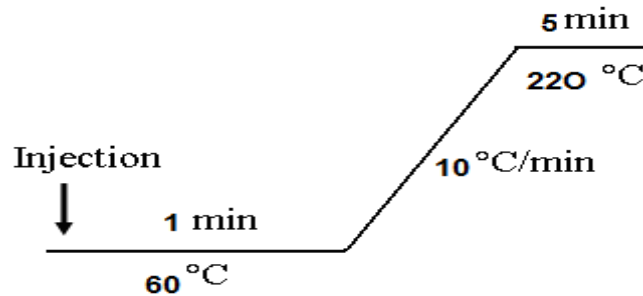
L'analyse des produits de transformation du cyclohexène est réalisée par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est un CPG Marque : YOUNGLIN (YL Instrument 6500GC System), N°SERIE : G6500007, N° d'inventaire : 7883/FNR/2012 (figure 2.18), muni d'un détecteur à ionisation de flamme 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.



Figure II.18 : Image de la chromatographe en phase gazeuse utilisée.

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

- ♦ Température de l'injecteur : 250°C
- ♦ Pression 2 kP
- ♦ Température du détecteur : 220°C
- ♦ Pression de H₂ 30ml/min
- ♦ Débit d'azote est de 8ml/min
- ♦ Pression d'Air 300ml/min
- ♦ Split ratio : 1/20.
- ♦ Durée de l'analyse 22 min
- ♦ Programmation de la température du four :



• Etalonnage de la CPG

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 des mélanges de compositions connues sont préparés avec soin. Dans ce cas, il s'agit d'un mélange cyclohexène, les produits de la réaction d'oxydation du cyclohexène et l'étalon interne (n-heptane). Ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction, de telle sorte que nous pouvons déterminer les surfaces de chaque constituant. L'équation est la suivante pour permettre de calculer le coefficient de réponse.

$$\frac{A_i}{A_{Et}} = \frac{\lambda_i}{\lambda_{Et}} \frac{n_i}{n_{Et}}$$

Où n_i : le nombre de mole du produit i .

A_i : la surface du pic du produit i .

λ_i : le coefficient de réponse du produit i .

n_{Et} : le nombre de moles de l'étalon interne.

A_{Et} : la surface du pic de l'étalon interne.

λ_{Et} : le coefficient de réponse de l'étalon interne.

En traçant le graphe $A_i/A_{Et} = f(n_i/n_{Et})$ nous pouvons déterminer le coefficient de réponse de chaque produit et réactif à travers la pente de ce graphe : λ_i/λ_{Et} (figure II.19)

Chapitre II : Partie expérimentale

Les temps de rétention des produits purs (cyclohexène, époxyde, cyclohexanone, cyclohexanol, cyclohexènone, cyclohexénol, Cyclohexèn-diol, heptane) sont donnés ci-dessous (Tableau II.2).

Tableau II.2 : Temps de rétention des produits purs dans les conditions d'analyse.

Composés	Temps de rétention (min)
Heptane	4,21
Cyclohexène	4,53
Epoxyde	8,87
Cyclohexanone	10,84
Cyclohexanol	12,37
Cyclohexènone	13,30
Cyclohexénol	13,52
Cyclohexèn-diol	19,48

A partir de ces données, une analyse qualitative et quantitative des chromatogrammes obtenus de nos mélanges réactionnels permet d'identifier et de quantifier les produits formés et de suivre leur évolution au cours de la réaction.

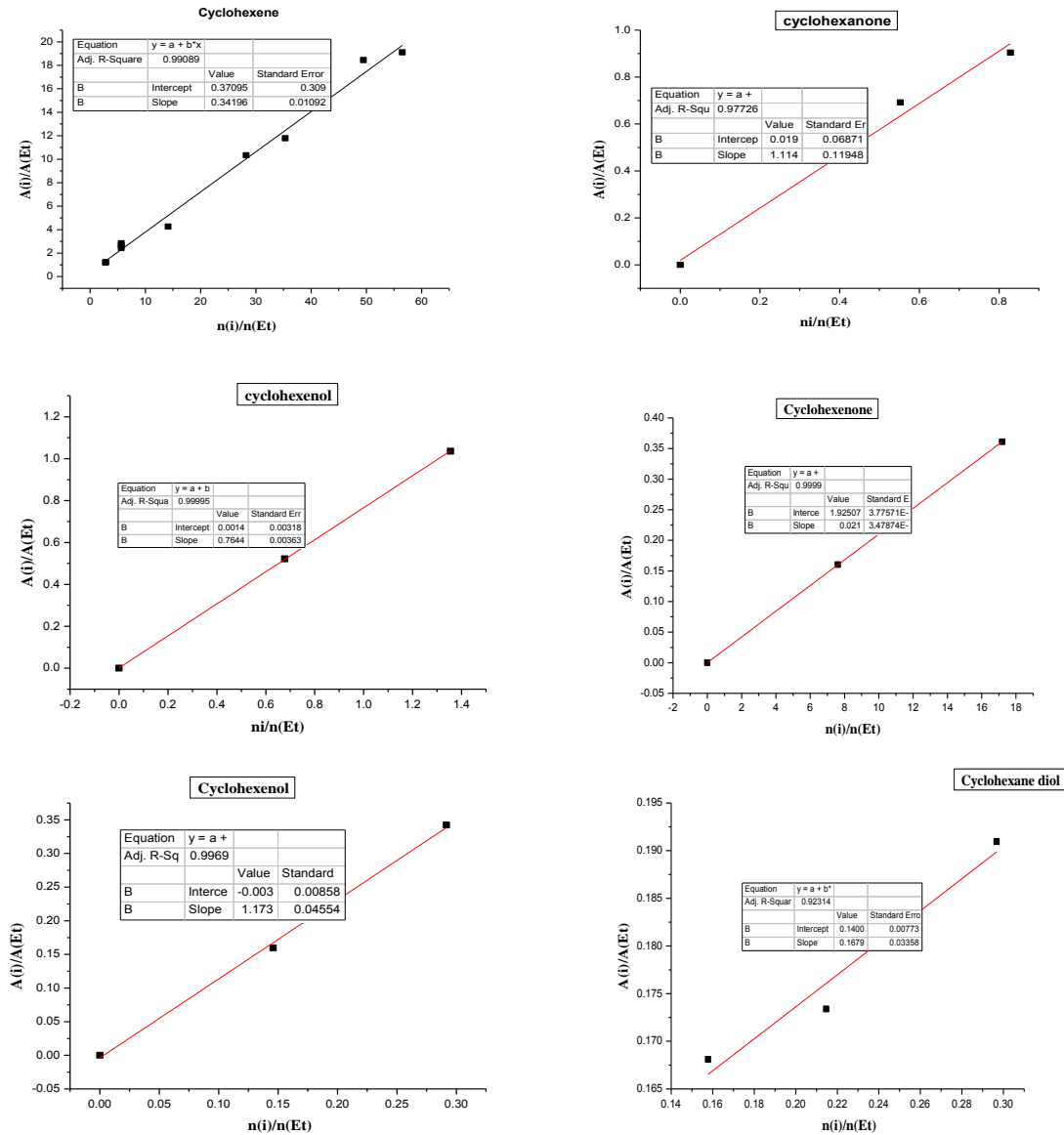


Figure II.19 : les Courbes d'étalonnages pour la CPG.

➤ **Calcul des concentrations des produits**

La concentration des produits est calculée par la relation suivante :

$$n_i = \frac{A_i \lambda_{Et} n_{Et}}{\lambda_i A_{Et}}$$

Où n_i : est la quantité de produit i injecté,

A_i : la surface du pic pour le produit i

λ_i : le coefficient de réponse du produit i

n_{Et} : est la quantité de n-heptane injecté,

A_{Et} : la surface du pic pour le n-heptane

λ_{Et} : le coefficient de réponse du n-heptane

➤ L'activité (%)

L'activité (conversion du cyclohexène) est calculée par la relation suivante

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{n_0 - n_t}{n_0} * 100$$

Où - n_0 nombres de moles initiales du cyclohexène ($n_0 = C_i \cdot V_i$ où C_i est la concentration initiale de cyclohexène et V_i est le volume initial de la phase organique).

- n nombres de moles du cyclohexène à l'instante t ($n_t = C_t \cdot V_t$ avec C_t est la concentration de cyclohexène à la fin de la réaction et V_t est le volume de la phase organique à la fin de la réaction)

➤ La Sélectivité (%)

La sélectivité des produits est calculée par la relation :

$$S_i(\%) = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

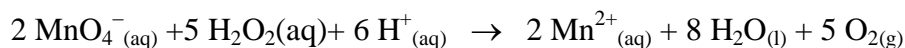
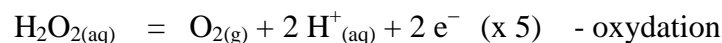
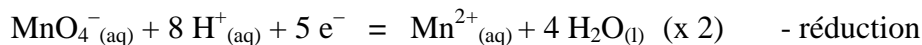
Où : n_i : est la quantité de produit i à l'instante t ,

S_i : la sélectivité du produit i

➤ Dosage manganométrique

Le but de cette expérience est de doser l'eau oxygénée (H_2O_2) par les ions permanganates (de couleur violette en solution) pour déterminer la quantité de H_2O_2 consommée.

Selon la réaction d'oxydo-réduction suivante :



Protocole : Dans un bécher on introduit $V = 10$ mL de la solution diluée (volume de 0,2mL de la phase aqueuse est complété à 10 mL avec de l'eau distillée) ainsi que 3 mL de solution d'acide sulfurique concentré. On verse progressivement une solution de permanganate de potassium de concentration $C_{\text{ox}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ jusqu'au point d'équivalence atteint pour un volume versé V_E .

La concentration C_{red} est calculée par la relation :

$$C_{red} = \frac{5C_{ox}V_{ox}}{2V_{red}}$$

Soit: C_{red} : concentration de H_2O_2 dans la phase aqueuse

V_{red} : volume de la phase aqueuse prélevée soit 10mL

C_{ox} : concentration de $KMnO_4$ soit $C_{ox} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

V_{ox} : volume d'équivalence de $KMnO_4$ versé V_E

La quantité de H_2O_2 consommée est calculée par la relation :

$$Conversion(\%) = \frac{n_0 - n_t}{n_0} * 100$$

$$\text{Soit : } Conversion(\%) = \frac{C_0V_0 - C_tV_t}{C_0V_0} * 100$$

Où :

- C_0 : concentration de H_2O_2 initiale
- V_0 : volume de H_2O_2 initial
- C_t : concentration de H_2O_2 dans la phase aqueuse à la fin de la réaction
- V_t : volume de la phase aqueuse à la fin de la réaction

Références de chapitre II

- [1] B. Makhoukhi, Thèse Doctorat, université Abou BekrBelkaid, Tlemcen, (2008).
- [2] D. I. Nistor, N.D. Miron, I. Siminiceanu, *sci.study and Reserch.*, 3 (2006) 1582.
- [3] J. G. Caarriazo, L. M. Martinez, J. A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, M. A. Centeno, *Appl.Catal B: Environmental.*, 72 (2007) 157.
- [4] J.M. Thomas, W.J. Thomas “Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis” VCH, Weinheim (1997) <https://fr.scribd.com/document/369220812/Principles-and-Practice-of-Heterogeneous-Catalysis-J-M-Thomas-W-J-Thomas-VCH-1997-pdf>
- [5] A. Z. Zsigmondi, *Anorg. Chem.*, 71(1911)356.
- [6] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal.Today.*, 41 (1998) 207.
- [7] I. Chorkendorff, J.W. Niemantsverdriet “Concepts of Modern Catalysis and Kinetics” 2nd ed., John Wiley, (2003).
- [8] I. M. Campbell “Catalysis at Surfaces Chapman and Hall” New York, (1988).
- [9] N. Sergent, Thèse doctorat, Ecole Nationale Supérieure Des Mines De Saint-Etienne de Paris, (2003).
- [10] J. Lynch « analyse physico-chimique des catalyseurs industriels manuel pratique de caractérisation » TECHNIP, Paris France, (2001).
- [11] E. P. Parry, *J. Catal.*, 2 (1963) 371.
- [12] P. Yuan, D. Q. Wu, H. P. He, Z. Y. Lin, *Appl.Surf.Sci.*, 227 (2004) 30.
- [13] S. Laforge, P. Ayrault, D. Martin, M. Guisnet, *Appl.Catal.*, A 279 (2005) 79.
- [14] H. P. P. Yu, D. R. Brown, *Catal.Lett.*, 56 (1998) 57.
- [15] S. A. Bagshaw, R. P. Cooney, *Chem.Mater.*, 5 (1993) 1101.
- [16] A. Gil, M. A. Vincente, S. A. Korili, *J. Catal.*, 229 (2005)119.
- [17] F. Kooli, W. Jones, *Clay.Miner.*, 32 (1997) 633.
- [18] V. Guisnet, P. Ayrault, J. Datka, *Polish. J.Chem.*, 71 (1997) 1455.
- [19] C. A. Emeis, *J. Catal.*, 141 (1993) 347.
- [20] G. C. Bond “Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications” Second Ed: Clarendon Press, Oxford chemistry series, New York, (1987).

Chapitre III :

Résultats des caractérisations

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons et exploiterons les résultats des différentes caractérisations physico-chimiques pour :

- Des nanoparticules d’Or supporté sur la Bentonite sodée 1%Au/Na-B ;

L'objectif de chapitre III est d’étudier l’effet de la nature du traitement thermique, de l’agent précipitant, du pH de prétraitement du support et la modification du support soit par activation acide (H-B) ou par pontage (par Aluminium (Al-B) ou au Fer (Fe-B)) sur la propriétés structurales et texturales de notre matériau 1%Au/Na-B.

I. Propriétés de la Bentonite brute et purifiée

Pour mieux comprendre les modifications qui vont se produire lors du traitement de notre Bentonite après les différents traitements, dans un premier temps nous présenterons les propriétés physico-chimiques de notre Bentonite brute et purifiée.

I.1. Analyse chimique

Selon les études effectuées par B. Makhokhi [1] et S. Bendou [2], l’analyse chimique de notre Bentonite avant et après traitement (purification et activation par acide) permet de donner les résultats présentés dans le tableau III. 1.

Tableau III. 1 : Analyse chimique de la Bentonite naturelle, purifiée [1] et activée par acide [2] (% 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
Argile brute	61,0	16,10	2,80	3,53	3,15	1,50	1,60	0,04	0,22	10,16	6,44
Argile purifiée	62,4	17,33	1,2	2,56	0,81	1,59	1,50	0,04	0,20	12,37	6,12
Argile activée	63,12	11,85	1,21	1,86	0,15	0,60	1,65	-	0,10	-	9,04

Eléments en trace (ppm)	Ba	Sr	Cu	Pb	Zn	S	SO ₄
Argile brute	210	160	20	35	70	270	810

Le tableau III.1 montre que l’oxyde d’Aluminium (alumine) et le dioxyde de silicium (silice) sont les composés majoritaires constitutifs de notre Bentonite. Pour la montmorillonite pure, le rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ varie entre 3,2 (substitution maximale de Si⁴⁺ par Al³⁺) et 4,8 (substitution maximale d’Al³⁺ par Mg²⁺) [3].

Dans notre échantillon le rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ est de 6,44, 6,12 et 9,04 mesuré avant et après traitement respectivement, ce qui conduit à une teneur en silice supérieure à 60%. Ces teneurs importantes en dioxyde de silicium montrent que notre Bentonite contient une quantité importante de silice libre. Le rapport dans l’échantillon original était plus petit que celui des particules fines du même échantillon (après purification). Ce résultat était dû à

l'élimination du quartz par sédimentation [4]. D'une façon générale le traitement par acide a éliminé les cations intercalaires tels que Ca^{2+} , Na^+ et K^+ , ainsi que les cations octaédriques des argiles dans l'ordre suivant : $\text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{2+/3+} > \text{Al}^{3+}$ comme cela a été rapporté par J. L. Venaruzzo et Coll. [4-6] ainsi que Novak et Cicol [7].

Nous remarquons aussi la présence de l'oxyde de fer avec une quantité assez importante dans notre Bentonite. Le Fer se trouve avec des formes différents, sous forme d'oxyhydroxydes ($\text{FeO}(\text{OH})$), la goéthite ($\text{FeOOH}\alpha$), et/ou d'oxydes de Fer comme l'hématite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) et la maghémite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) [8-11]. Enfin, les teneurs en CaO et MgO sont aussi importantes. Le Mg et le Ca pouvant faire partie de la structure et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Cette teneur en CaO et MgO, très élevée, suggérerait peut être la présence de calcite (CaCO_3), et de dolomite ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$).

L'analyse chimique montre aussi la présence de soufre avec une quantité importante ce qui suggère la présence de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou d'anhydride.

I.2. Analyses minéralogiques

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 III.1.

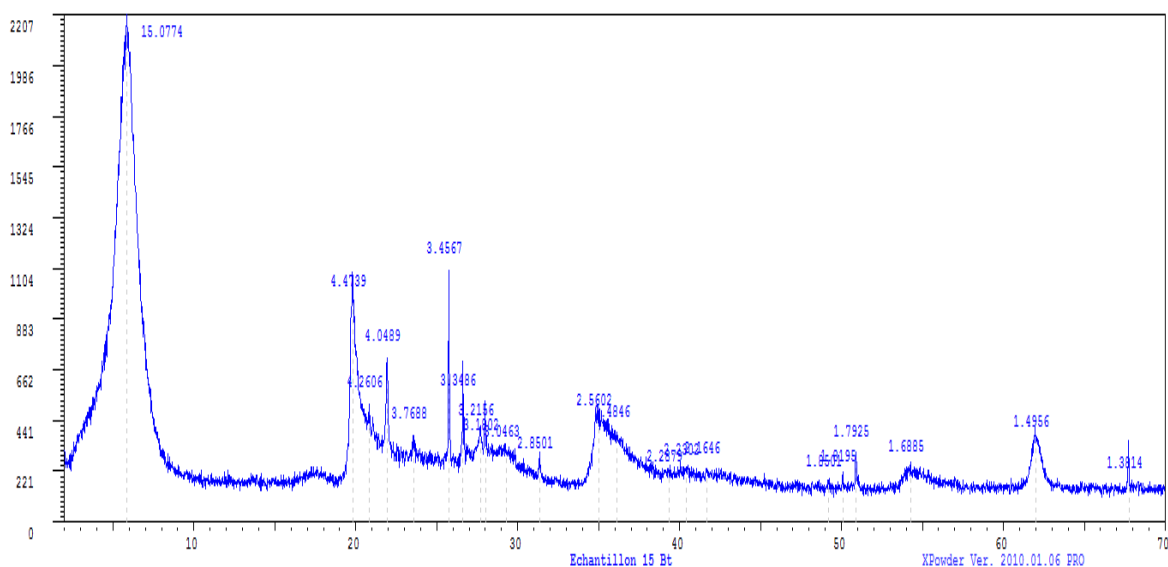


Figure III.1 : Diffractogramme des rayons X des phases de la Bentonite brute.

L'examen du diffractogramme d'un échantillon de la 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

Chapitre III : Résultats des caractérisations

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 aussi comme liés à la présence d'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 III.2 montre les angles de diffraction et les distances inter réticulaires des différentes phases minéralogiques présentes dans la Bentonite brute.

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

Tableau III.2 : Angles de diffraction et distances inter réticulaires des phases argileuses et desimpuretés de la Bentonite brute.

		2θ ($^\circ$)	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
Impuretés	Quartz	20,89	4,23	320, 221
		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

I.3. Capacité d'échange Cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) de la Bentonite est une caractéristique intrinsèque qui dépend seulement de la structure de la Bentonite et du pH de la suspension.

Le tableau III. 3. regroupe les résultats de la capacité d'échange cationique (CEC) pour la Bentonite naturelle (B), la Bentonite purifiée (Na-B) et activée par acide (H-B).

Tableau III. 3: Capacité d'échange cationique

Enchantions	B	Na-B	H-B
CEC (mEq/100 g)	70	75	25

Les résultats du tableau III.3 montrent que le CEC augmente après purification mais diminue de façon remarquable dans le cas de la Bentonite activée par acide. Ceci est dû à la facilité d'échange du cation de sodium par des nouveaux cations à cause de la facilité de leur lessivage. Par contre, dans le cas de H-B la diminution de CEC est due à la forte interaction entre les protons et la surface négative des feuillets, empêchant ainsi leurs échanges [12]. Une autre explication a été avancée qui relie ces comportements à la disparition de certains octaèdres dont les cations Mg^{2+} dans leur centre ont été dissous et conduit à la disparition de l'excès de charge négative. De même, la disparition de certains des tétraèdres dont les cations Al^{3+} dans leurs centres ont été dissous conduit à la disparition de l'excès de charge négative qui en provient [13].

I.4. Analyse texturale

La figure III.2. représente les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote de la Bentonite brute et sodique. Les isothermes d'adsorption-désorption de B et Na-B sont de type V (selon la classification BDDT [14,15]), caractéristique de l'adsorption d'azote sur les adsorbants mésoporeux avec une faible interaction entre le solide et le gaz adsorbé, avec la présence de la boucle d'hystérise H3 montre qu'il y a une condensation capillaire qui peut s'expliquer par la présence des pores mésoporeux [16].

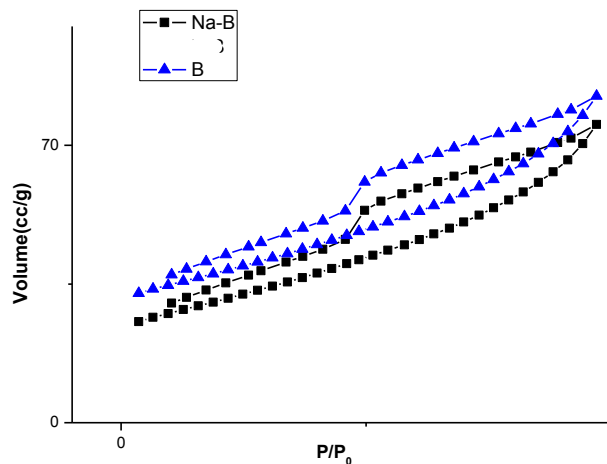


Figure III.2 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour B et Na-B.

Les propriétés texturales pour la Bentonite avant et après traitements sont résumées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Propriétés texturales des Bentonite avant et après traitements.

Matériaux	B	Na -B
S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	46	68
$S_{\mu p}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	-	-
V_t ($cc \cdot g^{-1}$)	0,073	0,097
$V_{\mu p}$ ($cc \cdot g^{-1}$)	-	-
d_p (nm)	0,9	1,9

Nous remarquons que la surface BET augmente de 46 à 68 $m^2 \cdot g^{-1}$ lors de la purification. Nous remarquons aussi que le volume total est plus important dans le cas de la Bentonite purifiée.

I.5. Analyse structurale

I.5.1. Caractérisation par Diffraction des rayons-X (DRX)

La Bentonite a été caractérisée après l'opération de purification par diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes des Bentonites précurseurs (Bentonite naturelle et Bentonite sodique) sont représentés sur la figure III.3. Nous remarquons la disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 26,8^\circ$ et une intensification de certaines raies localisées vers $2\theta = 5,7$ et 29° ainsi que l'apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers $2\theta = 15^\circ$ et 17° .

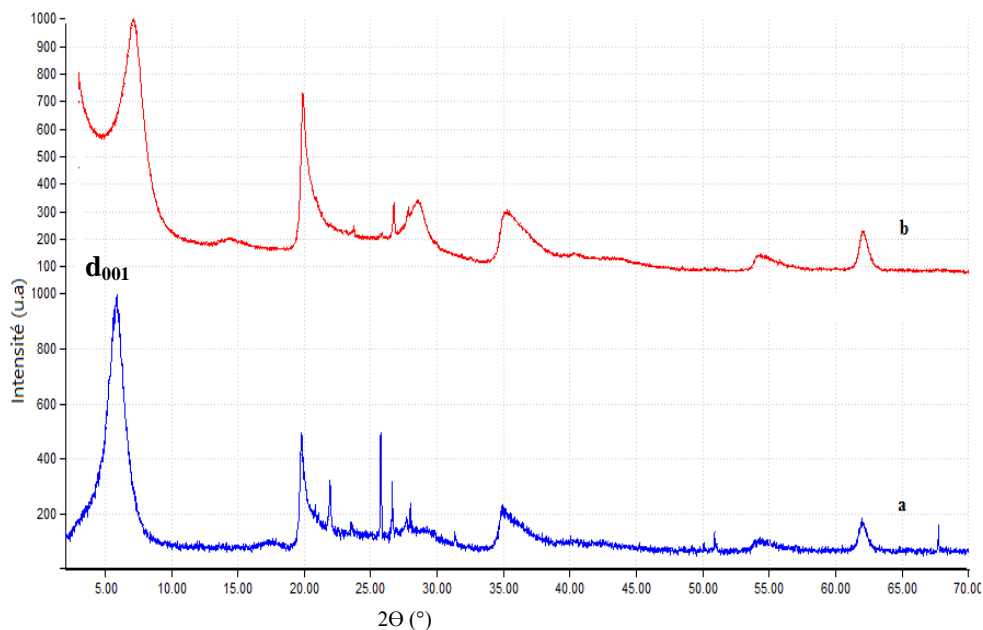


Figure III.3 : Diffractogramme de la Bentonite avant (a) et après (b) la purification.

Nous remarquons aussi une diminution de la distance réticulaire qui passe de 15,03 Å dans la Bentonite naturelle à 12,33 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 [17].

Rappelons que la montmorillonite de Maghnia une fois purifiée et séché, présente une distance réticulaire entre 12 et 13 Å [18,19].

I.5.2. Caractérisations spectroscopiques

➤ **Caractérisation par IR spectroscopique :**

Le spectre FTIR sur la figure III.4 de la Bentonite purifiée a été mesuré en transmittance (mélange d'échantillons de 3 mg avec 300 mg de KBr). On remarque la présence des bandes d'absorption de la phase argileuse et des impuretés.

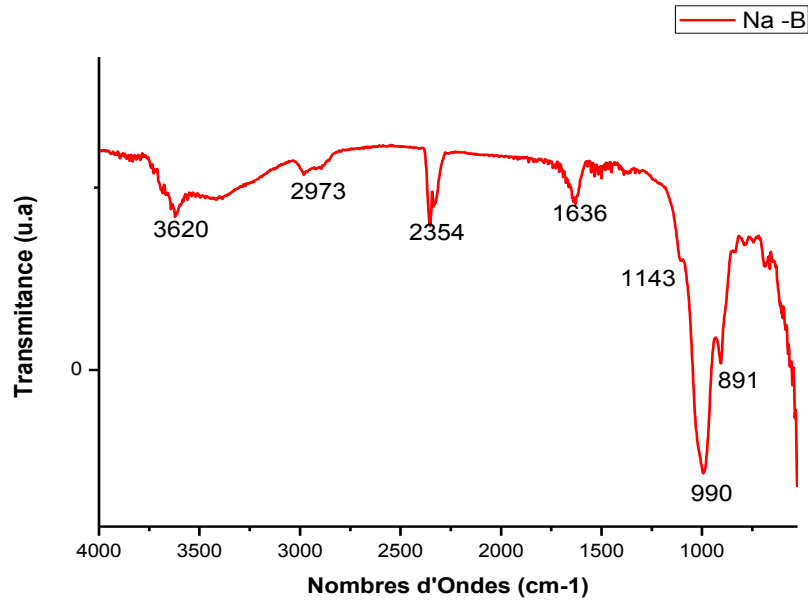


Figure III.4 : Spectre IRTF de la Bentonite sodique

La position des bandes d'absorption 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 III.5 [20].

Tableau III.5 : Les fréquences de vibrations IR des liaisons de la Bentonite brute

	V (cm ⁻¹) : OH	V (cm ⁻¹) : Si-O	V(cm ⁻¹) : Si-O-Al ^{VI}	V (cm ⁻¹) : Al ^{VI} -OH
Na-B	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 [21].

- Liaisons O–H

Le spectre montre 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.

Cependant, la bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} , avec une bande intense et des épaulements à 3625 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} .
- 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 aussi la présence d'un faible pic de vibration à 1394 cm^{-1} caractérisant la calcite (CaCO₃). La bande d'environ 2350 cm^{-1} provient du CO₂ ambiant [22].

➤ **Caractérisation par UV- Visible en réflexion diffuse (DR UV-VIS)**

Les spectres DR UV-VIS de la Bentonite avant et après la purification sont présentés sur la figure III.5.

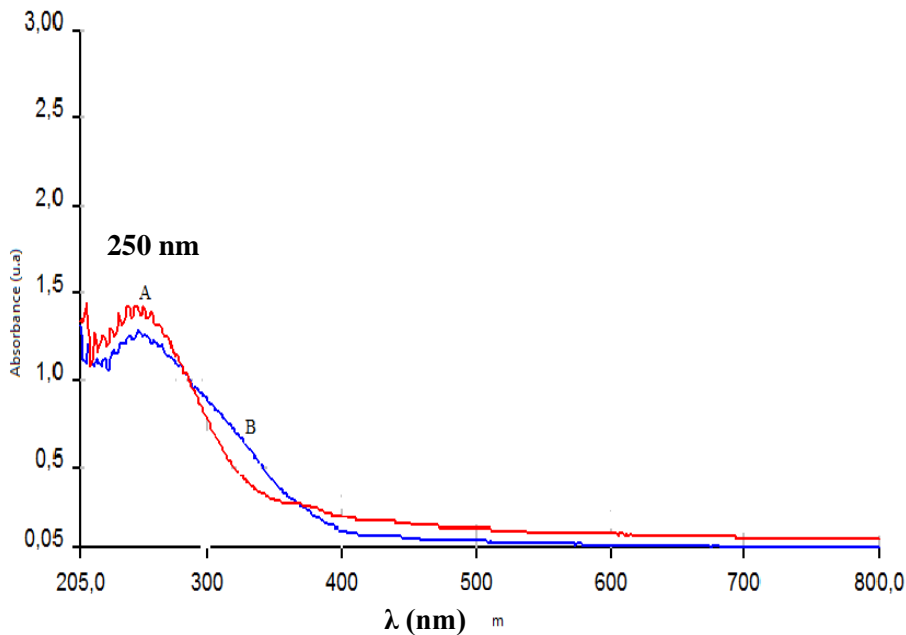


Figure III.5 : Spectres DR UV-VIS de (A) : Bentonite naturelle, (B) : Bentonite purifiée

Les deux spectres de Bentonite- Na^+ et Bentonite naturelle présentent d'une bande large centrée vers 240 nm qui est assignée au ($\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$, OH^- , ou OH_2) une bande de transfert de charge du fer substitué dans la couche octaédrique de la montmorillonite [23].

II. Caractérisation du catalyseur 1%Au/Na-B

Après la préparation du support (Na-B) par la purification de la Bentonite brute nous avons préparé dans un premier temps le catalyseur 1%Au/Na-B pour utiliser comme catalyseur de référence dans la suite de notre travail. Ce catalyseur a été caractérisé par les différentes méthodes utilisées avec le support (Na-B).

II.1. Analyse élémentaire

Selon la littérature, la réactivité des argiles naturelles et à piliers dans les réactions d'oxydations a été liée à la présence d'espèces de fer dans ces matériaux [24-27], pour cette raison nous avons déterminé seulement la teneur en Fer et en Or pendant cette étude.

Le tableau III.6. Donne l'analyse chimique obtenue par absorption atomique (SAA) pour le support Na-B et le catalyseur Au/Na-B avec une teneur théorique de 1% en Or.

Tableau III.6 : Analyse chimique de support Na-B et catalyseurs 1% Au/Na-B par SAA.

Matériaux	Na-B	1% Au/Na-B
Au% théorique	-	1
Au% (SAA)	-	0,36
Fe% (SAA)	0,42	0,48

L'analyse par SAA (tableau III.6) montre la présence d'une quantité de 0,36% de l'Or déposée. Malgré que cette valeur indique que plus de la moitié de la quantité été perdu mais confirme que la méthode déposition-précipitation utilisant la soude comme agent précipitant est une méthode efficace pour préparer Au/Bentonite. L'analyse montre aussi la présence d'une quantité de Fer dans notre argile avec presque la même teneur avant et après l'ajout de l'Or.

II.2. Analyse texturale

Les deux isothermes d'adsorption-désorption de l'échantillon avant et après l'addition de l'Or sont regroupées dans la figure III.6. Nous remarquons que l'addition de l'Or a donné une isotherme de type IV montrant la présence des méso-pores [28,29]. La présence de boucle d'hystérésis de type H3 indique la formation d'agrégats générant des pores de fentes de taille non uniforme [30].

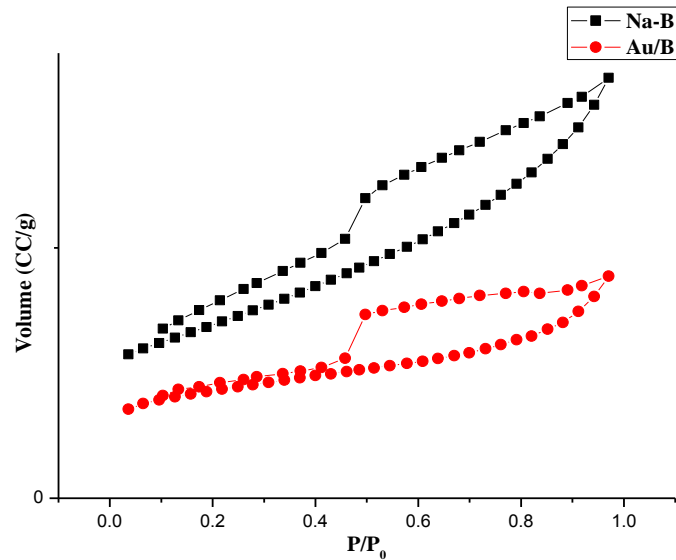


Figure III.6 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour Na-B et 1% Au/Na-B.

Le tableau III.7 montre que la surface spécifique, le volume poreux total et le diamètre de pores ont diminués après l'addition de l'Or, ce qui indique que les particules de l'Or sont intercalées dans les pores et l'espace interfoliaire de l'argile.

Tableau III.7 : Propriétés texturales de Na-B et 1% Au/Na-B préparés avec NaOH.

Matériaux	Na -B	Au/Na-B NaOH
S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	68	45
V_t ($cc \cdot g^{-1}$)	0,097	0,078
V_{mp} ($cc \cdot g^{-1}$)	-	-
d_p (nm)	1,9	1,5

II.3. Analyse structurale

II.3.1. Caractérisation par DRX

La figure III.7. montre les diffractogrammes de la Bentonite sodée avant et après l'addition de l'Or.

Les pics correspondants aux particules d'Or ont été révélés par les réflexions de Bragg, aux valeurs de 2θ suivantes : 38.12° (111), 44.46° (200), 64.76° (220) et 78° (311) (Fichier JCPDS No.04-0784) [31]. Nous remarquons un nouveau pic vers $2\theta = 38,2^\circ$ qui confirme le dépôt de l'Or. Le calcul des tailles de sparticules d'Or en utilisant la relation de Deby-Scherrer pour la raie intense vers $38,12^\circ$ pour le plan réticulaire Au (111) pour 1% Au/Na-B a donné des tailles moyennes de particules d'Or de 5,23 nm.

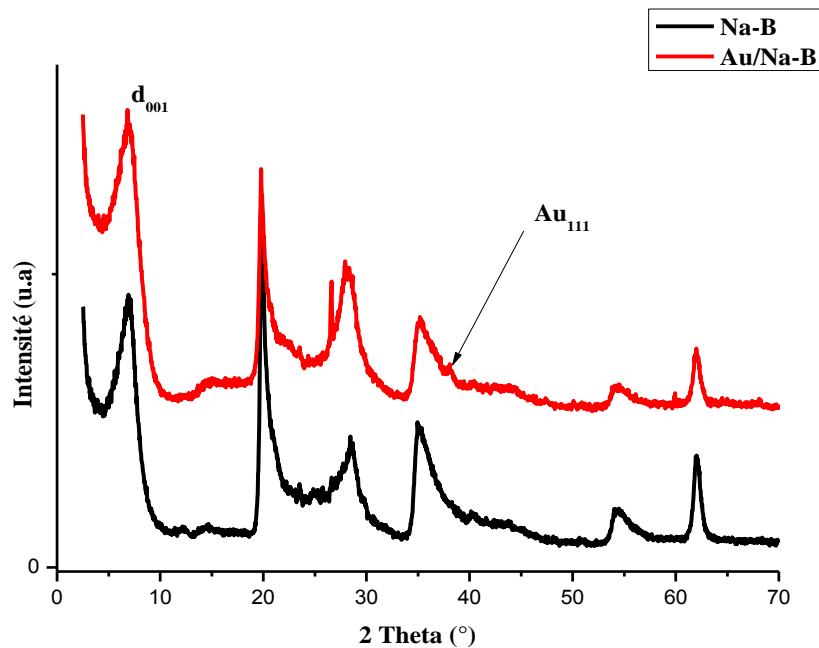


Figure III.7 : Diffractogramme DRX de Na-B et 1% Au/Na-B.

On peut également voir que l'espacement d_{001} passe de 12,33 Å (Na-B) à 12,51 Å (1% Au/Na-B) après l'ajout de l'Or indiquant l'insertion de l'Or dans la matrice argileuse.

II.3.2. Caractérisation spectroscopique

➤ Caractérisation par spectroscopie IR:

La figure III.8. montre que les deux spectres sont identiques avec une légère diminution de l'intensité des bandes due probablement à l'augmentation de l'interaction entre la phase active et le support [32].

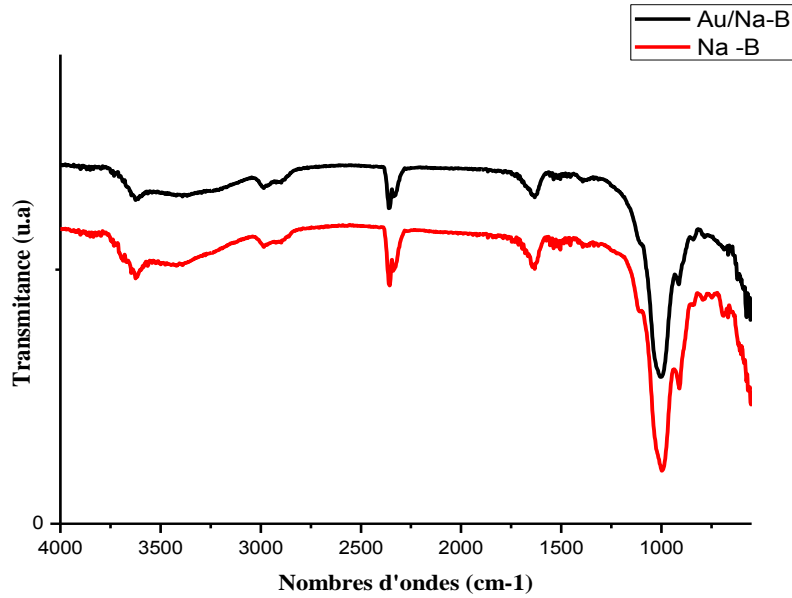


Figure III.8 : Spectre IRTF de la Bentonite sodique avant et après l'ajout de l'Or.

➤ **Caractérisation par UV- Visible en réflexion diffuse (DR UV-VIS)**

Les analyses par DR UV-VI Sont été effectuées sur les échantillons de Na-B et 1% Au/Na-B dans la zone spectrale 200 à 800nm.

On observe une bande intense à 240 nm correspondant à la structure du support. L'intensité de l'absorption de cette bande a baissé après le dépôt de l'Or, ceci peut être dû à l'interaction entre le métal et le support [33].

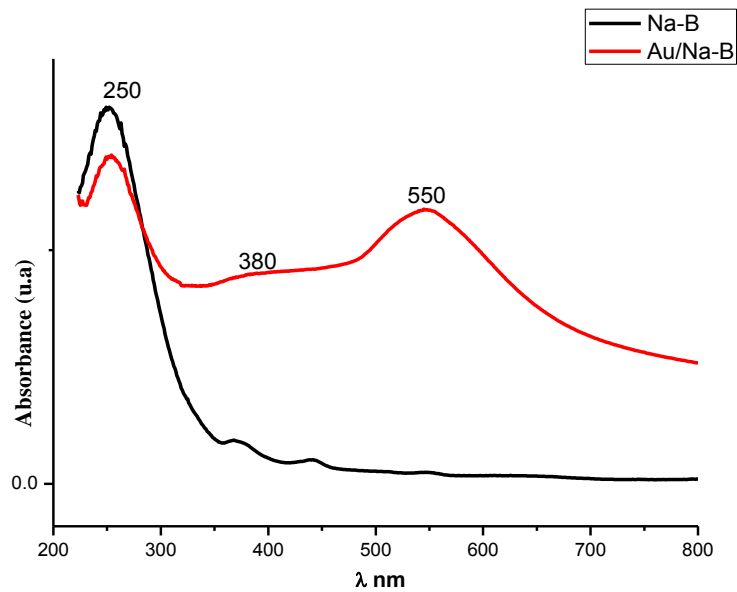


Figure III.9 : Spectres DR UV-VIS de Bentonite sodée avant et après l'ajout de l'Or.

La bande observée entre 500-600 nm pour 1% Au/Na-B correspond à la résonance plasmon de surface de Au⁰. Nous constatons l'apparition aussi d'un petit épaulement autour de 380 nm. Ce pic correspond à la même longueur d'onde que celui rapporté dans la littérature pour (Au)_n^{δ+} [34].

III. Etude de l'influence du mode de préparation du catalyseur

Le mode de préparation et la nature du support ont des effets très importants responsables sur les propriétés structurales et texturales d'un catalyseur à base d'Or. Dans cette partie nous avons choisi 1% Au/Na-B comme catalyseur de référence pour étudier l'influence : du mode de traitement thermique, du mode d'introduction de Au, du pH de traitement du support avant le dépôt de Au et de la modification du support sur la taille des nanoparticules d'Or et les propriétés structurales et texturales des catalyseurs d'une façon générale.

III.1. Effet 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 et par conséquent influencer ces performances catalytiques.

Un catalyseur 1% Au/Na-B a été préparé par DP NaOH à pH= 6 puis séché à 100°C pendant 24 h. Afin d'examiner l'influence du traitement thermique sur ce catalyseur, trois modes de traitement ont été adoptés dans les conditions résumées dans le tableau III.8.

- Aucun traitement supplémentaire après le séchage
- Calcination sous air à 200 °C
- Réduction sous hydrogène à 200°C

Tableau III.8 : Conditions de prétraitement des catalyseurs à 200°C.

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

III.1.1. Analyse texturale

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ pour le catalyseur 1% Au/Na-B séché, calciné sous air à 200°C et réduit sous flux d'H₂ à 200°C sont regroupés dans la figure III.10. Nous remarquons que le catalyseur ayant subi une calcination présente une isotherme de type V, par contre la réduction sous hydrogène a donné un isotherme de type IV, avec la présence de boucle d'hystérésis de type H3 pour les deux isothermes. On remarque pour les deux catalyseurs traités thermiquement (sous O₂ ou H₂) que la branche de désorption ne rejoint pas

la branche d'adsorption, il peut y avoir un problème cinétique dû à la présence de micropores [35].

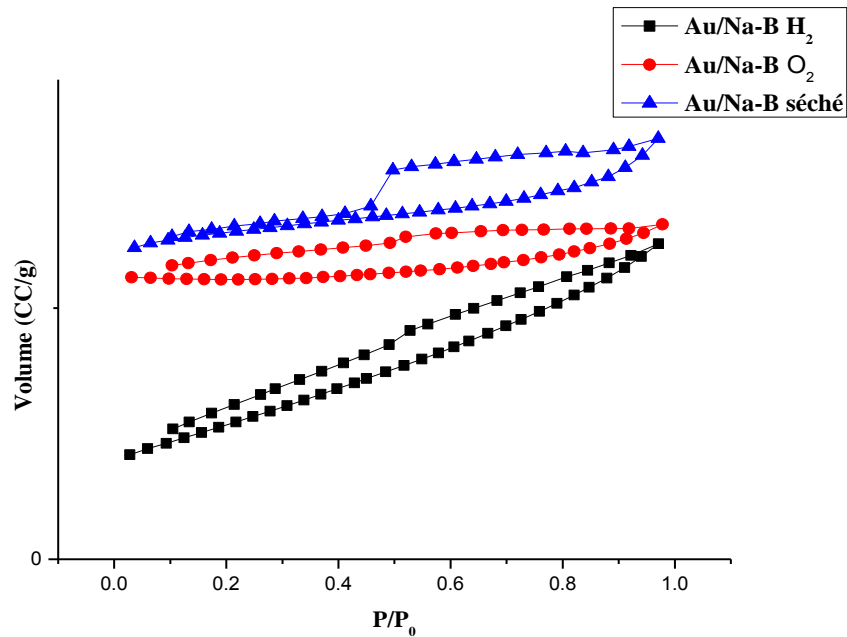


Figure III.10 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour 1% Au/Na-B séché, calciné sous air à 200°C et réduit sous hydrogène à 200°C.

Les résultats du tableau III.9. montrent que les traitements thermiques ont des effets inverses sur les propriétés texturales du catalyseur. En effet, il apparait que la calcination entraîne une baisse drastique de la surface spécifique qui passe de 45 m²/g pour le catalyseur séché à 13,4 m²/g pour le catalyseur calciné alors que la réduction sous H₂ entraîne une nette augmentation de la surface spécifique qui augmente à 62,8 m²/g.

Tableau III.9 : Propriétés texturales de 1% Au/Na-B séché et calciné à 200°C.

Traitement thermique	Séchage	Calcination	Réduction
S _{BET} (m ² . g ⁻¹)	45	13,4	62,8
S _{µp} (m ² . g ⁻¹)	-	2,1	-
V _t (cc. g ⁻¹)	0,078	0,026	0,084
V _{µp} (cc . g ⁻¹)	-	0,002	-
d _p (nm)	1,5	1,8	1,5

III.1.2. Analyse structurale

III.1.2.1. Caractérisation par DRX

Les diffractogrammes présentés dans les figures III.11. montrent l'effet de la calcination à 200°C sur le catalyseur 1% Au/Na-B. Nous observons que la distance réticulaire d₀₀₁ pour l'argile et la taille moyenne des particules d'Or augmentent pour le catalyseur 1% Au/Na-B après calcination (tableau III.10) ce qui confirme la présence de l'Or dans l'espace

interfoliaire. Les résultats montrent aussi que la taille moyenne des particules d'Or augmente pour les catalyseurs 1% Au/Na-B après calcination à 200°C.

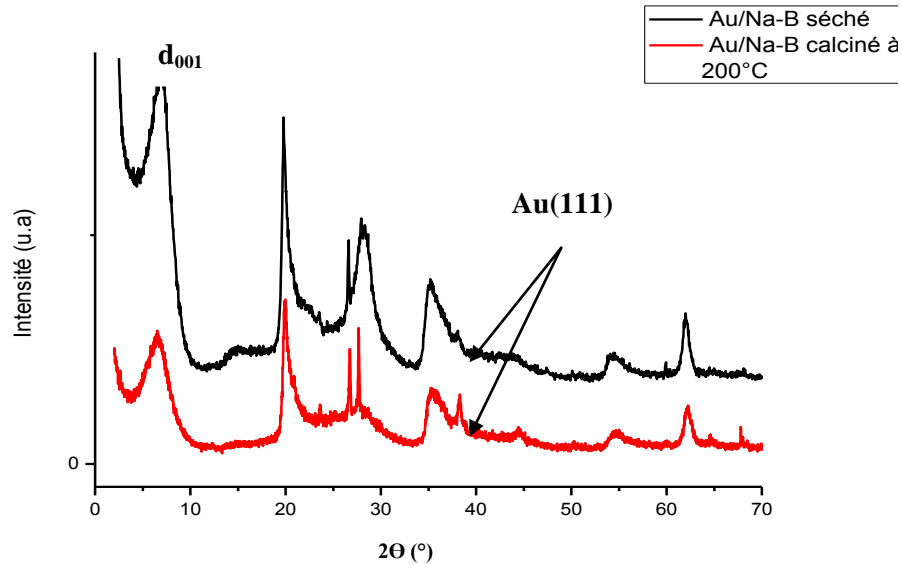


Figure III.11 : DRX de 1% Au/Na-B (NaOH) séché et calciné à 200°C.

Tableau III.10 : Propriétés structurales de 1% Au/Na-B séché et calciné à 200°C.

Traitement thermique	Calcination	Séchage
d_{001}	13,43	12,51
Taille Moyenne d'Or (b) nm	17,16	5,23
Dispersion d'Or (D) %	6,81	22,35

b. Calculée par l'équation de Scherrer; la dispersion d'Or D est calculé par $D = 6((V_m)/a_m*d)100$ et tous les particules d'Or sont considérés comme sphères en accord avec littératures [36] et [37], où, V_m est le volume atomique de l'Or $V_m = (M/\zeta N)$, M est la masse molaire de l'Or, ζ est la densité de l'Or, N est le nombre d'Avogadro; a_m est la surface atomique de l'Or sur la surface $a_m = 1/(1.15 * 9 * 10^{19})$ [38]; d est le diamètre de particule d'Or.

III.2. Effet de l'agent précipitant

Pour étudier cet effet nous avons préparé des catalyseurs avec la méthode de dépôt-précipitation utilisant deux agents précipitants, la soude (NaOH) et l'urée.

III.2.1. Analyse élémentaire

L'analyse par SAA pour déterminer la teneur en Au et Fe après l'addition de l'Or par la méthode dépôt-précipitation utilisant l'urée ou la soude comme agent précipitant est donné dans le tableau III.11.

Tableau III.11 : Analyse chimique des catalyseur 1% Au/Na-B préparé avec l'urée et NaOH comme agent précipitant.

Matériaux	1% Au/Na-B NaOH	1% Au/Na-B DPU
Au% théorique	1	1
Au% (SAA)	0,36	0,53
Fe% (SAA)	0,48	0,40

Le tableau III.11. montre que l'utilisation de l'urée comme agent précipitant permet d'augmenter le taux de dépôt en Au pour le catalyseur 1% Au/Na-B. Ceci dit, ce dépôt ne dépasse les 50% dans les deux cas.

III.2.2. Analyse texturale

La figure III.12. montre que le catalyseur préparé avec l'urée comme agent précipitant présente une isotherme de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H₂ qui correspond à des solides poreux dont la distribution en tailles et la forme des pores ne sont pas uniforme due au blocage des pores soit par les particules de l'Or au par les molécules de l'urée [30]. Cette explication est en accord avec les résultats présentés dans le tableau III.12, où nous remarquons que la surface spécifique et le volume total poreux sont diminués si on utilise l'urée comme agent précipitant avec la création des pores de taille microporeux.

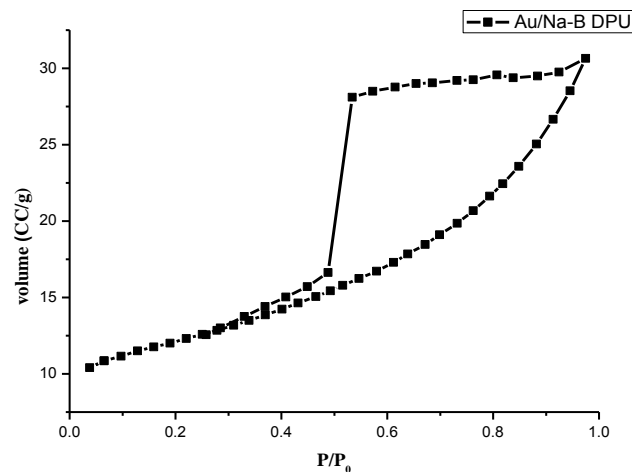


Figure III.12 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour 1% Au/Na-B préparé par DPU

Tableau III.12 : Propriétés texturales des 1% Au/Na-B préparés avec NaOH et Urée comme agents précipitant.

Matériaux	Au/Na-B NaOH	Au/Na-B DPU
S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	45	39
$S_{\mu p}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	-	7,53
V_t ($cc \cdot g^{-1}$)	0,078	0,034
$V_{\mu p}$ ($cc \cdot g^{-1}$)	-	0,007
d_p (nm)	1,5	1,6

III.2.3. Analyse structurale

III.2.3.1. Caractérisation par DRX

Les résultats de l'analyse par DRX des catalyseurs 1%Au/Na-B préparés par les deux méthodes sont regroupés dans les figures III.13.

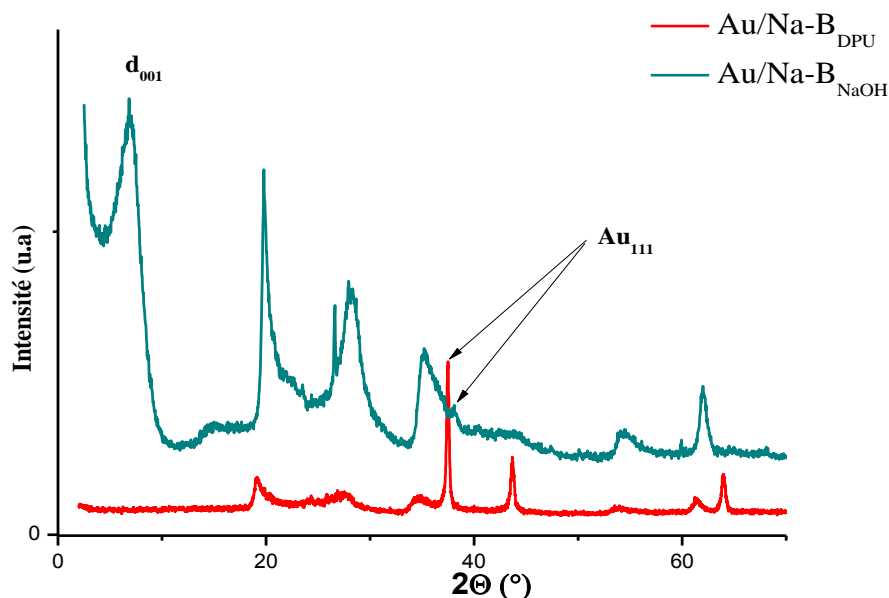


Figure III.13 : DRX de 1% Au/Na-B préparé avec le NaOH et l'urée comme agent précipitant.

L'analyse des spectres de DRX pour les deux catalyseurs a montré la disparition du pic correspondant à d_{001} pour le catalyseur préparé avec l'urée, ce qui indique la destruction de la structure de notre argile. Nous remarquons aussi que l'intensité du pic à $2\theta = 38,2^\circ$ est plus grand pour le catalyseur préparé avec l'urée par rapport au catalyseur préparé avec la soude ce qui indique que la quantité de l'Or déposé est plus importante avec l'urée que la soude, ce qui confirme encore une fois les résultats obtenus avec la spectrométrie SAA (tableau III.11).

Le calcul de la taille moyenne des particules d'Or utilisant la relation de Deby-Scherrer pour le pic à $2\theta = 38,2^\circ$ sont presque similaires pour le catalyseur 1%Au/Na-B préparé par les deux méthodes dépo-précipitation avec NaOH (5,23nm) et urée (7,31nm) tableau III.13.

Tableau III.13 : Propriétés structurales de 1% Au/Na-B préparé avec le NaOH et l'urée comme agent précipitant.

Matériaux	1% Au/Na-B NaOH	1% Au/Na-B DPU
d_{001}	12,51	-
Taille moyenne d'Or	5,23	7,31
Dispersion d'Or	22,35	20,81

b. Calculée par l'équation de Scherrer; la dispersion d'Or D est calculé par $D = 6((V_m)/a_m * d)100$ et tous les particules d'Or sont considérés comme sphères en accord avec littératures [36] et [37], où, V_m est le volume atomique de l'Or $V_m = (M/\zeta N)$, M est la masse molaire de l'Or, ζ est la densité de l'Or, N est le nombre d'Avogadro; a_m est la surface atomique de l'Or sur la surface $a_m = 1/(1.15 * 9 * 10^{19})$ [38]; d est le diamètre de particule d'Or.

III.3. Influence du pH de préparation

Le pH est l'un des paramètres clés de la préparation des catalyseurs à base d'Or. Dans le but d'étudier l'effet de ce paramètre sur les tailles des particules d'Or et l'activité des catalyseurs nous avons préparé des catalyseurs d'Or supportés sur Na-B à deux différents pH initiaux du support (pH = 4 et 6). Les préparations sont réalisées en mettant en contact le support avec une solution aqueuse de nitrate de sodium (NaNO₃, 1N). Le pH initial de la suspension est d'environ de 4. La solution est alors divisée en deux parties l'une est séchée pendant une nuit directement après contact et une légère agitation et la deuxième est placée sous agitation vigoureuse à température ambiante puis 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 dépôt de l'Or est enclenché comme il a été détaillé précédemment de manière identique dans les deux cas.

III.3.1. Analyse élémentaire

Le tableau III.14. présente les analyses chimiques par SAA pour deux éléments l'Or et le Fer pour les catalyseurs préparés à pH=4 et 6.

Tableau III.14 : Analyse chimique de 1% Au/Na-B préparé à pH= 4 et 6.

Matériaux	1% Au/Na-B pH=6	1% Au/Na-B pH=4
Au% théorique	1	1
Au% (SAA)	0,36	0,31
Fe% (SAA)	0,48	0,32

Nous remarquons que la quantité d'Or déposée reste presque la même pour le catalyseur 1% Au/Na-B quelque soit le pH utilisé.

Les résultats montrent aussi la diminution de la quantité de Fer, due à la lixiviation facile de Fer à pH faible [39].

III.3.2. Analyse structurale

III.3.2.1. Caractérisation par DRX

La figure III.14. regroupe les diffractogrammes du support Na-B et les catalyseurs 1% Au/Na-B préparé à pH=4 et 6. On remarque que l'espace réticulaire ne subit pas de modification est resté autour de $d_{001}=12,5$ pour les deux catalyseurs 1% Au/Na-B préparé à pH=4 et à pH=6. Cependant, la taille moyenne des particules d'Or calculée par la relation de Deby-Scherrer pour la raie intense vers $38,12^\circ$ pour le plan réticulaire Au (111), diminue fortement et passe de 11,4 nm à 5,2 nm lorsque le pH passe de 4 à 6 (tableau III.15).

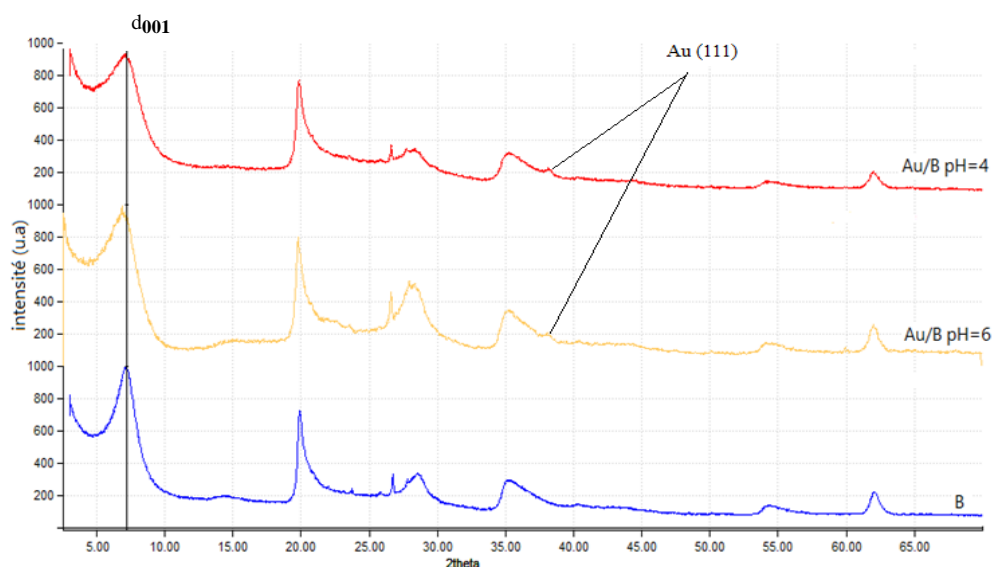


Figure III.14 : DRX de 2θ ($^\circ$) Au/Na-B à pH=4 et pH=6.

Nous pensons que la diminution de la taille moyenne des particules de Au avec la l'augmentation du pH est due à la diminution de la quantité des espèces chlorées qui sont connues comme étant très mobiles et favorisent l'agrégation des particules. En effet, les espèces qui peuvent être trouver à pH=4 sont $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ et $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$, ces espèces chlorés démunies avec l'augmentation du pH. À partir de pH= 7, les seules espèces trouvés sont $\text{Au}(\text{OH})_3$ et $\text{Au}(\text{OH})_4$ [40].

Tableau III.15 : Propriétés structurales des 1% Au/Na-B préparé à pH= 4 et 6.

Matériaux	1% Au/Na-B pH=6	1% Au/Na-B pH=4
d_{001}	12,5	12,5
Taille moyenne d' Au	5,2	11,4
Dispersion d' Au	22,35	10,23

b. Calculée par l'équation de Scherrer, la dispersion d' Au D est calculé par $D = 6((V_m)/a_m*d)100$ et tous les particules d'Or sont considérés comme sphères en accord avec littératures [36] et [37], où, V_m est le volume atomique de l'Or $V_m = (M/\zeta N)$, M est la masse molaire de l'Or, ζ est la densité de l'Or, N est le nombre d' Avogadro ; a_m est la surface atomique de 'Or sur la surface $a_m = 1/(1.15 * 9 * 10^{19})$ [38]; d est le diamètre de particule d'Or.

IV. Modification de support

Une des propriétés importantes de la catalyse par l'Or est que son comportement catalytique dépend de la taille et de la morphologie des particules métalliques et que, par conséquent, les supports jouent un rôle essentiel dans l'activité du catalyseur. Dans notre travail nous avons préparé une série de support par la modification de notre Bentonite soit par pontage ou par activation par acide pour déposer les nanoparticules d'Or :

- Bentonite purifiée et sodée (Na-B) ;
- Bentonite pontée au Fer (Fe-B) ;
- Bentonite pontée avec l'Aluminium (Al-B) ;
- Bentonite activée par acide (H-B).

Dont le but de déterminer les propriétés texturales et structurales avant le dépôt de Au, ces supports ont été caractérisés par l'analyse chimique par SAA, DRX, FTIR, UV-VIS DR et par adsorption-désorption de l'Azote à 77K.

IV.1. Analyse élémentaire

Le tableau III.16. donne l'analyse chimique obtenue par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) pour déterminer la teneur en Fer dans les matériaux Na-B, Al-B, Fe-B et H-B.

Nous y constatons que la teneur en Fer dépend du mode de traitement du matériau de base en l'occurrence le Na-B. En effet, la teneur la plus faible est observée pour le H-B, due à l'attaque de l'acide du Fer substitué dans les couches argileuses [13, 28, 41, 42] par contre la teneur la plus élevée est obtenue avec l'argile pontée au Fer. Nous constatons aussi que le pontage par aluminium induit une diminution de la teneur en Fer.

Tableau III.16 : Analyse chimique des matériaux Na-B, Al-B, Fe-B et H-B par SAA.

Supports	Al-B	Na-B	H-B	Fe-B
Fe% (SAA)	0,12	0,42	0,064	7,87

IV.2. Analyse texturale

Les isothermes d'adsorption-désorption pour les quatre matériaux (Na-B, Al-B, Fe-B et H-B) sont regroupées dans la figure III.15.

L'isotherme d'adsorption de Na-B est de type V (classification BDDT [14,15]), caractéristique de l'adsorption d'azote sur les adsorbants mésoporeux avec une faible interaction entre le solide et le gaz adsorbé. Les isothermes d'adsorption des argiles à piliers et activée par acide sont plutôt de type IV, correspondant aux adsorbants mésoporeux. Cela suggère que la mésoporosité constitue la majeure partie de la porosité totale. De plus, les argiles à pilier présentent des isothermes d'adsorption de Langmuir (type I) dans la région de

basse pression relative, indiquant la présence de micropores [25]. Les boucles d'hystérésis de ces isothermes sont de type H3 (classification IUPAC [26]), correspondant à des pores en forme de fente dans des matériaux stratifiés. Cela indique aussi que les polycations de Fer ont bloqué les mésopores dans le cas de Fe-B [43].

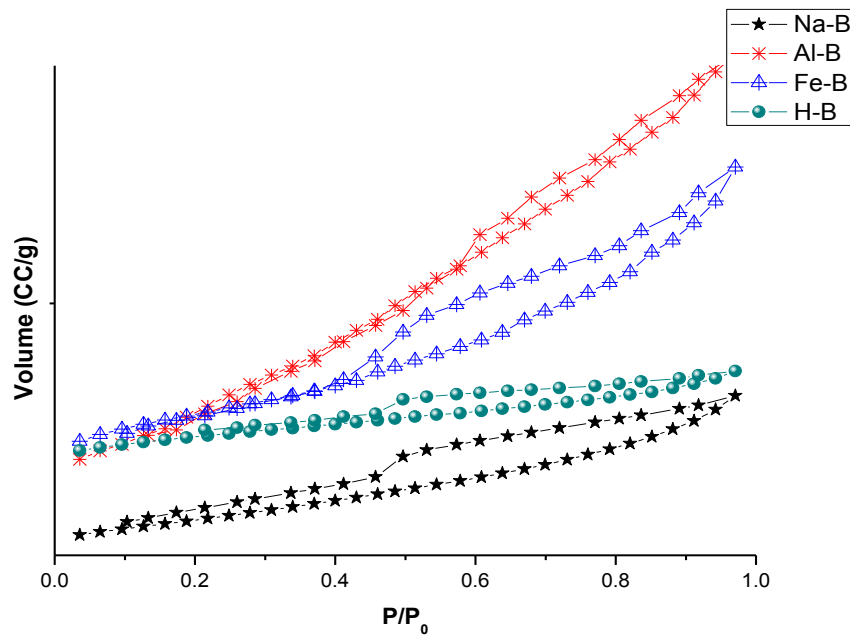


Figure III.15: Isothermes d’adsorption-désorption de l’azote pour les matériaux Na-B, Al-B, Fe-B et H-B.

Les paramètres structuraux (les surfaces spécifiques S_{BET}), les surfaces des micropores ($S_{\mu p}$), le volume poreux total (V_P), le volume microporeux ($V_{\mu p}$) et le diamètre moyen des pores (d_p) pour les matériaux utilisés comme supports, sont résumés dans le tableau III.17.

Il apparaît que quelque soit la modification réalisée sur la Bentonite par pontage ou par activation par acide, les propriétés texturales de ces matériaux se trouve améliorer. En effet, nous remarquons que la surface spécifique et le volume poreux total augmentent après modification. Tandis que le diamètre moyen des pores diminue après pontage et reste constante après activation. Ainsi, la plus grande surface spécifique ($S_{BET} = 190 \text{ m}^2/\text{g}$) et le plus grand volume poreux total ($V_P = 0,24 \text{ ml/g}$) ont été obtenus avec le matériau Al-B.

Tableau III.17 : Propriétés texturales des Na-B, Al-B, Fe-B et H-B.

Matériaux	Al-B	Na-B	H-B	Fe-B
$S_{BET} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	190	68	102	148
$S_{\mu p} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	-	-	-	3.38
$V_t (\text{cc} \cdot \text{g}^{-1})$	0,24	0,097	0,13	0,20
$V_{\mu p} (\text{cc} \cdot \text{g}^{-1})$	-	-	-	0.010
$d_p(\text{nm})$	1,5	1,9	1,9	1,7

Les résultats du tableau III.17 montrent que la porosité de la montmorillonite avant modification résulte d’une structure de «château de cartes» [44]. Dans les argiles à piliers, les

particules d'argile et certains cations de métal hydratés à l'extérieur de l'espace interfoliaire pourraient se chevaucher et formant une structure poreuse secondaire «maison de carte». En conséquence, la mésoporosité résulterait des espaces du chevauchement. La microporosité peut avoir deux sources possibles : l'une serait le résultat de l'intercalation des produits d'hydrolyse primaire de cations de métal de petite taille, et l'autre des interstices entre les agrégats de métal et/ou les particules d'argile [45]. Pour la Bentonite activée l'amélioration des propriétés texturale peut être due à l'attaque de la couche octaédrique par H^+ ce qui favoriserait l'augmentation des tailles des pores et la création de nouveaux pores [46].

IV.3. Analyse structurale

IV.3.1. Caractérisation par DRX

Les diffractogrammes DRX des Bentonites modifiées permettent de suivre l'évolution de la distance interfoliaires pendant la modification de la Bentonite en utilisant la loi de Bragg. L'analyse DRX montre que le Na-B a une distance interfoliaires $d_{001}=12,33 \text{ \AA}$ qui caractérise la distance de répétition du motif cristallographie dans la direction (001). Ce pic est déplacé légèrement vers la région des faibles angles pour la Bentonite modifiée. Cela permet de déduire qu'il y a formation d'une structure partiellement intercalée pour la Bentonite pontée, correspondant aux distances de $15,09 \text{ \AA}$ pour la Bentonite pontée par l'Aluminium (Al-B) et de $14,58 \text{ \AA}$ pour la Bentonite pontée au Fer (Fe-B). Pour la Bentonite activée par acide la distance d_{001} augmente à $15,4 \text{ \AA}$.

Nous remarquons aussi pour le Fe-B la diminution drastique de l'intensité du pic correspondant au d_{001} . Ceci indique une destruction partielle de la structure de la Bentonite [47].

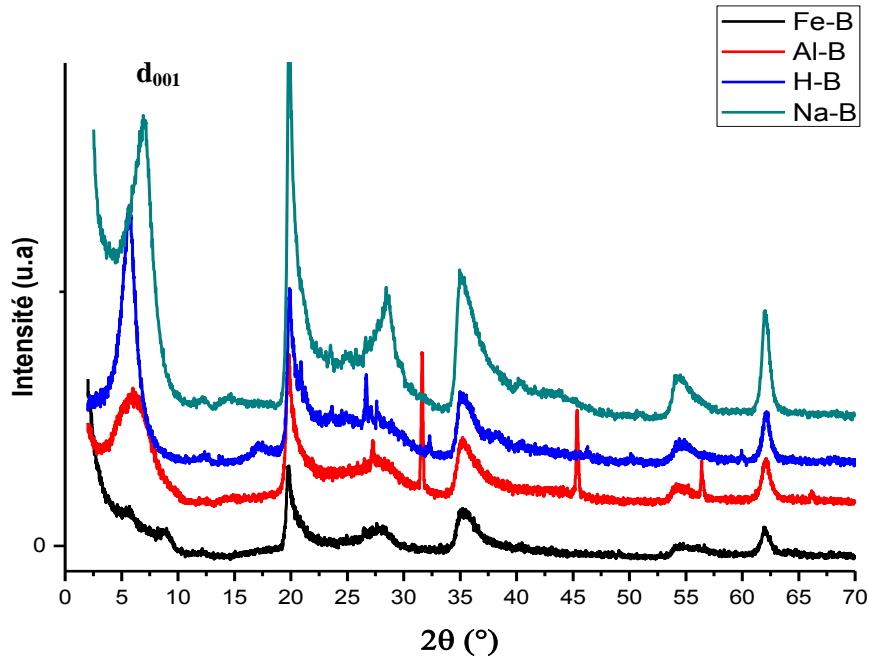


Figure III.16 : DRX de matériaux Na-B, H-B, Al-B, et Fe-B.

Nous remarquons aussi la diminution de l'intensité des pics pour le Al-B et Fe-B mais pour le H-B, les pics restent intenses. Des réflexions basales d'intensité plus élevée indiquent un plus grand nombre de plaquettes d'argile répétitives dans l'agrégat par contre une intensité plus faible indique une perte d'empilement laminaire due à une mauvaise orientation des plaquettes d'argile [48]. La dissolution des plaquettes d'argile et à une présence accrue de produits de digestion acide, et peut-être liée à l'interstratification de nombreux espacements inter-couches.

IV.3.2. Caractérisations spectroscopiques

➤ Caractérisation par FTIR :

La figure III.17. représente les spectres FTIR de la Bentonites sodique (Na-B) avant et après pontage avec l'Aluminium, le Fer et activation par acide. Les spectres infrarouges des argiles ont été obtenus en utilisant DRIFT et les spectres ont été normalisés en ce qui concerne l'intensité de la bande de Si-O à environ 989 cm^{-1} , afin de comparer le décalage et changements d'intensité appropriés du nombre d'ondes (Figure III.17). Dans un premier lieu, la comparaison des différents spectres montre la diminution de l'intensité de certaines bandes [49,29].

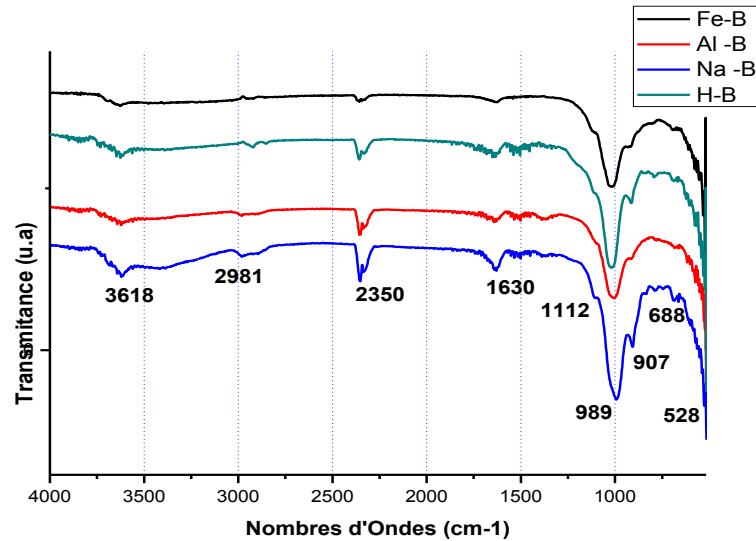


Figure III.17.A : Spectre FTIR des matériaux Na-B, Al-B, Fe-B et H-B

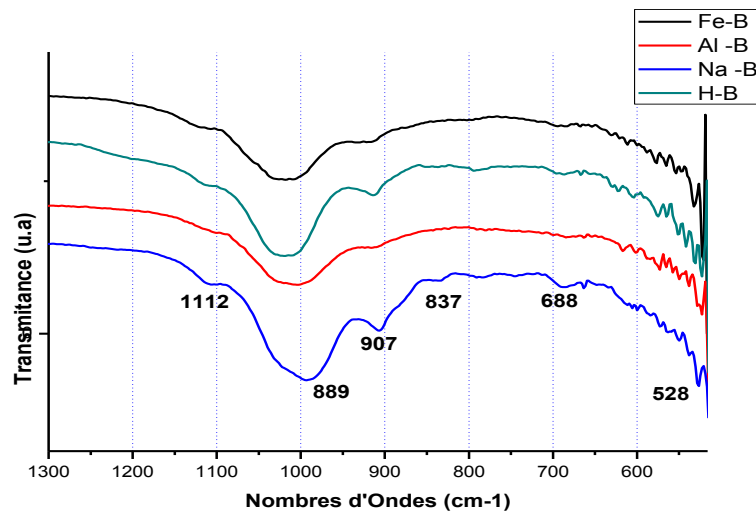


Figure III.17.B : Zoom de spectre FTIR des matériaux Na-B, Al-B, Fe-B et H-B de la zone spectrale 1300-550cm⁻¹.

Par ailleurs, la tendance la plus visible pour les spectres des matériaux Al-B, Fe-B et H-B comparés à celui de Na-B est le décalage de la bande la plus élevée de Si-O associé aux tétraèdres de silices dans l'argile [32,50]. On remarque que la modification de l'argile par pontage au par activation par acide décale cette bande vers les nombres d'ondes les plus élevés, indiquant des changements dans l'environnement entourant les liaisons dans les tétraèdres. Dans ce cas, la perte de charge de couche due à l'élimination de (1) les cations substitués qui fournissent la charge de couche et (2) la perte de cations interfoliaire qui ont neutralisé cette charge. Le résultat est que Si-O se retrouve dans un environnement différent en raison de facteurs internes (1) et externes (2) [31]. Ainsi on constate l'apparition d'une large bande centrée à 1112 cm⁻¹ à côté de la bande Si-O et une bande près de 800 cm⁻¹, toutes deux

caractéristiques de la silice amorphe [32]. Les intensités des bandes relatives aux déformations Al-Al-OH (907 cm^{-1}), Al-Fe-OH (871 cm^{-1}) et Al-Mg-OH (837 cm^{-1}) [32] ont diminué après traitement acide et pontage en raison probablement de la lixiviation rapide de Mg dans le cas de l'argile activée. De plus, la bande de déformation du réseau Si-O-Al (528 cm^{-1}) a diminué en intensité par rapport à l'argile non traitée et d'une façon générale nous remarquons que les intensités des bandes ont diminué après le pontage, en raison de la forte liaison formée après calcination à 400°C .

➤ Caractérisation par UV-Visible en réflexion diffuse (UV-VIS-RD)

La figure III.18. regroupe les spectres UV-Visible DR des matériaux Na-B, Al-B, Fe-B et H-B enregistrés avec un spectrophotomètre ($\lambda 800$) dans la zone spectrale 200-800 nm.

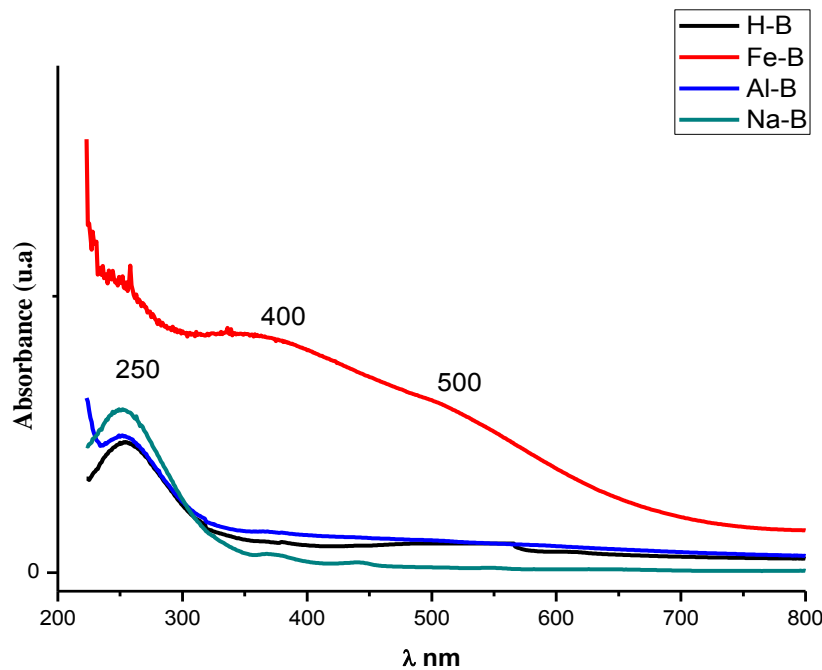


Figure III.18 : Spectres DR UV-VIS de Na-B, Al-B, Fe-B et H-B.

Les quatre spectres des matériaux (Na-B, Al-B, Fe-B et H-B) présentent une large bande centrée vers 242 nm attribué à la bande de transfert de charge du fer ($\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}, \text{OH}^-$, ou OH_2) substitué dans la couche octaédrique de la Bentonite [23] puisque la structure de base de silice de la couche tétraédrique n'absorbe pas dans le domaine Uv-Vis (200-800nm), exceptionnellement, si un ion du métal de transition est échangé dans les couches argileuse, ou dans la structure de silicate, c'est le cas de la Bentonite utilisée dans cette étude. Elle contient un ion de fer (Fe^{3+}) isomorphe substitué dans la couche octaédrique [23,51].

Pour le spectre de Fe-B, selon la littérature [52,53], les bandes d'absorption de Fe^{3+} isolé apparaissent dans les régions de 300 nm, par contre les bandes d'absorption des agrégats

oligométriques Fe_xO_y se situent entre 300–400 nm. Les bandes d'absorption à $\lambda > 400$ nm sont attribuées à de grosses particules de Fe_2O_3 . En revanche, l'absorption dans la région visible (>450 nm) peut être due à des transitions d–d, un phénomène unique à α - Fe_2O_3 . 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 [54] et la bande proche de 560 nm est dû à la transition de paire d'électrons (EPT). La position réelle de l'EPT dépend de la taille des particules de α - Fe_2O_3 [55].

V. Caractérisation des catalyseurs Au/Bentonite modifiée

Après l'étude des propriétés physico-chimiques des supports obtenus par la modification de notre Bentonite, nous avons étudié dans la suite l'effet de cette modification sur le taux de dépôt, la taille des particules et la dispersion des nanoparticules d'Or d'une part et l'effet de l'addition de l'Or sur les propriétés physico-chimiques de ces supports d'autre part.

V.1. Analyse élémentaire

Le tableau III.18. donne l'analyse chimique obtenue par absorption atomique (SAA) pour une teneur théorique de 1% en Or des catalyseurs Au/Na-B, Au/Al-B, Au/Fe-B et Au/H-B.

Ces résultats montrent que la déposition de l'Or est assez similaire pour tous les catalyseurs et ne dépasse jamais le taux de 38% de la quantité d'or initialement introduite. Nous remarquons aussi la diminution de la teneur en Fer dans les catalyseurs Au/Al-B, Au/Fe-B et Au/H-B par rapport aux supports.

Tableau III.18 : Analyse chimique des catalyseurs 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B par SAA

Matériaux	1% Au/Al-B	1% Au/Na-B	1% Au/H-B	1% Au/Fe-B
Au% théorique	1	1	1	1
Au% (SAA)	0,38	0,36	0,22	0,34
Fe% (SAA)	0,19	0,48	0,16	5,87

V.2. Analyse texturale

Les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons après l'addition de l'Or représentée sur la figure III.19. sont identiques et de type IV montrant la présence des micropores et mésopores [28,29].

Le tableau III.19 montre les propriétés texturales (surface BET, volume des pores et micropores, diamètre des pores) pour les matériaux 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B.

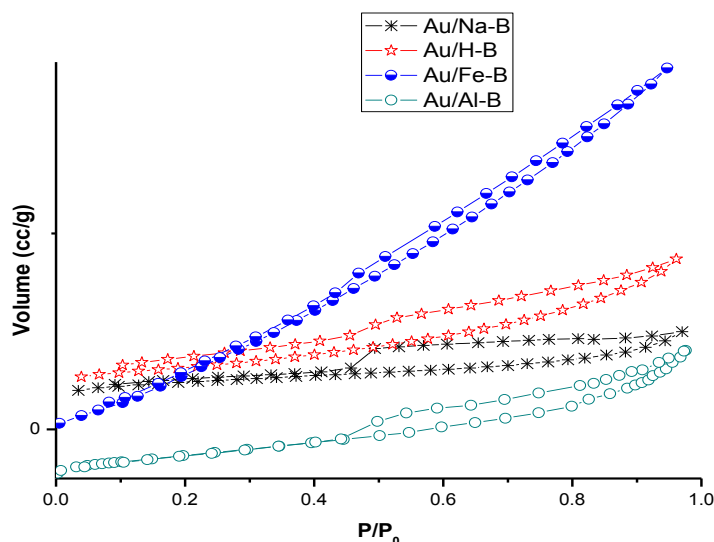


Figure III.19: Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour Au/Na-B, Au/Al-B, Au/Fe-B et Au/H-B.

Nous remarquons qu'après addition de Au, les surfaces BET, les volumes poreux et les diamètres des pores diminuent pour les catalyseurs 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B et 1% Au/H-B. Ceci peut être expliqué par le blocage des pores par des particules de Au [32]. On remarque aussi que l'ajout de Au augmente la surface BET pour le 1% Au/Fe-B. Nous pensons que cette augmentation serait liée à la libération des pores initialement occupées par le Fer en raison de sa lixiviation pendant l'ajout de Au. En effet, les polycations de Fer intercalée sont instables et se décomposent rapidement [50]. Il judicieux de rappeler que les analyses par SAA (tableau III.18) avaient montré une diminution de la teneur en fer lors de l'ajout de Au ce qui confirme notre hypothèse.

Tableau III.19 : Propriétés texturales de 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B préparés avec NaOH.

Matériaux	Au/Al-B	Au/Na-B	Au/H-B	Au/Fe-B
S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	71	45	82	311
$S_{\mu p}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	-	-	-	-
V_t ($cc \cdot g^{-1}$)	0,098	0,078	0,08	0,415
$V_{\mu p}$ ($cc \cdot g^{-1}$)	-	-	-	0.010
d_p (nm)	2,0	1,5	1,7	1,5

V.3. Analyse structurale

V.3.1. Diffraction des rayons-X

La figure III.20. présente les résultats de l'analyse par DRX pour les catalyseurs préparés par dépôt d'une teneur théorique de 1% de Au suite à l'ajustement du pH des supports à 6. Tous les diffractogrammes indiquent l'apparition d'un nouveau pic a $2\theta = 38,12^\circ$ comparativement aux diffractogrammes des Bentonites avant l'ajout de Au. Ce pic qui est caractéristique d'une réflexion des plans (111) pour les particules de Au confirme le dépôt de

Au. Notons aussi la présence de pics à $2\theta = 44,46^\circ$, $64,76^\circ$ et 78° correspondants respectivement aux réflexions (200), (220) et (311) (Fichier JCPDS No.04-0784) [31]. Ces pics confirment aussi la présence de particules de Au dans les catalyseurs.

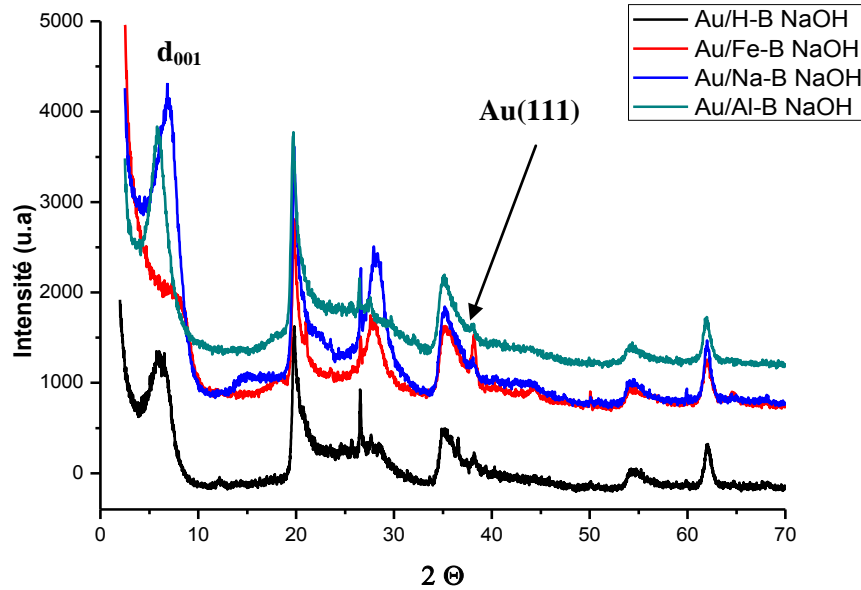


Figure III.20 : Diffractogrammes DRX de Au/Na-B, Au/Al- B, Au/Fe-B et Au/H-B.

Par ailleurs, nous avons appliqué la relation de :

- Bragg pour calculer la distance interfoliaire en utilisant la raie à $2\theta = 5,7^\circ d_{001}$
- Deby-Scherrer pour calculer la taille moyenne des particules de Au en utilisant la raie à $2\theta = 38,2^\circ$ (111). Les résultats de ces calculs sont reportés sur le tableau III.20.

Nous remarquons que l'espacement d_{001} passe de $12,33 \text{ \AA}$ dans le support seul Na-B à $12,51 \text{ \AA}$ dans le catalyseur 1% Au/Na-B après l'ajout de Au indiquant ainsi la possible de l'insertion de l'Or dans la matrice argileuse. Mais dans le cas de deux Bentonites à piliers, l'introduction de de Au ne modifie pas les espaces basaux, avec une légère diminution de l'intensité des raies de diffraction. Ces observations laissent penser que l'Or s'est déposé dans les pores et/ou à la surface des argiles à piliers.

Le changement dans l'intensité peut être dû à une faible modification des piliers dans les solides après le prétraitement de la Bentonite avec une solution de nitrate de sodium 1 N à pH 6, et la procédure de dépôt-précipitation ultérieure avec la solution d'acide chloraurique à 80°C [51]. Pour le catalyseur 1% Au/H-B la distance réticulaire d_{001} a diminué par rapport au support H-B et la taille moyenne des particules est presque similaire avec la d_{001} ce qui est peut être dû au piégeage des particules dans l'espace interfoliaire de la Bentonite.

Nous remarquons aussi que les tailles moyennes des particules de Au sont d'ordres nanométriques. Les valeurs de ces tailles moyennes diffèrent d'un catalyseur à un autre. En effet, ces tailles varient d'environ 5 nm pour les catalyseurs % Au/Na-B et 1% Au/Al-B à 14,8 nm pour le catalyseur 1% Au/H-B et 20,9 nm pour le catalyseur 1% Au/Fe-B.

Tableau III.20 : Propriétés structurales de 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B.

Matériaux	Au/Al-B	Au/Na-B	Au/H-B	Au/Fe-B
d_{001}	15,1	12,51	14,5	13,9
Taille moyenne d' Au	5,0	5,2	14,8	20,9
Dispersion d' Au	23,15	2,35	8,25	5,59

b. Calculée par l'équation de Scherrer, la dispersion d' Au D est calculé par $D = 6((V_m)/a_m*d)100$ et tous les particules d'Or sont considérés comme sphères en accord avec littératures [36] et [37], où, V_m est le volume atomique de l'Or $V_m = (M/\zeta N)$, M est la masse molaire de l'Or, ζ est la densité de l'Or, N est le nombre d'Avogadro; a_m est la surface atomique de l'Or sur la surface $a_m = 1/(1.15 * 9 * 10^{19})$ [38]; d est le diamètre de particule d'Or.

V.3.2. Microscopie électronique à balayage MEB

Les photographies obtenues à l'aide du MEB (figure III.21) montrent une image de la morphologie de la structure en feuillets de la Bentonite.

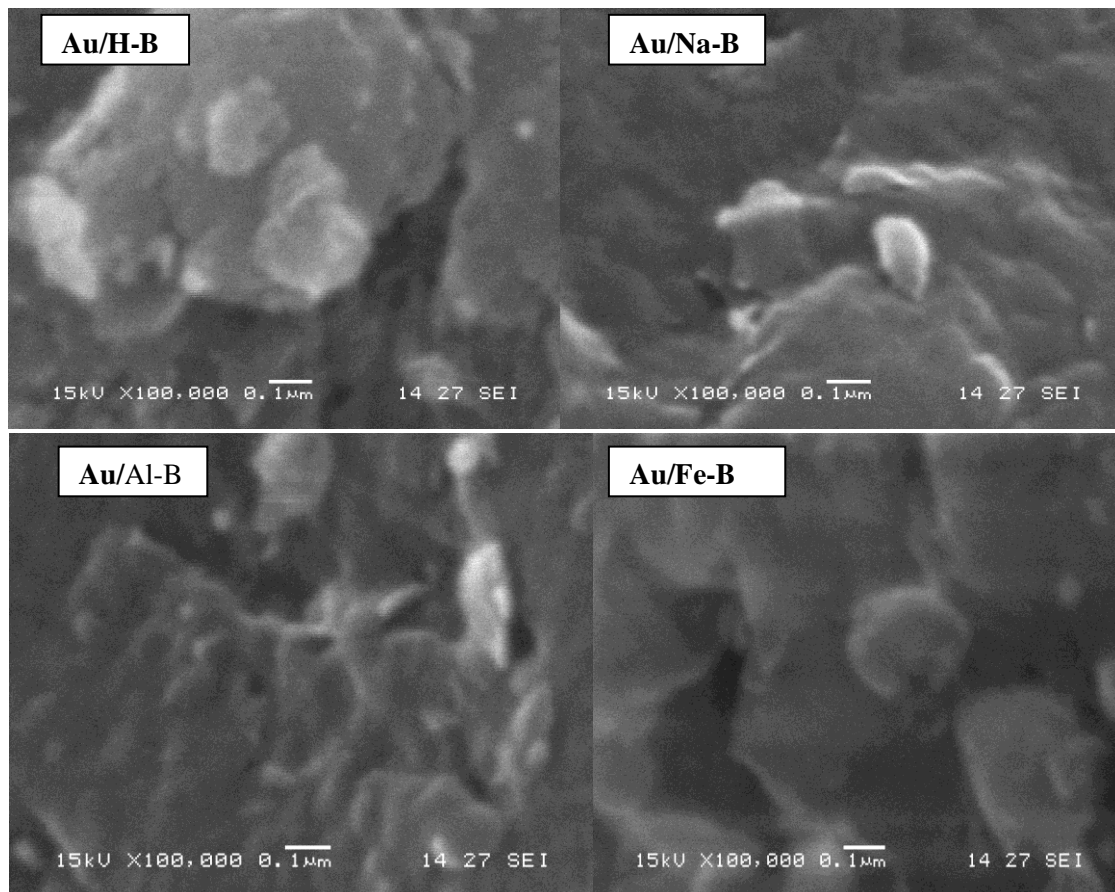


Figure III.21 : images du MEB pour 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B.

Les images montrent aussi la présence des pores avec des tailles hétérogènes. La comparaison entre les 4 images montre que les pores sont bien ordonnés pour le support Al-B par rapport aux autres supports [18].

V.3.3. Microscopie électronique à transmission (MET)

Des micrographies MET typiques de Au supporté sur Bentonites purifiée et pontée avec de l'Aluminium et au Fer sont illustrées sur la Figure III.22. Des différences importantes dans la taille et la distribution des particules de Au sont visibles pour les argiles modifiées et non modifiées. L'Or supporté sur un échantillon de Bentonite sodique (1% Au/Na-B) et pontée par Al (Al-B) présentent de mauvaises répartitions des particules métalliques avec des diamètres hétérogènes allant jusqu'à 100 nm. Cependant, les particules d'Or sont plus régulièrement réparties sur les Bentonites modifiées par le Fer. Les images montrent aussi que les morphologies des particules diffèrent d'un catalyseur à l'autre. On distingue certaines particules sphériques d'environ 10–50 nm dans le catalyseur 1% Au/Fe-B, par contre pour les deux autres catalyseurs 1% Au/Na-B et 1% Au/Al-B, nous observons seulement les grosses particules d'Or. Cependant, il semble qu'il existe des particules métalliques de très petites tailles indétectable par MET seulement ce qui pourrait justifier les faibles tailles moyennes de ces catalyseurs calculées à partir des résultats DRX.

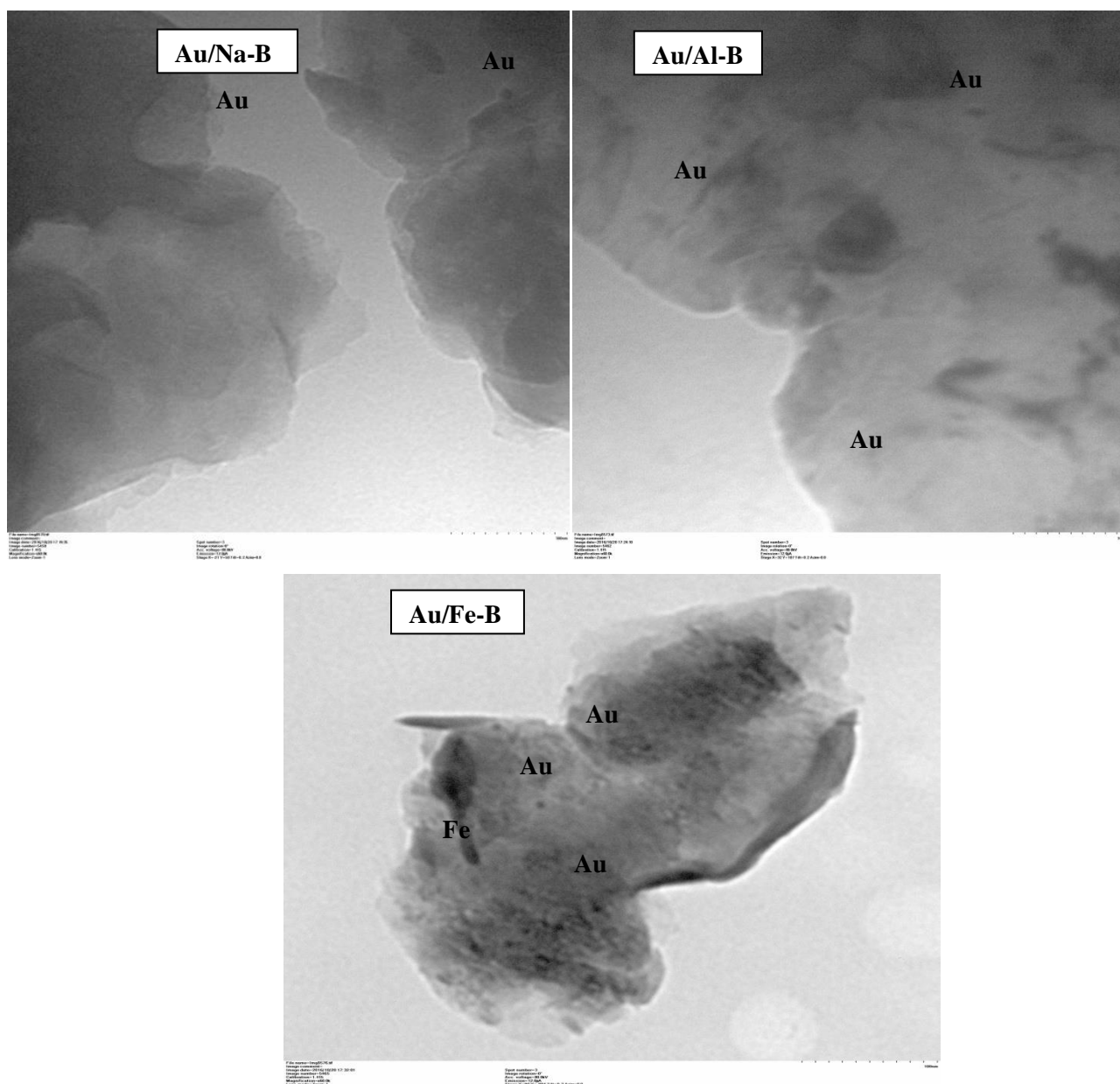


Figure III.22 : Images du MET pour 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B et 1% Au/Fe-B.

V.3. 4. Caractérisations spectroscopiques

➤ Caractérisation par FTIR

Les spectres FTIR des catalyseurs 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B (figure III.32.) montrent également des bandes d'absorption très similaires à celle observée pour les supports Na-B, Al-B, Fe-B et H-B. Cependant, de légers décalages sont observés dans les spectres des catalyseurs, c'est-à-dire que les bandes observées à 989 cm^{-1} pour Na-B, 1000 cm^{-1} pour Al-B, 1017 cm^{-1} pour Fe-B et 1009 cm^{-1} pour H-B sont déplacées vers les grands nombres d'ondes, 1001 , 1018 , 1027 et 1010 cm^{-1} pour les catalyseurs 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B, et 1% Au/H-B respectivement.

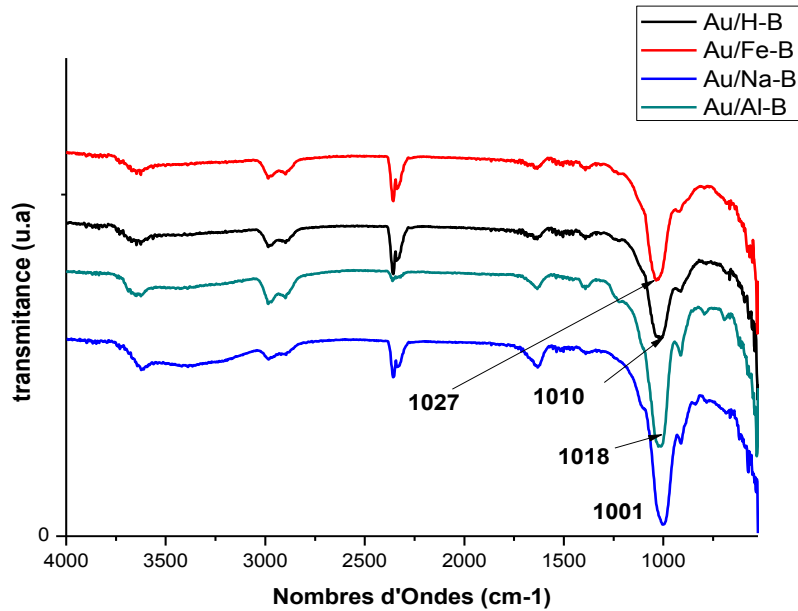


Figure III 23 : Spectre FTIR pour 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B

Ces petits changements dans les bandes IR suggèrent que les nanoparticules de Au n'ont qu'une faible interaction avec le support plutôt qu'une liaison chimique forte ou qu'ils sont positionnés physiquement à l'intérieur de la structure en feuillet du support [52].

➤ **Caractérisation par UV- Visible en réflexion diffuse (DR-UV-VIS)**

Les spectres DR UV-VIS des catalyseurs représentés sur la figure III.24. montrent clairement une bande de résonance plasmonique de surface (SPR) à 550 nm ce qui confirme le dépôt de nanoparticules de Au sur les différent support utilisés. Il convient de noter que la bande SPR de Au dépend de leur taille et de leur forme.

Les agrégats des nanoparticules de Au devraient donner une large bande d'absorption à environ 700 nm [55]. Comme les spectres optiques obtenus pour les nanoparticules ne montrent pas cette bande d'absorption, il est considéré que les nanoparticules ne sont pas agrégées.

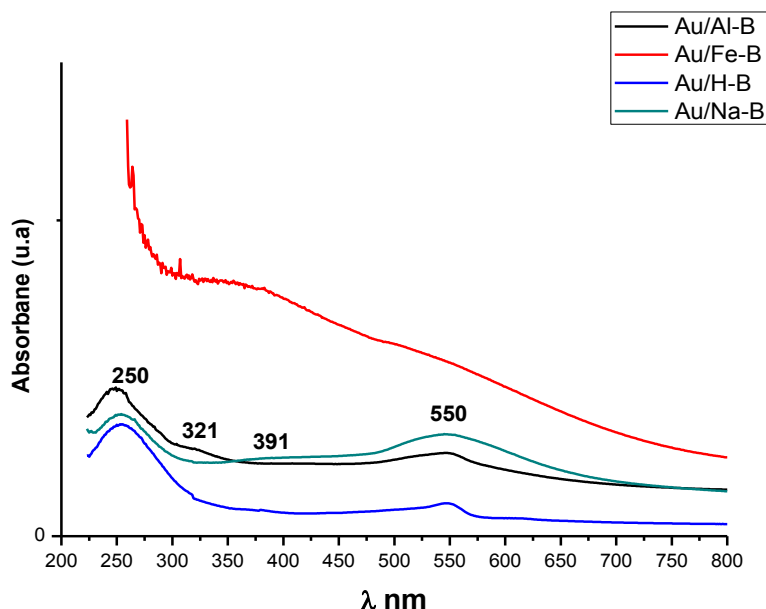


Figure III.24 : Spectres DR UV-VIS pour 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B

Notons aussi la présence de petits épaulements autour de 390 et 325 nm pour les spectres DR UV-VIS de 1% Au/Na-B et 1% Au/Al-B respectivement. Ces bandes indiquent la présence d'espèce $(Au)_n^{\delta+}$ comme cela a été rapporté dans la littérature [56]. Dans le spectre 1% Au/Fe-B, on observe seulement les bandes correspondent à la structure du support, avec une baisse de 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^+ , $Au_n^{\delta+}$, et Au^0 et ces bandes peuvent être masqués par les bandes concernant le support (Fe-B) [57].

V.4. Analyse de l'acidité par adsorption de la pyridine

Les surfaces des bandes correspondant aux sites acides de Brönsted (1545 cm^{-1}) et aux sites de Lewis (1450 cm^{-1}) sont mesurées par intégration. Les quantités (Q) de sites acides, exprimées en μmole par gramme d'argile, peuvent être calculées à l'aide de la relation suivante [58]:

$$Q = \frac{A.S}{\epsilon.m} \times 1000$$

Avec A : aire intégrée de bande IR en unité d'absorbance (cm^{-1})
 S : surface de la pastille (cm^2)
 ϵ : coefficient d'extinction molaire ($\text{cm}/\mu\text{mol}$)
 m : masse de la pastille (mg)

Le nombre total de sites de Brönsted et de Lewis est déterminé à l'aide des raies caractéristiques de l'interaction entre la pyridine et le solide sur les spectres d'absorbance et

en utilisant les coefficients d'extinction de 1,13(ou 1,67 [59]) $\text{cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ (sites acides de Brønsted) et de 1,28 (ou 2,22 [59]) $\text{cm}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$ (sites acides de Lewis).

Les bandes d'absorption infrarouge dans les régions 1400-1700 cm^{-1} pour la pyridine adsorbée sur silice-alumine et aluminosilicates ont été utilisées pour étudier leur acidité depuis 1960 [59-61], Cependant, la nature des sites acides sur la Montmorillonite n'apas encore été complètement élucidée. On sait que les spectres de la Montmorillonite avant adsorption de pyridine contiennent dans cette région une seule bande vers 1630 cm^{-1} en raison des vibrations OH en flexion des molécules d'eau. L'analyse des bandes dans les spectres FTIR après l'adsorption de pyridine sur la montmorillonite montre qu'il existe quatre types de sites d'adsorption Figure III.25.

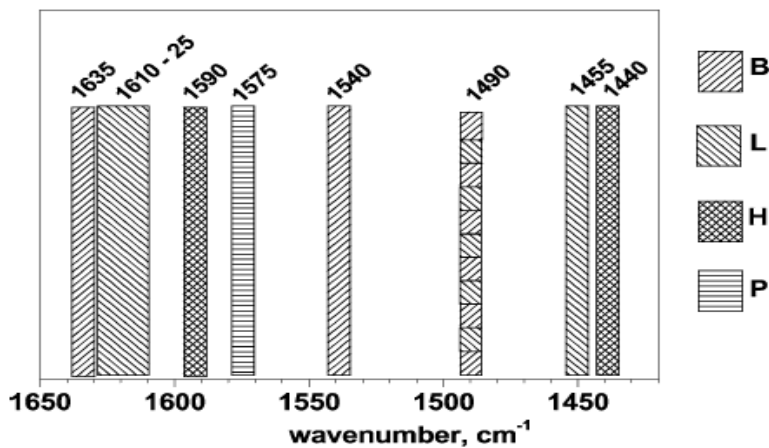


Figure III.25 : Bandes dans le spectre FTIR des matériaux acides contenant de la pyridine adsorbée dans la région de 1420–1650 cm^{-1} . Pyridine adsorbée sur les sites B : Brønsted; L : sites de Lewis; H : lié à l'hydrogène, et P : pyridine physisorbée [62].

Les sites de Brønsted (B) présentent plusieurs groupes de vibration vers 1490, 1540 cm^{-1} ,[63,64]. La bande à 1540 cm^{-1} est typique de ce site, l'espèce correspondante est l'ion pyridinium (PyH^+). La pyridine coordonnée aux sites de Lewis absorbe vers 1455, 1490 et 1610-1625 cm^{-1} , la bande de 1455 cm^{-1} est typique de ces sites [65]. Le troisième type de site, correspondant à la pyridine (H) liée à l'hydrogène sur l'argile solide [58,66] à des vibrations près de 1440 et 1590 cm^{-1} . Ces groupes sont probablement en raison d'une forte interaction entre le cation et la molécule de pyridine, par attraction du cation dans le champ électrostatique [67]. Liengme et Hall [68] ont suggéré un autre type de site de Lewis et ont attribué la bande de 1445 cm^{-1} à la vibration (squelettique) d'étirement de cycle de la pyridine de façon coordonnée lié aux cations Na^+ résiduels sur des unités des hydroxylées pour les Zéolithes de type Y. Enfin, la vibration proche de 1575 cm^{-1} est attribuée à une adsorption très faible correspondant soit à l'adsorption physique simple non spécifique (P sur la Figure

III.25) ou à une coordination spécifique extrêmement faible de la pyridine de force similaire aux interactions des molécules de pyridine dans la phase liquide [59,66].

Les spectres DRIFT de la pyridine adsorbé sur les catalyseurs 1% Au/Al-B, 1% Au/Na-B et 1% Au/H-B sont illustrés dans la Figure III.26. Les bandes dues à la pyridine adsorbée sur le site de Lewis typique présentent vers 1444-1454 cm^{-1} [69]. La bande caractéristique des sites de Brønsted est observée vers 1545 cm^{-1} . La bande vers 1490 cm^{-1} pourrait être attribuée à la sorption de pyridine sur les deux sites Brønsted et/ou des sites de Lewis tandis que la bande proche de 1590 cm^{-1} était affectée à la pyridine à liaison hydrogène. Ces deux groupes sont plutôt larges, suggérant une gamme relativement large de forces de ces sites acides.

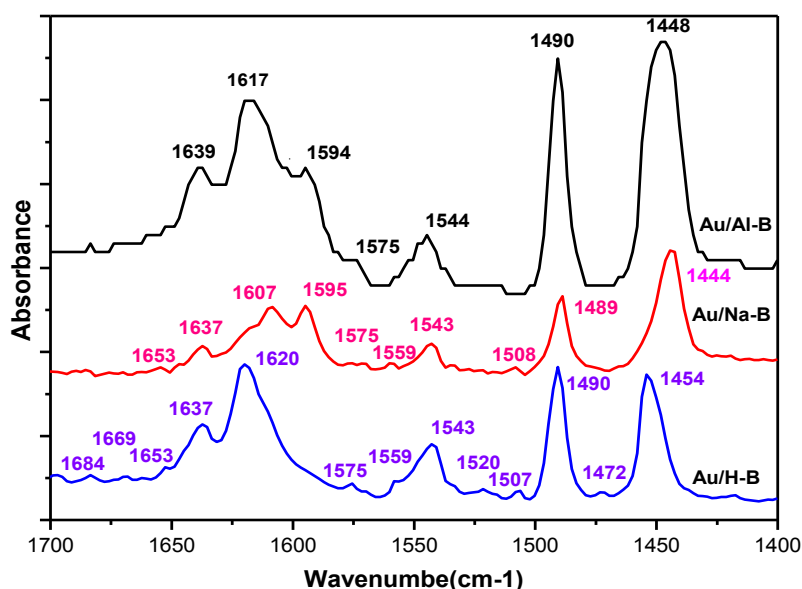


Figure III.26 : Spectres DRIFT de la pyridine adsorbée sur les catalyseurs 1% Au/Al-B, 1% Au/Na-B et 1% Au/H-B

Les intensités de ces bandes sont importantes dans le spectre de 1% Au/Al-B par rapport au 1% Au/H-B et 1% Au/Na-B (Figure III.26) ce qui indique que le 1% Au/Al-B est un catalyseur a un caractère acide plus prononcé que les deux autres catalyseurs 1% Au/Na-B et 1% Au/H-B (Tableau III.21). Les groupes vers 1575, 1612-1622 et 1636 cm^{-1} représentent la pyridine physi-sorbée, la pyridine adsorbée sur le site de Lewis et le site de Brønsted respectivement [70-78]. La petite bande près de 1640 cm^{-1} inclut la vibration de l'eau et l'interaction de la pyridine avec les sites de Lewis [71]. La bande à 1607 cm^{-1} indique la présence de pyridine directement coordonnés à l'ion Aluminium [79].

Tableau III.21 : Quantification des sites acides de Brönsted (B) et Lewis (L) en ($\mu\text{mol/g}$)

Catalyseur	$\epsilon=1.28$ Lewis	$\epsilon=1.13$ Bronsted	$\epsilon=2.22$ Lewis	$\epsilon=1.67$ Bronsted
1% Au/Na-B	63.177	9.094	36.584	6.134
1% Au/H-B	99.717	53.884	57.744	36.347
1% Au/Al-B	185.024	35.580	107.144	24,000

La bande vers 1444 cm^{-1} dans le spectre 1% Au/Na-B est attribuée à la pyridine adsorbée sur le site de Lewis générés par des ions de fer (III) interlamellaires, qui sont plus faibles que ceux correspondant à la charpente tétraédrique en aluminium [80], cette bande est décalée de 4 cm^{-1} dans le spectre de 1% Au/Al-B (1448 cm^{-1}) ce qui indique que la pyridine s'adsorbe sur les deux site de Lewis générés par l'Aluminium ponté dans l'argile et le fer (III) substitué dans la structure de l'argile.

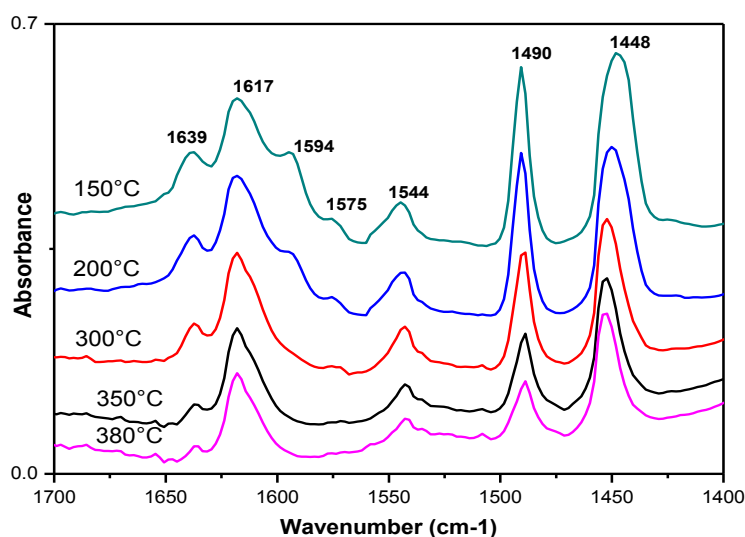


Figure III.27 : Spectres DRIFT de pyridine adsorbée sur le catalyseur 1% Au/Al-B désorbé entre à 150, 200, 300, 350 et 380°C.

Dans le spectre de 1% Au/H-B cette bande est observée vers 1454 cm^{-1} ce qui indique que l'adsorption de la pyridine se fait sur le site de Lewis généré par les atomes d'aluminium tricoordonnés avec une orbite sans électrons constituant des centres d'acides de Lewis [58].

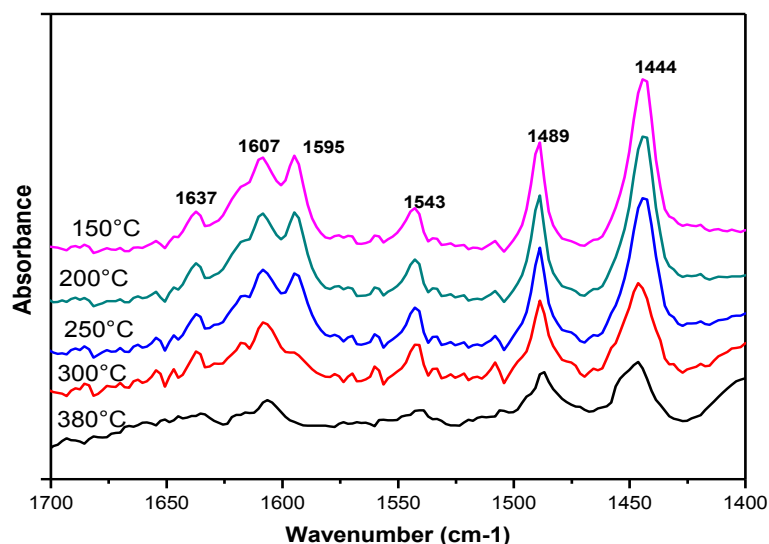


Figure III.28 : Spectres DRIFT de la pyridine adsorbée sur le catalyseur 1% Au/Na-B désorbé à 150, 200, 250, 300 et 380°C

L'échantillon 1% Au/H-B présente un spectre légèrement différent, montrant l'absence de la bande proche de 1590 cm⁻¹ attribuée à la pyridine à liaison hydrogène. Les espèces adsorbées correspondantes à cette bande sont complètement désorbé à 300°C dans les spectres de 1% Au/Al-B et 1% Au/Na-B.

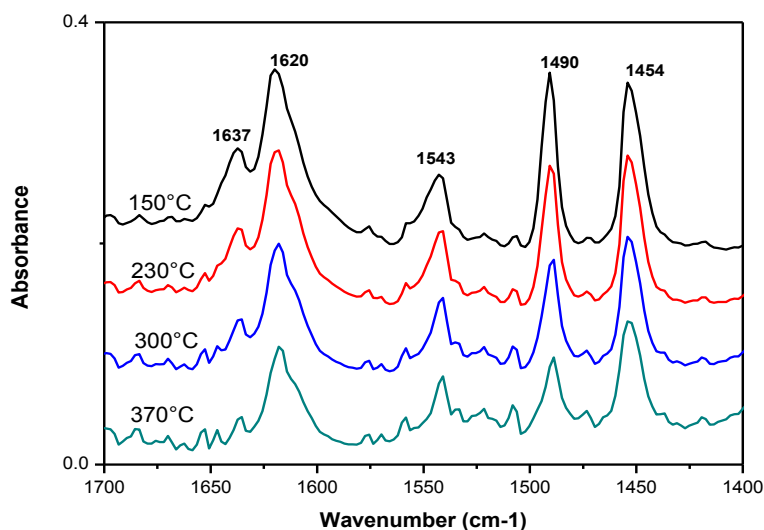


Figure III.29 : Spectres DRIFT de la pyridine adsorbée sur le catalyseur 1% Au/H-B désorbé à 150, 230, 300 et 370°C

Chapitre III : Résultats des caractérisations

Par contre les autres bandes attribuées aux sites de Lewis et Bronsted sont présentes même à 380°C avec diminution de la quantité des deux sites avec la température (Tableau III.22) ce qui explique la forte acidité de ces sites [66].

Tableau III.22 : Effet de la température de désorption de la pyridine sur la quantité des sites acides de Brønsted (B) et Lewis (L) en ($\mu\text{mol/g}$)

Catalyseur	T°C	Lewis	$\epsilon=1.13$	$\epsilon=2.22$	$\epsilon=1.67$
			Bronsted	Lewis	Bronsted
1% Au/Na-B	150	63.177	9.094	36.585	6.136
	200	61.981	8.695	35.892	5.867
	250	58.607	9.373	33.938	6.323
	300	42.399	8.536	24.552	5.757
	380	25.981	2.832	15.045	1.910
1% Au/H-B	150	99.717	53.885	57.744	36.347
	200	86.758	50.062	50.240	33.768
	300	75.160	38.226	43.524	25.785
	380	63.821	13.158	36.958	8.876
1% Au/Al-B	150	185.024	35.580	107.144	24.000
	200	145.641	33.553	84.338	22.632
	300	74.571	23.044	43.183	15.544
	350	72.019	6.578	41.705	4.437
	380	71.070	4.675	41.155	3.153

Conclusion

Les résultats des caractérisations montrent que :

- la calcination sous air augmente la taille moyenne des particules de Au ;
- L'utilisation de l'urée comme agent précipitant augmente la teneur en Or déposé.
- La quantité de l'Or déposée augmente avec la diminution du pH, par contre la taille des particules d'Or augmente si le pH diminue ;
- Le taux de Au déposé sur tous les supports est presque similaire et varie entre 34% et 38% sauf dans le cas du catalyseur 1% Au/H-B où le taux de Au déposé est de 22% ;
- La surface spécifique et le volume poreux pour tous les matériaux diminuent après l'ajout de l'Or ce qui indique la déposition des particules d'Or dans les pores et sur la surface. Néanmoins dans le cas du catalyseur 1% Au/Fe-B la surface a presque doublé en raison de la lixiviation du Fer pendant l'ajout de l'Or ;
- Les tailles moyennes des particules d'Or ne sont pas les mêmes pour les quatre catalyseurs. Ainsi les catalyseurs 1% Au/Na-B et 1% Au/Al-B présentent presque la même taille (≈ 5 nm) par contre le 1% Au/H-B et 1% Au/Fe-B ont des tailles de 14 et 20 nm respectivement ;
- L'analyse DR UV-VIS a montré que les particules de Au se présentent sous différents degrés d'oxydation. Ainsi, les catalyseurs 1% Au/Na-B et 1% Au/Al-B ont des degrés d'oxydation

Chapitre III : Résultats des caractérisations

Au^+ , $\text{Au}_n^{\delta+}$ et Au° , alors que les catalyseurs 1% Au/H-B et 1% Au/Fe-B présente seulement le degré Au° .

- En fin l'analyse de l'acidité a montré que le catalyseur 1% Au/Al-B a un caractère acide plus prononcé que les deux autres catalyseurs.

Référence de chapitre III

- [1] B. Makhoukhi, thèse doctorat, université de Tlemcen, (2008).
- [2] S. Bendou, M. Amrani, *J. Min. Mat. Char. Engg.*, 2 (2014) 404.
- [3] C. A. Jouenne "Traité de céramiques et matériaux minéraux" Editions Septima, Paris (1990).
- [4] J. L. Venaruzzo, C. Volzone , M.L. Rueda , J. Ortiga,*Micr.Meso. Mat.*, 56 (2002) 73.
- [5] C. Volzone, E. Pereira, J.M. Porto Lopez, *Latin. Am. Ing. Quím. Quím. Apl.*, 16 (1986) 205.
- [6] C. Volzone, E. Pereira, *Latin Am. Appl. Res.*, 22 (1992) 49.
- [7] I. Novak, B. Cicel, *Clays. Clay Miner.*, 26 (1978) 341.
- [8] J. Sei, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, H. Quiquampoix, S. Straunton, *Clays. Clay minerals.*, 50 (2002) 212.
- [9] N. S. Soro, P. Blanchart, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J. M. Jumas, J. P. Bonnet. *J.American Ceramic Society.*, 86(2003)129.
- [10] K.L. Konan, Thèse de doctorat de l'université de Limoges (France) (2006).
- [11] Y. Millogo , thèse de doctorat de l'université de Ouagadougou (Burkina Faso)(2008).
- [12] N. Belaidi, these de doctorat, université de Tlemcen, (2015).
- [13] M. Onal, Y. Sarikaya, T. Alemdaroglu,*Turk. J. Chem.*, 26 (2002) 409.
- [14] C. Breen, J. Madejova´ and P. Komadel, *Appl. Clay Sci.*, 10 (1995) 219.
- [15] J. Madejova´ , J. Bujda´k, M. Janek and P. Komadel, *Spectrochim. Acta. Part A.*, 54 (1998)1397.
- [16] C. Belver, M.A. Banares-Muñoz, M.A. Vicente, *Appl. Catal. B-Environ.*, 50 (2004) 101.
- [17] J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J.-M. Tatibouët, R. Molina, S. Moreno, *Water Res.*, 39 (2005) 3891.
- [18] L. M. Martí´nez, M. I. Domí´nguez, N. Sanabria, W.Y. Herná´ndez, S. Moreno, R. Molina, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, *Appl. Catal A: General.*, 364 (2009) 166.
- [19] S. Brunauer, L.S. Demming, W.S. Demming, E.J. Teller, *Am. Chem. Soc.*, 62 (1940) 1723.
- [20] P. Yuan, H. He, F. Bergaya, D. Wu, Q. Zhou, J. Zhu, *Micro.Meso. Mater.*, 88 (2006) 8
- [21] S.J. Gregg, K.S.W. Sing "Adsorption, Surface Area and Porosity" second ed., Academic Press, New York, 1982pp. 327-329.
- [22] Y. Zhang Y. Yang, Y. Zhang, T. Zhang, M. Ye, *Appl. Catal., B: Env.*, 127 (2012) 182.
- [23] T. J. Pinnavaia, M. S. Tzou, S. D. Landau, R.H. Raythatha, *J. Mol. Catal.*, 27 (1984) 195.
- [24] J. Y. Bottero, A. Manceau, F. Villieras, D. Tchoubar, *Langmuir.*, 10 (1994) 316.
- [25] S. T. Leite, F. H. do Nascimento, *J. C. Masini, Heliyon.*, 6 (2020) 3868.
- [26] P. J. Wallis, W.P. Gates, A. F. Patti, J. L. Scott, E. Teoha, *Green Chem.*, 9(2007) 980.
- [27] W. P. Gates, P. Komadel, J. Madejova, J. Bujdak, J. W. Stucki, R. J. Kirkpatrick, *Appl. Clay Sci.*, 16 (2000) 257.
- [28] K. S. W. Sing, *Pure App. Chem.*, 57 (1985) 603.
- [29] M. Iwasaki, K. Yamazaki, K. Banno, H. Shinjoh, *J. Catal.*, 260 (2008) 205.
- [30] J. Lynch « Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels: manuel pratique de caractérisation » Editions TECHNIP, Amazon France, (2001).
- [31] X. Ren, Y. Song, A. Liu, J. Zhang, P. Yang, J. Zhang, M. An, *RSC Advances.*, 80 (2015) 64997.
- [32] J. Arfaoui, L. K. Boudali, A. Ghorbel, *Catal. Comm.*, 7 (2006) 86.
- [33] A. C. Gluhoi, N. Bogdanchikova, B. E. Nieuwenhuys, *J. Catal.*, 232 (2005) 96.
- [34] V. Belova, H. Mohwald, G. Dmitry, *phys.chem.*, 113(2009)6751.
- [35] https://scenari5.mines-albi.fr/STP/fr/co/uc_IsothermeAdsorption.html

- [36] B. Li, P. He, G. Yi, H. Lin and Y. Yuan, *Catal. Lett.*, **133**, 33 (2009).
- [37] N. Mahata, V. Vishwanathan, *J. Catal.*, 196 (2000) 262.
- [38] Anderson JR (1975) "Structure of metallic catalysts". Academic Press, New York, p 296
- [39] P. Blanc Thermodynamique : Sélection de propriétés thermodynamiques pour les principales espèces aqueuses et minérales porteuses de fer, rapport final. Rappor BRGM 56587-FR., (2008) 70P., 12 figures, 8 tableaux, 2 annexes.
- [40] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92 (1996) 1401.
- [41] S. L. Teich-McGoldrick, J. A. Greathouse, C. F. Jove-Colon, R. T. Cgan, *J. Phys. Chem. C.*, 119 (2015) 20880.
- [42] R. Issadi, thèse de doctorat, Alger, (2001).
- [43] J. Madejova, *Vib. Spectrosc.*, 31 (2003) 1.
- [44] V. C. Farmer "In The Infrared Spectra of Minerals" ed. V. C. Farmer, Mineralogical Society, London, 1974, pp. 331–363.
- [45] W. P. Gates, P. Komadel, J. Madejova, J. Bujdak, J. W. Stucki, R. J. Kirkpatrick, *Appl. Clay Sci.*, 16 (2000) 257.
- [46] Q. Q. Chen, P. X. Wu, Y. Y. Li, N. W. Zhu, Z. Dang, *J. Hazard. Mater.*, 168 (2009) 901.
- [47] M. Schwidder, M. S. Kumar, K. Klementiev, M. M. Pohl, A. Brückner, W. Grünert, *J. Catal.*, 231 (2005) 314.
- [48] M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, U. Bentrup, A. Brückner, *J. Catal.*, 239 (2006) 173.
- [49] S. Caudo, G. Centi, C. Genovese, S. Perathoner, *appl. catal B: Envi.*, 70 (2007) 437.
- [50] S. M. Bradley, R. A. Kydd, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 15 (1993) 2407.
- [51] J. Carriazo, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, *Appl. Catal. A.*, 317 (2007) 120.
- [52] P. K. Rastogi, D. K. Yadav, S. Pandey, V. Ganesan, P. K. Sonkar, R. Gupta, *J. Chem. Sci.*, 128 (2016) 349.
- [53] C. R. Raj, T. Okajima, T. Ohsaka *J. Electroanal. Chem.*, 543 (2003) 127.
- [54] Z. L. Wu, S. H. Zhou, H. G. Zhu, S. Dai, S. H. Overbury, *Chem. Commun.*, 28 (2008) 3308.
- [55] K. C. Grabar, R. G. Freeman, M. B. Hommer, M. J. Nathan, *Anal. Chem.*, 67 (1995) 735.
- [56] J. L. Margitfalvi, A. Fasi, M. Hegedus, F. Lonyi, S. Gobolos, N. Bogdanchikova, *Catal. Today.*, 72 (2002) 157.
- [57] C. Li, Y. Shen, R. Hu, P. Li, J. Zhang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*, 17 (2007) 1107.
- [58] V. Guismet, P. Ayrault, J. Datka, *Polish Journal of Chemistry.*, 71 (1997) 1455.
- [59] C. A. Emeis, *J. Catal.*, 141 (1993) 347.
- [60] E. P. Parry, *J. Catal.*, 2 (1963) 371.
- [61] J. W. Ward, *J. Coll. Interface Sci.*, 28 (1968) 269.
- [62] H. Hatori, T. Shiba, *J. Catal.*, 12 (1968) 111.
- [63] L. Jankovic, P. Komadel, *J. Catal.*, 218 (2003) 227.
- [64] D. R. Brown, C. N. Rhodes, *Catal. Lett.*, 45 (1997) 35.
- [65] C. Breen, A. T. Deane, J. J. Flynn, *Clay Miner.*, 22 (1987) 169.
- [66] F. Kooli, W. Jones, *Clay Miner.*, 32 (1997) 633.
- [67] C. Breen, *Clay Miner.*, 26 (1991) 487.
- [68] J. W. Ward, *J. Catal.*, 10 (1968) 34.
- [69] B. V. Liengme, W. K. Hall, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 3229.
- [70] M. Akcay, *App. Catal. A: General.*, 294 (2005) 156.
- [71] E. P. Pary, *J. Catal.*, 2 (1963) 371.

- [72] M. Akcay, M. Yurdakoc, Y. Tonbul, K. Yurdakoc, D. Honicke, *Spectrosc. Lett.*, 31 (8) (1998) 1719.
- [73] M. Akcay, *J. Mol. Struct.*, 694 (2004) 21.
- [74] A. Satsuma, Y. Kamiya, Y. Westi, T. Hattori, *App. Catal. A-Gen.*, 253 (2000) 194.
- [75] O. M. Bush, W. Brijoux, S. Thomson, F. Schu't, *J. Catal.*, 222 (2004) 174.
- [76] J. F. Arenas, I. L. Tocon, J. C. Otero, J. I. Marcos, *J. Mol. Struct.*, 476 (1999) 139.
- [77] M. I. Zaki, M. A. Hasan, F. A. Al-Sagheer, L. Pasuputely, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, 190 (2001) 261.
- [78] T. J. Dines, L. D. MacGregor, C. H. Rochester, *J. Colloid Interf. Sci.*, 245 (2002) 221.
- [79] Y. Bu'yu'kmurat, S. Akyu'z, *J. Mol. Struct.*, 533 (2003) 651.
- [80] V. C. Farmer, M. M. Mortland, *J. Chem. Soc.*, (1966) 344.

Chapitre IV :

Evaluation des performances de catalyseurs

Introduction

L'oxydation catalytique du cyclohexène en phase liquide est une réaction importante. Elle est utilisée pour produire des intermédiaires indispensables pour la production des composés en chimie fine ainsi qu'en industrie chimique [1-3].

Parmi ces produits, l'acide adipique (AA) qui est un produit très pertinent, produit à grande échelle (plus de 3,5 millions de tonnes métriques/an et en croissance d'environ 5 %/an) [4,5] dans le monde, car il constitue un élément constitutif de plusieurs processus industriels. Il est principalement utilisé pour la synthèse du polyamide Nylon-6,6. Par conséquent, la demande croissante de plastiques techniques nécessite une production accrue d'AA.

Actuellement, l'acide adipique est principalement obtenu par un procédé en deux étapes très nocives pour l'environnement [4,6] impliquant l'oxydation catalytique du cyclohexane en un mélange de cyclohexanol et de cyclohexanone suivi de son oxydation par l'acide nitrique. Ainsi, la production d'AA est la plus importante source d'émissions industrielles de gaz à effet de serre N_2O (300 kg de N_2O par tonne d'acide adipique produit) [5], ce qui correspond à 8 % des émissions anthropiques mondiales de N_2O .

De plus, l'oxydation du cyclohexane est un procédé industriel à faible rendement, avec des conversions généralement inférieures à 10 % pour assurer une sélectivité de 80 % pour le mélange cyclohexanol/cyclohexanone [4,7].

Dans le but de développer un procédé chimique respectueux de l'environnement et les 12 principes de la chimie verte, dans notre travail, nous présentons un procédé d'oxydation alternatif sans oxyde d'azote et sans solvant ajouté (Schéma IV.1), utilisant du cyclohexène (au lieu du cyclohexane) comme substrat, le H_2O_2 aqueux environnementalement acceptable comme oxydant et employant un catalyseur hétérogène à base de nanoparticules d'Or supportés sur Bentonite ou Bentonite modifiées qui sont des matériaux provenant de source naturelle.

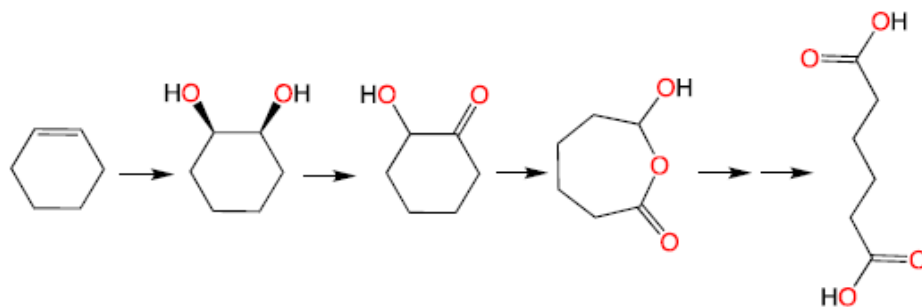


Schéma IV.1 : Schéma général pour l'oxydation du cyclohexène en acide adipique

Cette partie de notre travail divisé en trois grandes parties :

1. Une étude préliminaire pour optimiser la méthode de séparation et les conditions de la réaction ;
2. Une étude de l'influence du mode de préparation du catalyseur sur ses performances ;
3. Etude de l'influence de la modification du support sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs avant et après l'ajout de la phase active (l'ajout de l'Or).

I. Etudes préliminaires :

I.1. Optimisation de la méthode de séparation

Dans un premier temps, nous nous sommes référés aux travaux cités dans la littérature [8] pour choisir les conditions de la réaction d'oxydation de cyclohexène par H_2O_2 sans solvant ajouté. Néanmoins après quelques expériences nous avons constaté que l'analyse de la phase organique seule en fin de réaction ne permettait pas d'avoir un bilan matière total. Nous nous sommes donc intéressés à mettre au point des conditions d'analyse permettant d'avoir une maîtrise totale de toutes les étapes avant de se lancer sur les études liées aux conditions de la réaction (température, masse du catalyseur et le rapport molaire du réactifs (H_2O_2 /Cyclohexène) et des catalyseurs (Influence de la nature du support, pH de prétraitement du support, méthode de préparation et la nature du traitement thermique du catalyseur).

Après plusieurs essais, nous avons trouvé que le problème au niveau du bilan provient essentiellement du fait qu'une quantité des produits passe dans la phase aqueuse et que l'analyse se faisait seulement pour la phase organique. À partir de ces données nous avons essayé de trouver une méthode pour analyser la phase aqueuse en parallèle avec la phase organique. Ainsi, nous nous sommes intéressés aux méthodes permettant de récupérer tout l'acide adipique présent dans la phase aqueuse et organique en s'appuyant dans un premier temps sur les travaux de L. Meng et coll. [8]. La méthode consiste à acidifier la phase aqueuse à la fin de la réaction, puis faire abaisser la température afin de cristalliser l'acide adipique.

Malheureusement, cette méthode s'est avérée inefficace pour récupérer tout l'acide adipique présent dans la phase aqueuse. Nous avons par la suite orienté nos travaux dans le sens de mettre au point une méthode permettant une analyse complète de tous les produits de la réaction dans les deux phases aqueuse et organique. Ainsi après plusieurs tests préliminaires, nous avons abouti à la méthode d'analyse suivante :

1. A la fin de la réaction, la suspension est centrifugée pour séparer le catalyseur. Les volumes de deux phases (aqueuse et organique) sont mesurés avec précision.
2. Les composés présents dans la phase organique (produits de la réaction et réactifs non consommés) sont identifiés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Chapitre IV : Evaluation des performances de catalyseurs

3. La solution aqueuse est filtrée puis divisée en deux parties :
4. La première partie de la phase aqueuse est titrée avec KMnO_4 pour déterminer la quantité d' H_2O_2 restante.
5. La seconde partie est chauffée afin d'éliminer toute l'eau résiduelle.
6. Le résidu organique est alors pesé et dissous dans l'acétate d'éthyle, pour obtenir des cristaux d'acide adipique qui sont ensuite lavés plusieurs fois avec de l'acétate d'éthyle et séchés puis pesés.
7. La phase liquide provenant de la phase organique après cristallisation de l'acide adipique est chauffée sous vide pour éliminer l'acétate d'éthyle et récupérer le 1,2-cyclohexanediol qui est par la suite purifié par recristallisation dans l'acétone [9].
8. L'acétone est ajoutée au mélange après évaporation et concentration de l'acétate d'éthyle (rapport acétone/résidu organique 2,5/1 volume), puis chauffé jusqu'à dissolution complète, et enfin refroidi sous agitation modérée pour favoriser la recristallisation.
9. Le solide est séparé, lavé deux fois avec de l'acétone froide, séché et ensuite pesé.

Comme nous avons vu, certains produits sont identifiés par la chromatographie en phase gazeuse (phase organique), mais l'acide adipique est identifié par la combinaison de test de point de fusion de méthode standard nationale (ZB/TG 17003-86) qui est dans l'aplage de point de fusion (pour le AA 150°C à 152°C) et l'analyse par FT-IR. Ces résultats sont similaires aux résultats obtenus avec l'échantillon standard.

La figure IV.1. illustre le spectre FT-IR du produit de réaction pour vérifier davantage les informations susmentionnées.

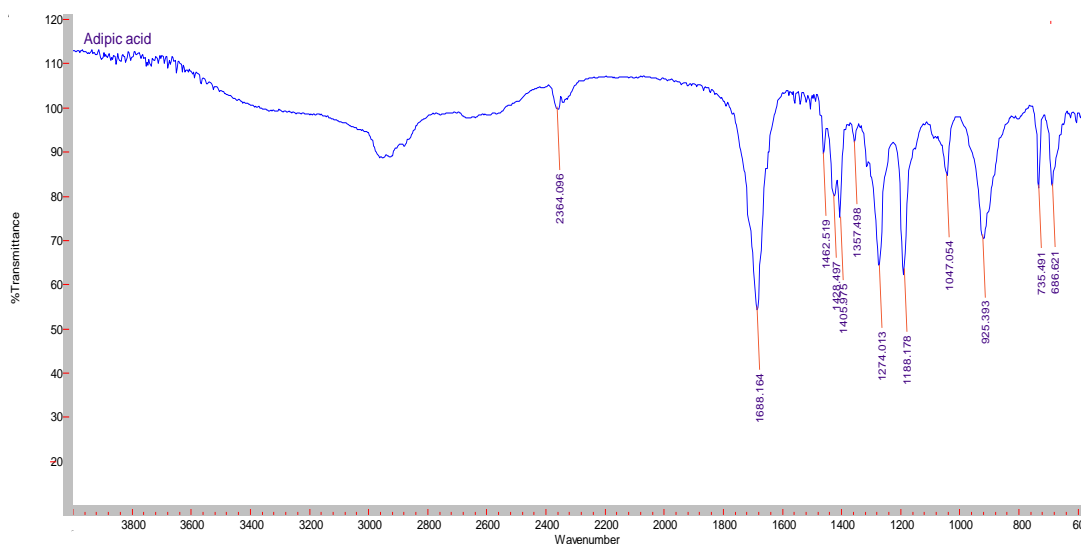


Figure IV.1: spectre FTIR standard de l'acide adipique (AA).

Les bandes d'absorption caractéristiques entre 2667 cm^{-1} et 2954 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de $-\text{CH}_2-\text{COOH}$, et la bande à 1705 cm^{-1} est attribuée à l'absorption des vibrations

d'étirement du carbonyle C=O, qui démontre l'existence de -COOH. Les bandes correspondantes pour C-O dans AA pourraient également être détectées aux positions respectives de 1278 et 1423 cm^{-1} . De plus, la région de 514 cm^{-1} à 744 cm^{-1} , ainsi que le pic à $\sim 1193 \text{ cm}^{-1}$, sont attribués aux bandes d'absorption de -C-H [10,11,12].

I.2. Optimisation des conditions opératoires de la réaction

Une fois que les conditions d'analyse des produits de la réaction et de purification de l'acide adipique ont été mis au point, nous avons réalisé des études liées à l'optimisation des conditions opératoires (masse du catalyseur, température de la réaction, rapport H_2O_2 /cyclohexène) permettant d'obtenir les meilleures activités des catalyseurs et rendements en acide adipique pour la réaction d'oxydation du cyclohexène avec du H_2O_2 en absence d'un solvant ajouté (schéma IV.2).

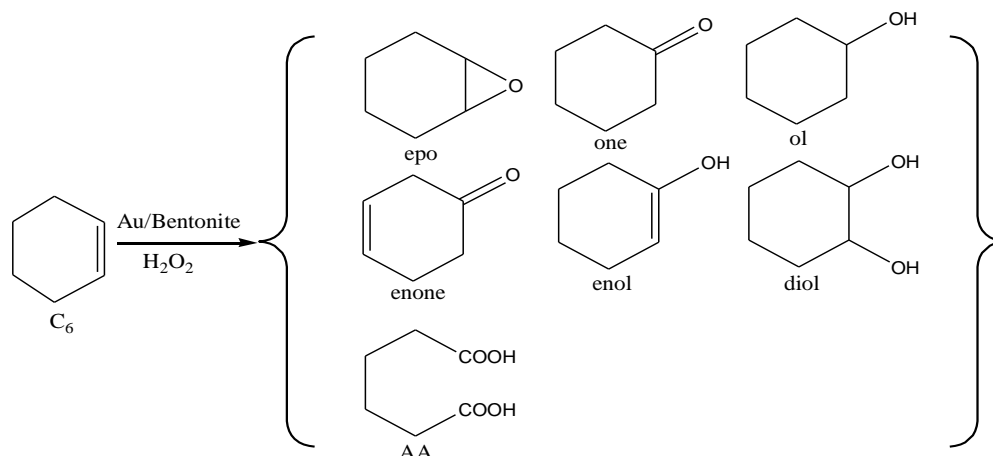


Schéma IV.2 : Schéma de la réaction d'oxydation de cyclohexène par 1% Au/Bentonite utilisant H_2O_2 comme oxydant.

Pour cela nous avons utilisé le catalyseur 1% Au/Na-B comme catalyseur de référence.

I.2.1. Tests à blanc

Avant d'entamer les différentes études, nous avons effectué la réaction en absence du catalyseur (à blanc) puis en utilisant le support Na-B seul et ce afin de s'assurer que la réaction nécessite la présence d'un catalyseur.

Les conditions opératoires adoptées pour ces études sont :

- 0,097 moles de (30% H_2O_2)/0,024 moles (cyclohexène) : 4/1,
- Masse (catalyseur solide): 20 mg,
- Temps total de réaction : 8 h,
- Température : 80°C.

Chapitre IV : Evaluation des performances de catalyseurs

De même, nous observons que le support seul (Na-B) est inactif vis-à-vis de l'oxydation du cyclohexène avec une faible consommation de H_2O_2 (14%). Ce résultat est similaire avec les résultats reportés par Yuan et al [13] et Brutchey et al [14].

Tableau IV.1 : Conversion et sélectivité en réaction d'oxydation du cyclohexène avec H_2O_2 en l'absence d'un catalyseur et en présence du Na-B seul.

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)								H_2O_2 Consommé (%)
		epo	one	ol	enone	enol	diol	AA	autres	
Blanc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13
Na-B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14

n (30% H_2O_2)/n (cyclohexène) : 4/1, m (catalyseur solide) : 20 mg, t : 8 h, $T^\circ C$: 80°C.

I.2.2. Influence de la masse du catalyseur

Afin de s'assurer que la réaction est réalisée dans un régime cinétique, nous l'avons étudiée en utilisant différentes masses du catalyseur 1% Au/Na-B.

Les résultats reportés sur la figure N° IV.2 montrent que la conversion du cyclohexène augmente de manière proportionnelle avec la masse du catalyseur. Cela confirme que les conditions utilisées permettent de réaliser la réaction dans des conditions de régime cinétique.

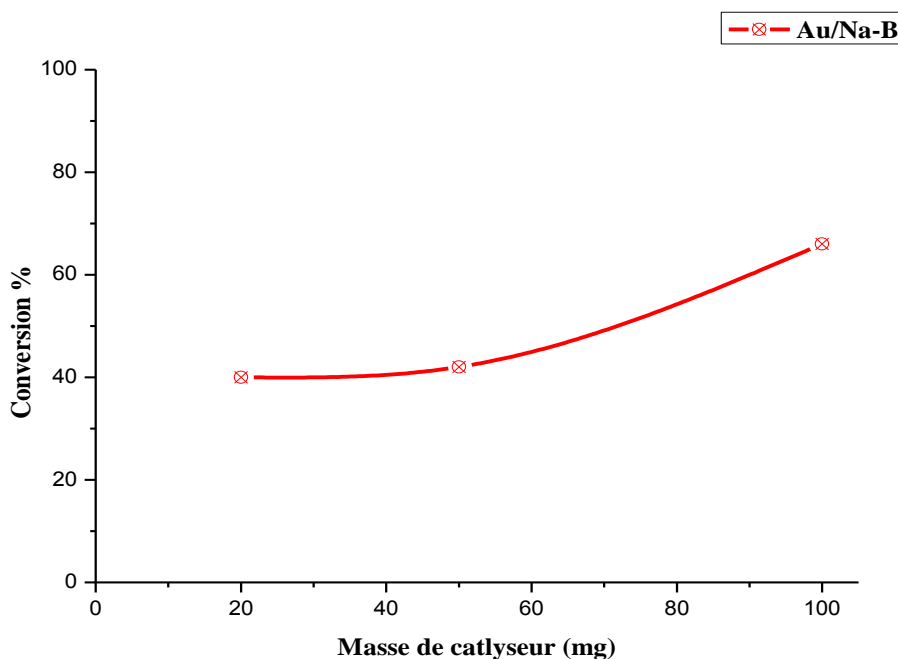


Figure IV.2 : Evolution de la conversion du cyclohexène en fonction de la masse du catalyseur 1% Au/Na-B dans la réaction d'oxydation du cyclohexène avec H_2O_2 .

Catalyseur 1% Au/Na-B n(30% H_2O_2)/n (cyclohexène) = 4/1, t = 8 h, $T^\circ C$ = 80°C.

Chapitre IV : Evaluation des performances de catalyseurs

Par ailleurs, le tableau IV.2. montre que la sélectivité en produit recherché (AA) reste presque constante. Néanmoins, on remarque que la sélectivité en diol diminue avec l'augmentation en masse alors que la sélectivité des enones augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur. Cela laisse supposer que la production des différents produits se fait de manière successive et non parallèle.

Tableau IV.2 : Influence de la masse du catalyseur sur l'activité et la sélectivité du catalyseur 1% Au/Na-B en réaction d'oxydation du cyclohexène avec H₂O₂.

Masse du catalyseur (mg)	Conversion (%)	Sélectivité (%)								H ₂ O ₂ Consommé (%)
		epo	one	ol	enone	enol	diol	AA	autres	
20	40	1	-	-	8	-	45	16	30	40
50	42	-	-	-	18	-	40	20	22	37
100	66	-	-	-	40	-	13	20	37	64

Catalyseur 1% Au/Na-Bn(30% H₂O₂)/n (cyclohexène) = 4/1, t= 8 h, T°C = 80°C.

Suite à cette étude, nous avons adopté la masse de 20 mg pour toutes les réactions réalisées dans le cadre de cette thèse.

I.2.3. Influence de la température de la réaction

La température de réaction a une grande influence sur les propriétés catalytiques des catalyseurs. En effet, la température de la réaction a un effet sur les grandeurs thermodynamiques de la réaction. De plus les propriétés d'adsorption des réactifs et désorption des produits dépendent fortement à la température du milieu réactionnel. Notre travail a porté sur l'influence des températures de réaction de 40°C, 60°C et 80°C sur l'activité et la sélectivité du catalyseur 1% Au/Na-B dans la réaction d'oxydation du cyclohexène sans solvant ajouté par H₂O₂30% comme oxydant.

Tableau IV.3 : Influence de la température de la réaction sur l'activité et la sélectivité du catalyseur 1% Au/Na-B en réaction d'oxydation du cyclohexène avec H₂O₂.

Température de la réaction (°C)	Conversion (%)	Sélectivité (%)								H ₂ O ₂ Consommé (%)
		epo	one	ol	enone	enol	diol	AA	autres	
40	23	1	-	-	75	-	8	1	15	17
60	31	2	-	-	62	-	7	3	26	13
80	40	1	-	-	8	-	45	16	30	40

Catalyseur 1% Au/Na-B, m (catalyseur) = 20 mg, n(30% H₂O₂)/n (cyclohexène) = 4/1, t= 8 h

Les résultats présentés dans le tableau IV.3. indiquent que la conversion augmente avec la température de la réaction. La sélectivité pour la formation de diol et le produit recherché AA augmente aussi avec la température de la réaction. Par ailleurs, la sélectivité en énone augmente avec la diminution de la température de la réaction pour atteindre le maximum dans la température de 40°C.

Chapitre IV : Evaluation des performances de catalyseurs

Notons que la réaction ne peut être envisagée à une température supérieure à 80°C car cela induirait une évaporation des réactifs et des produits et le système réactionnel à température plus élevée conduirait à la décomposition rapide de H₂O₂ [31].

Nous avons adopté donc la température de 80°C pour le reste des études.

I.2.4. Influence du rapport molaire initial des réactifs H₂O₂/cyclohexène (H₂O₂/C₆)

Le rapport molaire initial des réactifs est l'un des paramètres pouvant avoir une grande importance sur l'équilibre final de la réaction et donc le rendement en produits recherchés. Nous avons donc étudié l'influence de la quantité de l'eau oxygénée (H₂O₂ 30 %) sur la réaction d'oxydation du cyclohexène sans solvant ajouté en présence du catalyseur % 1Au/Na-B et cela en variant les rapports molaires H₂O₂/C₆. Les résultats de cette étude sont regroupés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Influence du rapport molaire H₂O₂/C₆ sur l'activité et la sélectivité du catalyseur 1% Au/Na-B en réaction d'oxydation du cyclohexène avec H₂O₂.

Rapport molaire C ₆ /H ₂ O ₂	Conversion (%)	Sélectivité (%)								H ₂ O ₂ Consommé (%)
		epo	one	ol	enone	enol	diol	AA	autres	
1/1	34	1	-	-	43	-	12	11	33	41
2/1	36	1	-	-	8	-	45	16	30	40
4/1	40	-	-	-	13	-	55	18	14	35

Catalyseur 1% Au/Na-B, m (catalyseur) = 20 mg, T = 80°C, t = 8 h

Les résultats obtenus (Tableau IV.4) montrent que la conversion du cyclohexène augmente légèrement en augmentant le rapport H₂O₂/C₆. Elle passe de 34% pour H₂O₂/C₆= 1/1 à 40% pour H₂O₂/C₆= 4/1. Par ailleurs, nous remarquons que la sélectivité en diol et A.A augmente aussi avec l'augmentation du rapport H₂O₂/C₆.

Afin d'éviter tout phénomène de réactif limitant, nous avons opté pour l'utilisation du rapport H₂O₂/C₆= 4/1 pour le reste des études.

I.2.5. Conclusion

Suite à ces tests préliminaires, nous avons adopté les conditions opératoires suivantes pour la réaction d'oxydation du cyclohexène avec H₂O₂ sans solvant ajouté :

- Volume Cyclohexène : 2 mL(0,024moles)
- Masse catalyseurs : 20 mg
- Température : 80 °C
- Volume peroxyde d'hydrogène : 8ml (0,097moles)
- Temps de réaction : 8h (sauf dans le cas des études cinétiques)

II. Etude de l'influence du mode de préparation du catalyseur

Le mode de préparation d'un catalyseur a une importance dans le domaine de la catalyse. Il est le responsable des propriétés structurales et texturales d'un catalyseur. Dans cette partie nous allons étudier :

- Influence du mode de traitement thermique
- Influence du mode d'introduction de Au
- Influence du pH de traitement du support avant le dépôt de Au

II.1. Influence du mode de traitement thermique

Le traitement thermique ou l'activation sous flux d'oxygène ou d'hydrogène est une étape clé dans la préparation et le design final des catalyseurs. Elle permet de modifier la nature des sites actifs par la formation de nouvelles espèces chargées, neutres ou oxydes selon la nature de traitement (calcination, réduction ou les deux).

Il est connu [15] que les nanoparticules d'Or connaissent des phénomènes d'augmentation de taille par frittage lors qu'elles subissent des traitements thermiques en milieu oxydant ou réducteur à des températures au-delà de 200°C. Ainsi, nous nous sommes proposé de comparer trois (03) modes de traitement thermiques sur l'activité et la sélectivité du catalyseur 1% Au/Na-B, en l'occurrence

- Mode 1 : Séchage à 100 °C à l'air libre.
- Mode 2 : Séchage à 100 °C à l'air libre suivi d'une calcination sous un débit O₂/N₂ à 200°C.
- Mode 3 : Séchage à 100 °C à l'air libre suivi d'une réduction sous H₂ à 200°C.

Tableau IV.5 : Influence du mode de traitement sur l'activité et la sélectivité du catalyseur 1% Au/Na-B en réaction d'oxydation du cyclohexène avec H₂O₂.

Mode de traitement	Conversion (%)	Sélectivité (%)								H ₂ O ₂ Consommé (%)
		epo	one	ol	enone	enol	diol	AA	autre	
Mode 1	40	1	-	-	8	-	45	16	30	40
Mode 2	33	-	-	-	13	-	41	21	25	18
Mode 3	22	-	-	-	22	-	52	15	11	17

Catalyseur 1% Au/Na-B, m (catalyseur) = 20 mg, n(30% H₂O₂)/n (cyclohexène) = 4/1, T = 80°C, t= 8 h

Les résultats reportés sur le tableau IV.5. montrent que le catalyseur 1% Au/Na-B ayant subi le mode d'activation 1 c'est-à-dire un simple séchage à 100 °C à l'air libre est le plus actif. Il apparaît qu'un traitement oxydant ou réducteur après séchage même à une faible température induit une diminution de l'activité du catalyseur. Ce résultat est fort probablement lié à une augmentation de la taille des particules comme cela a été rapporté par le groupe de Donoeva [16] et le groupe de Haruta [17]. Ou lié aussi à la diminution de la quantité d'Or cationique par la réduction des cations Auⁿ⁺ en Au⁰, pendant le traitement thermique (calcination ou

réduction) où les particules d'Or sont complètement réduites à 120°C sous flux d'hydrogène et à 150°C sous air [18,19]. Selon Hutchings et coll [20,21] l' Au^{3+} est un composant important pour les réactions d'oxydation et qu'il y a une corrélation entre l'activité catalytique et le pourcentage et concentration en surface d'Or cationique et zéro valent [20].

Cependant, nous constatons que le mode d'activation influe peu sur la sélectivité du catalyseur.

II.2. Influence du mode d'introduction de Au

L'un des objectifs de cette thèse est de préparer des nanoparticules d'Or puis d'examiner leur activité en réaction d'oxydation du cyclohexène avec H_2O_2 . Pour cela, nous avons opté pour des méthodes de dépôt précipitation de Au pour contrôler les tailles des particules. Ces méthodes peuvent se faire soit en utilisant un agent de précipitation instantané comme NaOH ou un agent de précipitation retardé comme l'urée.

L'objet de cette étude est de comparer l'influence des deux modes de préparation sur les performances du catalyseur 1% Au/Na-B. Ainsi, nous avons préparé un catalyseur en utilisant le NaOH comme agent précipitant et un en autre en utilisant la méthode DPU (dépôt précipitation à l'urée).

Le tableau IV.6. montre que les performances du catalyseur (activité et sélectivité) sont comparables pour les deux modes de préparation. Ces résultats probablement s'expliquent par la présence des nanoparticules d'Or de même taille moyenne pour les deux catalyseurs préparés par la soude et l'urée (5 nm obtenu avec la soude et 7nm avec l'urée) calculées par la DRX.

Tableau IV. 6 : Influence du mode d'introduction de Au sur l'activité et la sélectivité du catalyseur 1% Au/Na-B en réaction d'oxydation du cyclohexène avec H_2O_2 .

Mode de préparation	Conversion (%)	Sélectivité (%)								H_2O_2 Consommé (%)
		epo	one	ol	enone	enol	diol	AA	autre	
NaOH	40	1	-	-	8	-	45	16	30	40
DPU	35	-	-	-	17	-	47	12	24	33

Catalyseur 1% Au/Na-B, m (catalyseur) = 20 mg, n(30% H_2O_2)/n (cyclohexène) = 4/1, T = 80°C, t= 8 h

II.3. Influence du pH du prétraitement du support avant le dépôt de Au

Dans cette partie nous avons préparé deux catalyseurs de 1% Au /Na-B par dépôt en présence de NaOH comme agent précipitant et ce à deux différents pH de dépôt ; pH=6 et pH=4 sachant que le pH= 4 est le pH du support Na-B sans ajustement avec la soude et le pH= 6 est le pH utilisé pour préparer Au supporté sur argile selon la littérature [22]. L'objectif de cette étude étant l'optimisation des conditions de dépôt des nanoparticules de Au.

Les résultats du test catalytique de ces catalyseurs sont regroupés dans le tableau IV.7.

Chapitre IV : Evaluation des performances de catalyseurs

Tableau IV.7 : Influence du pH de dépôt de Au sur l'activité et la sélectivité du catalyseur 1% Au/Na-B en réaction d'oxydation du cyclohexène avec H₂O₂.

pH	Conversion(%)	Sélectivité (%)								H ₂ O ₂
		epo	one	ol	enone	enol	diol	AA	autre	Consommés (%)
6	40	1	-	-	8	-	45	16	30	40
4	33	1	-	-	23	-	13	3	60	49

Catalyseur 1% Au/Na-B, m (catalyseur) = 20 mg, n(30% H₂O₂)/n (cyclohexène) = 4/1, t= 8 h

Nous remarquons que le catalyseur préparé à pH=6 est plus actif que celui préparé à pH=4 en termes de conversion. On constate aussi que le catalyseur % 1Au/Na-B préparé à pH=6 a une sélectivité vers le diol et AA nettement plus importante que celui préparé à pH = 4. D'un autre côté la caractérisation par la DRX a donné une taille moyenne de 5,23 nm et 11,43 nm pour le pH égale à 6 et 4 respectivement. Ainsi il semble clair qu'à pH = 6 de petites particules d'Or sont déposées sur le support induisant une meilleure activité du catalyseur et une meilleure sélectivité en diol et AA.

II.4. Conclusion :

L'étude du mode de préparation du catalyseur a montré que :

- Le catalyseur seulement séché à 100°C après le dépôt d'Or présente des performances catalytiques (activité et sélectivité) meilleure que ceux ayant subi des traitements thermiques à 200 °C. Le traitement thermique qu'il soit une calcination ou une réduction entraîne une diminution de l'activité du catalyseur 1% Au/Na-B par contre il influe légèrement sur sa sélectivité AA ;
- Les performances catalytiques (activité et sélectivité) des catalyseurs préparés par dépôt d'Or en utilisant le NaOH ou l'urée comme agent précipitant sont comparables.
- L'ajustement du pH du support à 6 induit une de l'activité et de la sélectivité par rapport au catalyseur préparé à pH= 4.

En se basant sur ces résultats obtenus, nous avons utilisé le mode de préparation suivant pour préparer les différents catalyseurs pour le reste du travail :

- Séchage sous air libre à 100°C ;
- Utilisation de Na-OH comme agent précipitant ;
- L'ajustement du pH du support à 6 par l'ajout de NaOH.

III. Modification du support

Plusieurs études ont indiqué que la nature du support et ses interactions avec les nanoparticules d'Or influent sur l'activité catalytique [23–25].

Le support joue généralement plusieurs rôles, par exemple augmenter la stabilité thermique du catalyseur et réduire les coûts, tout en fournissant une grande surface et un niveau élevé de

Chapitre IV : Evaluation des performances de catalyseurs

dispersion de la phase active, ce qui donne au support un rôle essentiel dans l'activité du catalyseur.

Dans le but d'étudier l'effet du support sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs Au/support dans l'oxydation du cyclohexène par H_2O_2 sans solvant ajouté, nous avons préparé une série de supports par la modification de la Bentonite sodique soit par pontage par des métaux comme l'aluminium (Al-B) et le Fer (Fe-B) ou par activation par acide (H-B) pour obtenir les catalyseurs notés comme suit : Au/Al-B, Au/Fe-B et Au/H-B.

III.1. Réaction avec les supports seuls

Avant d'étudier l'effet des supports sur l'activité et la sélectivité des nanoparticules d'Or, il est nécessaire de commencer par le test des supports seuls. Pour cette raison, nous avons commencé par le test des quatre matériaux utilisés comme support suivants : Na-B, Al-B, Fe-B et H-B.

Tableau IV.8 : Influence de la modification du support par acidification et introduction de Al et Fe sur l'activité et la sélectivité du catalyseur de la bentonite Na-B en réaction d'oxydation du cyclohexène avec H_2O_2 . Na-B, Al-B, Fe-B et H-B.

catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)								H_2O_2 Consommé (%)
		epo	one	ol	enone	enol	diol	AA	autres	
blanc	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13
Na-B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14
Al-B	29	10	-	-	-	-	26	2	62	21
Fe-B	63	-	-	-	3	2	23	5	67	55
H-B	53	-	-	-	4	-	37	14	45	54

n ($30\% H_2O_2$)/n (cyclohexène) : 4/1, m (catalyseur solide): 20mg, t : 8 h, $T^\circ C$: $80^\circ C$.

Les résultats reportés sur le tableau IV.8. montrent que la modification de la Bentonite induit son activation. En effet, on constate que la Bentonite qui était initialement totalement inactive présente des activités appréciables après introduction de Al ou Fe et même après activation par acide. Cela est probablement lié l'introduction de sites acide de Lewis et Brønsted provenant de l'aluminium et le Fer pontés qui sont bien dispersés sur leurs grandes surfaces spécifiques comme cela a été évoqué par au paravant par N. Belaidi et coll. [26]. Les résultats montrent aussi une sélectivité majoritaire en cyclohexane-diol pour tous les matériaux avec l'apparition d'une faible quantité en époxyde (10%) avec Al-B et 14% en AA avec H-B.

III.2. Activité des catalyseurs 1%Au/Al-B, 1%Au/Fe-B et 1%Au/H-B

Les résultats du test catalytique des catalyseurs à base d'Au supportés sur les différentes Bentonites modifiées sont représentés dans le tableau IV.9.

Nous constatons que d'une manière générale l'Or a un effet bénéfique sur l'activité des différentes Bentonites. Cependant, cet effet est plus au moins visible selon l'activité initiale de

Chapitre IV : Evaluation des performances de catalyseurs

la Bentonite utilisée comme support pour les nanoparticules d'Or. Ainsi, l'effet bénéfique de l'Or sur l'activité de Na-B et Al-B, qui étaient initialement non active et faiblement active respectivement, est très visible. Cependant, l'Or augmente légèrement l'activité H-B et n'a pas d'effet bénéfique sur l'activité de Fe-B. Notons que les Bentonites H-B et Fe-B étaient initialement très actives.

Cette amélioration de l'activité après dépôt d'Or sur Na-B, Al-B et H-B peut être corrélé à la taille des particules de Au. En effet, l'effet bénéfique de Au sur l'activité est d'autant plus visible que les tailles sont plus petites 1% Au/Na-B (5,23), 1% Au/Al-B (5,5 nm), 1% Au/H-B (14,17 nm) et 1% Au/Fe-B (20,91 nm). Cette corrélation est en accord avec ce qui a été reporté par Li et Coll. [30].

Tableau IV.9 : Activités et sélectivités des catalyseurs 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B en réaction d'oxydation du cyclohexène avec H₂O₂.

catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)								H ₂ O ₂ Consommé (%)
		epo	one	ol	enone	enol	diol	AA	autres	
1% Au/Na-B	40	1	-	-	8	-	45	16	30	40
1% Au/Al-B	43	-	-	-	2	-	21	24	54	43
1% Au/Fe-B	60	-	-	-	2	-	15	15	68	59
1% Au/H-B	62	1	-	-	16	-	26	20	38	45

n (30% H₂O₂)/n (cyclohexène) : 4/1, m (catalyseur solide): 20mg, t : 8 h, T°C : 80°C.

Par ailleurs, nous remarquons que les sélectivités ont été largement améliorées après ajout de l'Or. Cette sélectivité est majoritairement orientée vers la production de diol, AA et énone dans le cas des catalyseurs 1% Au/H-B et 1% Au/Na-B et vers diol et en AA dans le cas des catalyseurs 1% Au/Fe-B et 1% Au/Al-B.

L'ordre des sélectivités des catalyseurs en AA peut être aussi comparé à celui de la force des sites acides des catalyseurs qui est % Au/Al-B > 1% Au/H-B > 1% Au/Na-B. Ceci laisse penser que l'acidité du catalyseur a également joué un rôle important dans la réaction d'oxydation du cyclohexène. Ainsi, un acide plus fort diminuera le taux de décomposition du H₂O₂, ce qui pourrait augmenter le temps de contact entre le C₆ et le H₂O₂. Par conséquent, la réduction du taux de décomposition du H₂O₂ pourrait augmenter le taux d'utilisation des molécules d'oxygène, améliorant ainsi la conversion du cyclohexène en AA [31].

IV. Etude cinétique de la réaction d'oxydation du cyclohexène sur le catalyseur 1% Au/H-B

Les études réalisées ont permis de montrer que l'utilisation du catalyseur 1% Au/H-B permettait d'avoir les meilleures activité et sélectivité en A.A. (62% en activité et 20% en sélectivité en AA).

Chapitre IV : Evaluation des performances de catalyseurs

Dans l'objectif d'estimer le temps nécessaire pour obtenir de meilleures conversions et sélectivités en A.A. nous avons prolongé le temps de réaction tout en faisant un suivi cinétique de son évolution. Cette étude a été réalisée en utilisant le catalyseur 1% Au/H-B.

Le tableau IV.10 représente les résultats de cette étude.

Tableau IV.10 : Etude cinétique de la réaction d'oxydation du cyclohexène avec H₂O₂ avec le catalyseur 1% Au/H-B

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)								H ₂ O ₂ Consommé (%)
		epo	one	ol	enone	enol	diol	AA	autres	
1% Au/H-B _{2h}	5	8		1	43	0,4	2	2	38	12
1% Au/H-B _{4h}	19	1		0,4	11	0,1	7	4	75	11
1% Au/H-B _{8h}	62	1	-	-	16	-	26	20	37	45
1% Au/H-B _{12h}	73	-	-	-	1	-	50	40	9	59
1% Au/H-B _{24h}	100	-	-	-	-	-	23	66	11	99
1% Au/H-B _{48h}	100	-	-	-	-	-	8	75	17	99

n (30% H₂O₂)/n (cyclohexène) : 4/1, m (catalyseur solide): 20mg, T°C : 80°C.

La figure IV.3 montre que la conversion en cyclohexène augmente avec l'évolution de la réaction dans le temps jusqu'à atteindre 100% au bout de 24h.

Pour la sélectivité, l'analyse du tableau IV.10 et la figure IV.4 qui présente la sélectivité du catalyseur Au/H-B pour l'oxydation du cyclohexène par H₂O₂ comme oxydant montre que le catalyseur a donné après 2 h de réaction des sélectivités importantes en énone et en époxyde ces deux sélectivités diminuent par la suite.

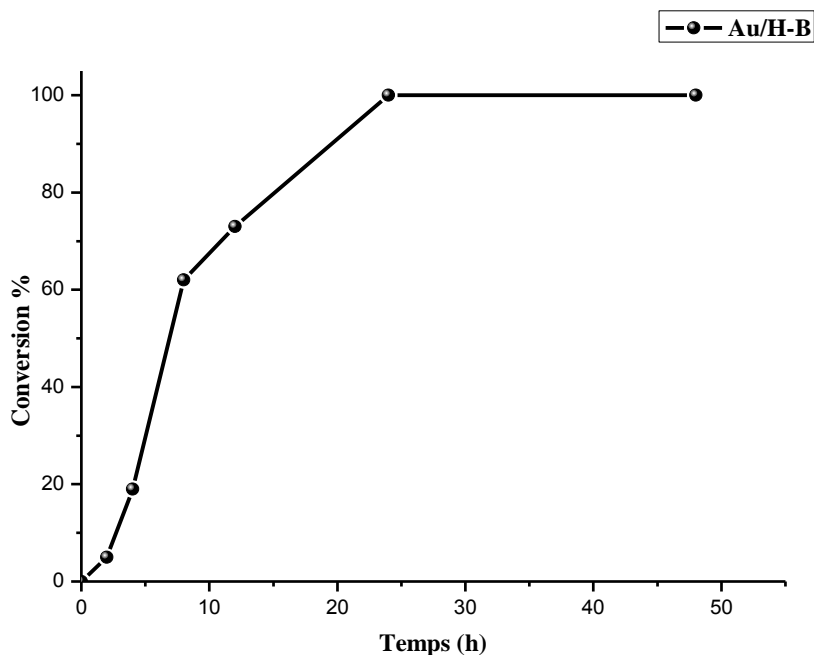


Figure IV.3 : Evolution de la conversion du cyclohexène en fonction du temps de réaction d'oxydation du cyclohexène avec H₂O₂ en présence du catalyseur 1% Au/H-B.

Conditions de réaction : n_{C₆}/H₂O₂=1/4, m_{cata}= 20mg, T°= 80°C.

Chapitre IV : Evaluation des performances de catalyseurs

Pendant ce temps nous constatons que les sélectivités en diol et en AA augmentent avec le temps. Au bout 12h de réaction la sélectivité en diol atteint un maximum de 50% puis commence à diminuer en faveur d'une augmentation continue et remarquable de la sélectivité en AA.

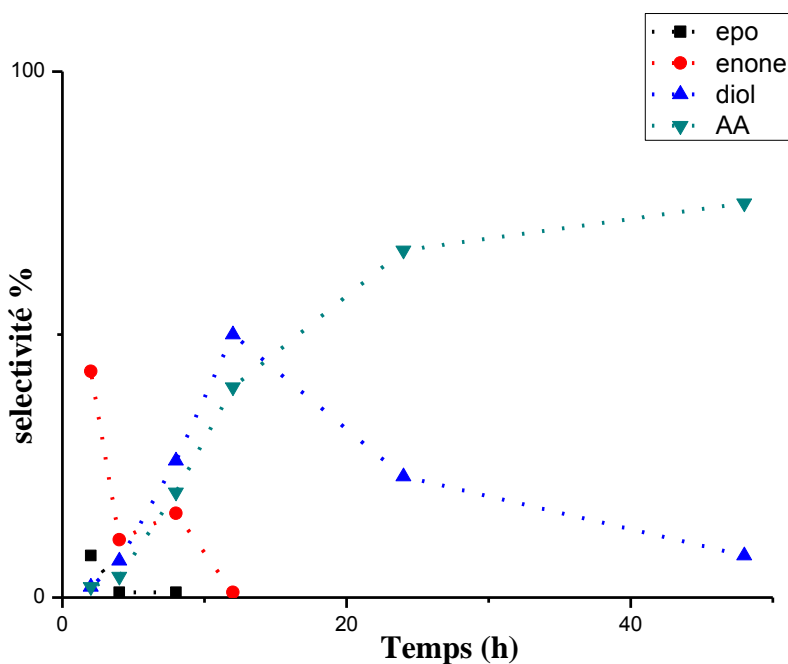


Figure IV.4 : Evolution des sélectivités des différents produits au cours du temps de réaction d'oxydation du cyclohexène avec H_2O_2 en présence du catalyseur 1% Au/H-B. Conditions de réaction : $n_{C_6}/H_2O_2=1/4$, $m_{cata}=20mg$, $T^\circ=80^\circ C$.

A l'issue de cette étude et en s'appuyant sur des travaux antérieurs relatés dans la littérature [33-39] nous avons proposé le mécanisme réactionnel suivant (figure IV.5):
L'oxydation du cyclohexène avec H_2O_2 en présence du catalyseur s'oriente initialement selon trois chemins :

- **Chemins I :** La première étape dans l'oxydation du cyclohexène est la formation de l'hydroperoxyde du cyclohexène (a) par la réaction d'une molécule du cyclohexène avec 2 moles de H_2O_2 . Cet intermédiaire réagit par la suite selon quatre chemins probables pour donner différents produits qui peuvent être décrits comme suit :
- **Chemins 1 et 2:** décomposition de l'hydroperoxyde du cyclohexène pour donner soit la cétone insaturée (c) ou bien l'alcool insaturé (d).
- **Chemins 3 et 4:** l'hydroperoxyde du cyclohexène réagit avec une autre molécule de cyclohexène pour former le cyclohex-2-enone (c) et le cyclohex-2-enol (d) ou former de l'oxyde de cyclohexane (b) et 2-cyclohexène-1-ol (d).

- Chemin II** : une molécule de cyclohexène réagit avec une mole de H_2O_2 pour former l'oxyde de cyclohexane (b) qui s'hydrolyse par la suite en cyclohexane-1,2-diol (e) pour les deux chemin I et II, suivi par l'oxydation de la fonction alcool pour obtenir le 2-hydroxycyclohexanone (f), puis l'oxydation de Baeyer–Villiger en 7-hydroxyoxépan-2-one (g), dans la suite l'oxydation en oxépane-2,7-dione (h) et enfin l'hydrolyse pour former de l'acide adipique (i).

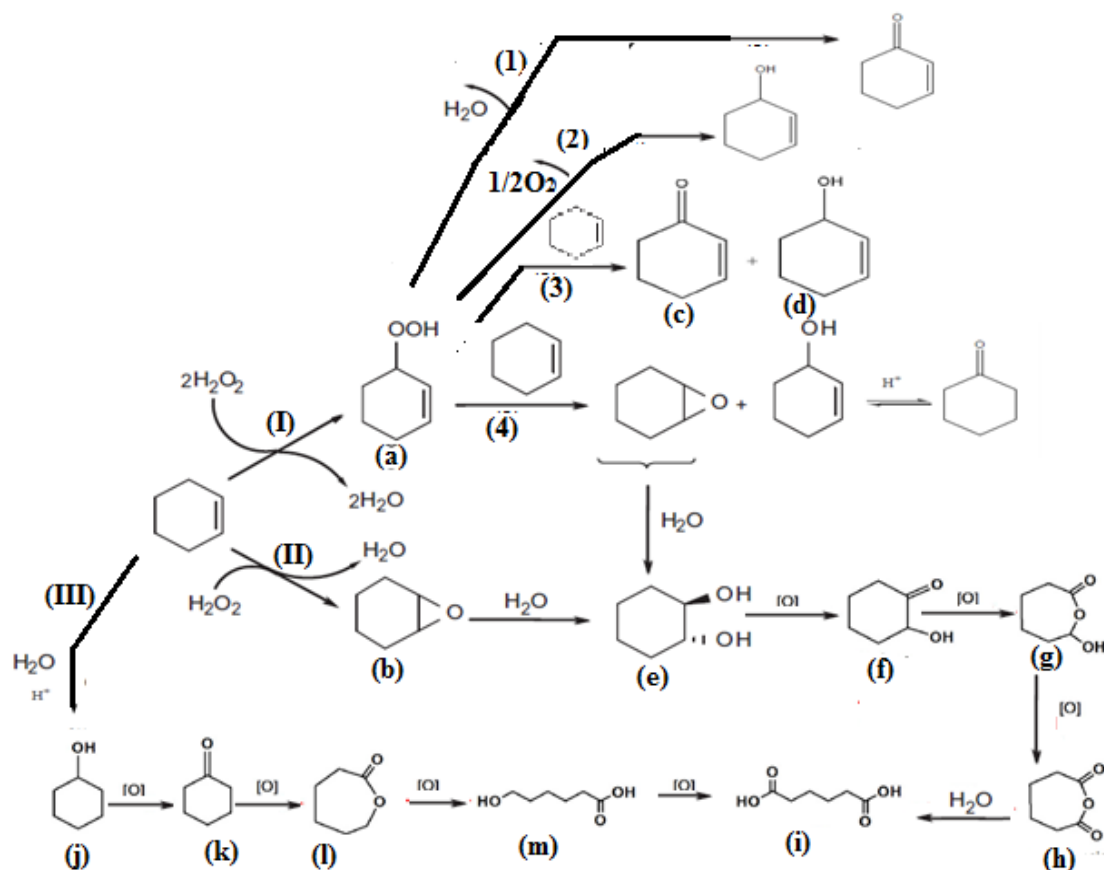


Figure IV.5 : Mécanisme probable pour l'oxydation du cyclohexène par H_2O_2 avec 1% Au/H-B.

- Chemin III**: en présence de H_2O en milieu acide le cyclohexène se converti directement en cyclohexanol (j). Après une série de réactions d'oxydations de cyclohexanol en cyclohexanone (k) et cyclohexanone en caprolactone(l) et caprolactone en l'acid 6-hydroxyhexanoïque (m) pour obtenir à la fin l'acide adipique(i) par l'oxydation du 6-hydroxyhexanoïque.

En se référant littérature et par analogie avec les mécanismes proposés pour plusieurs systèmes métalliques (comme Cu, Fe, Re, V) nous pensons que le mécanisme proposée pour la décomposition de H_2O_2 sur un catalyseur à base d' Au par Carabineiro et al (figure IV.8.) est le mécanisme le plus acceptable pour nos systèmes catalytiques étudié [40,41].

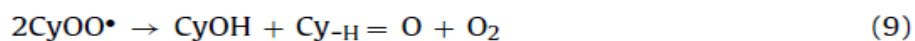
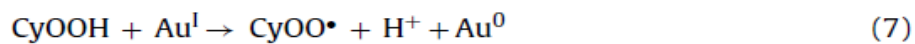
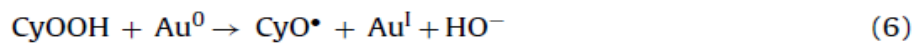
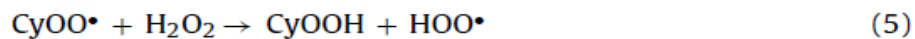
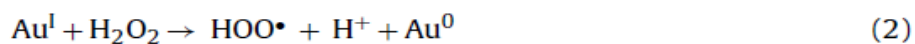


Figure IV.6 : Mécanisme de réaction d'oxydation du cyclohexène par H_2O_2 sur des nanoparticules d'au supportées proposé par Carabineiro et al [\[40,41\]](#).

Références de chapitre IV

- [1] S. Bhattacharjee, J.A. Anderson, *J. Mol. Catal A: Chem.*, 249 (2006) 103.
- [2] T. Sreethawong, Y. Yamada, T. Kobayashi, S. Yoshikawa, *J. Mol Catal A: Chem.*, 248 (2006) 226.
- [3] J. M. Thomas, R. Raja, *Aust J Chem.*, 54 (2001) 551.
- [4] A. P. C. Ribeiro, E. Spada, R. Bertani, L. M. D. R. S. Martins, *Catalysts.*, 10 (2020) 1443.
- [5] Adipic acid (ADPA). World Market Outlook and Forecast up to 2020; Merchant Research and Consulting : Birmingham, UK, 2016.
- [6] I. Hermans, P. A. Jacobs, J. Peeters, *Chem. Eur. J.*, 12 (2006) 4229.
- [7] S. Van de Vyver, Y. Román-Leshkov, *Catal. Sci. Technol.*, 3 (2013) 1465.
- [8] L. Meng, S. Zhai, Z. Sun, F. Zhang, Z. Xiao, Q. An, *Micro.Mesopor. Mate.*, 204 (2015) 123.
- [9] C. Antonetti, A. M. R. Galletti, P. Accorinti, S. Alini, P. Babini, K. Raabova, E. Rozhko, A. Caldarelli, P. Righi, F. Cavani, P. Concepcion, *Appl. Catal: A Gene.*, 466 (2013) 21.
- [10] M. M. Farahani, S. Abedantanz, *Appl. Catal. A.*, 478 (2014) 211.
- [11] Z. H. Weng, J. Y. Wang, S. H. Zhang, C. Yan, X.G. Jian, *Catal. Commun.*, 10 (2008) 125
- [12] R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, *Chem. Commun.*, (2003) 1977.
- [13] C. Yuan, Y. Zhang, J. Chen, *Chin. J. Catal.*, 32 (2011) 1166.
- [14] R. L. Brutchey, B. V. Mork, D. J. Sirbully, P. Yang, T. D. Tilley, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 238 (2005) 1.
- [15] A. Wolf, F. Schuth, *Appl. Catal. A: Gen.*, 226 (2002) 1.
- [16] B. G. Donoeva, D. S. Ovoshchnikov, V. B. Golovko, *ACS. Catal.*, 3 (2013) 2986.
- [17] M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, M. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.*, 144 (1993) 175.
- [18] R. Zanella, C. Louis, S. Giorgio, R. Touroude, *J. Catal.* 223 (2004) 328.
- [19] M. Haruta, *Cattech* 6 (2002) 102.
- [20] J. Guzman, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 2672.
- [21] R. M. Finch, N. A. Hodge, G. J. Hutchings, A. Meagher, Q. A. Pankhurst, M. R. Siddiqui, F. E. Wagner, R. Whyman, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 485.
- [22] J. G. Caarriazo, L. M. Martinez, J. A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, M. A. Centeno, *Appl. Catal B: En.*, 72 (2007) 157
- [23] L. Li, A. Q. Wang, B. Qiao, J. Lin, Y. Huang, X. Wang, *J. Catal.*, 299 (2013) 90.
- [24] C. Baatz, N. Thielecke, U. Prüße, *Appl. Catal., B*, 70 (2007) 653.
- [25] A. Mirescu, H. Berndt, A. Martin, U. Prüße, *Appl. Catal. A.*, 317 (2007) 204.
- [26] N. Belaidi, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Appl. Clay. Sci.*, 107 (2015) 14.
- [27] S. M. Bradley, R. A. Kydd, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 15 (1993) 2407.
- [28] J. G. Carriazo, S. Moreno, R. Molina, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2008) 3354.
- [29] L. M. Martínez T, M. I. Domínguez, N. Sanabria, W. Y. Hernández, S. Moreno, R. Molina, J. A. Odriozola, M. A. Centeno, *Appl. Catal. A: General.*, 364 (2009) 166.
- [30] B. Li, P. He, G. Yi, H. Lin, Y. Yuan, *Catal. Lett.*, 133 (2009) 33.
- [31] X. Liu, K. Wang, B. Liu, Z. Guo, C. Zhang, Z. Lv, *J. Solid State Chem.*, 300 (2021) 122239
- [32] M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. Veen, M. Muhler, V. Plazak, R. J. Behm, *J. Catal.*, 197 (2001) 113.
- [33] P. Bujak, P. Bartzak, J. Polanski, *J. Catal.*, 295 (2012) 15.
- [34] J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, E. Vispe, D. R. Brown, M. Naderi, *Chem. Commun.*, 16 (2001) 1510.
- [35] P. Lignier, F. Morfin, S. Manematin, L. Massin, J. L. Rousset, V. Caps, *Chem. Commun.*, 2 (2007) 186.

Chapitre IV : Evaluation des performances de catalyseurs

- [36] D. S. Ovoshchnikov, B. G. Donoeva, B. E. Williamson, V. B. Golovko, *Catal. Sci. Tech.*, 4 (2014) 752.
- [37] N. Ameer, A. Berrichi, S. Bedrane, R. Bachir, *Adva. Mate. Rese.*, 856 (2014) 48.
- [38] N. Ameer, R. Bachir, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, *J. Chin. Chem. Soc.* 64 (2017) 1096.
- [39] N. Pala, A. Bhaumik, *revi. RSC. Adv.*, (2015) 1.
- [40] S. A. C. Carabineiro, *Front. Chem.*, 7(2019) 72.
- [41] S. A. C. Carabineiro, L. M. D. R. S. Martins, M. Avalos-Borja, J. G. Buijnsters, A. J. L. Pombeiro, J. L. Figueiredo, *appl. Catal. A: Gene.*, 467 (2013) 279.

Discussion et Conclusion

Discussion et Conclusion

Cette thèse est consacrée à la préparation de catalyseurs à base d'Or supporté sur des matériaux argileux modifiés pour la réaction d'oxydation du cyclohexène par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sans solvant ajouté.

La méthodologie adoptée dans ce travail avait pour objectifs d'étudier l'influence de différents paramètres sur les propriétés structurales et texturales des catalyseurs et leur impact sur leurs performances catalytiques. Ainsi, les études suivantes ont été réalisées :

- Etude de l'influence des traitements thermiques après préparation des catalyseurs
- Etude de l'influence de l'agent précipitant utilisé pour déposer les particules d'Or sur les argiles.
- Etude de l'influence du pH de stabilisation du support avant l'ajout de l'Or
- Etude de l'influence de la modification de la Bentonite par pontage ou activation par acide

Pour cela la Bentonite purifiée de départ notée Na-B a subi des modifications permettant de préparer trois autres matériaux qui ont servi de supports pour les particules d'Or.

Ces supports sont :

- La Bentonite pontée au Al notée Al-B,
- La Bentonite pontée au Fe notée Fe-B,
- La Bentonite acidifiée notée H-B.

Par la suite des catalyseurs à base d'Or supportés sur ces supports ont été préparés. Ils sont notés 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B.

Tous les matériaux préparés ont été caractérisés par différentes méthodes physico-chimiques, spectroscopiques et microscopiques puis testés en réaction d'oxydation du cyclohexène par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sans solvant ajouté.

I. Caractérisation des matériaux

Les analyses texturales et structurales ont été faites en utilisant les méthodes de caractérisation suivantes : Spectroscopie d'absorption atomique (SAA), mesures des surfaces spécifiques BET, diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie FTIR, spectroscopie UV-vis en réflexion diffuse (DRUV-vis), microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET), mesure de l'acidité par adsorption de la pyridine comme molécule sonde et suivi par DRIFT.

Les résultats obtenus à l'issue de ces études qui sont présentés dans le chapitre III ont permis de faire les conclusions suivantes :

- Les traitements thermiques ont des effets divers sur les tailles des nanoparticules d'Or. En effet, une calcination sous air à 200°C entraîne une augmentation de la taille moyenne des particules d'Or.
- L'utilisation de l'urée comme agent précipitant augmente la teneur en Or déposé ainsi que la taille des particules d'Or déposées.
- La quantité de l'Or déposée diminue à pH de préparation des catalyseurs égal à 6 comparativement à celle déposée à un pH égal à 4. Cependant, la taille des particules d'Or diminue pour un pH égal à 6.
- La quantité de Au déposé sur le support avant modification (1% Au/Na-B) et après modification (1% Au/Al-B et 1% Au/Fe-B) presque similaire (34 à 38%). Cependant, cette teneur n'est que de 22% dans le cas de 1% Au/H-B.
- La surface spécifique et le volume poreux des catalyseurs (1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/H-B) ont diminué après l'ajout de l'Or ce qui indique la déposition des particules d'Or dans les pores et sur la surface. Néanmoins, dans le cas du catalyseur 1% Au/Fe-B la surface a presque doublé ce qui est probablement lié à la libération d'espace suite à la lixiviation du Fer pendant l'ajout de l'Or [1]. En effet cette lixiviation a été constatée par analyse SAA où la quantité de fer présente dans le support a diminuée de 25%.
- Les tailles moyennes des particules d'Or déposées sur tous les supports restent toujours de l'ordre nanométrique et s'étalent entre 5 nm et 20 nm. Cependant, la nature de la modification du support a une grande influence sur ces tailles moyennes. En effet, des tailles relativement petites d'environ 5 nm ont été obtenues lorsque l'Or a été déposé sur la Bentonite purifiée sans modification (Na-B) et dans le cas de la Bentonite intercalée au Al (Al-B) par contre elles augmentent jusqu'à 14 nm dans le cas de la Bentonite activée par acide (H-B) et 20 nm dans le cas de la Bentonite intercalée au Fe (Fe-B).
- Les degrés d'oxydation de Au mis en évidence par DRUV-visible sont Au^+ , $Au_n^{\delta+}$ et Au^0 pour les catalyseurs 1% Au/Na-B et 1% Au/Al-B, alors que seul le degré d'oxydation Au^0 a été constaté pour les catalyseurs 1% Au/H-B et 1% Au/Fe-B.

II. Performances catalytiques

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons évalué les performances catalytiques de tous les matériaux préalablement préparés en réaction d'oxydation du cyclohexène avec H_2O_2 en phase liquide et sans solvant ajouté. Les résultats détaillés de ces études sont présentés dans le chapitre IV.

L'objectif principal de cette étude étant d'optimiser les conditions, les modes de préparation et de traitement du catalyseur Au/Bentonite afin d'obtenir le meilleur rendement, activité et sélectivité pour la synthèse de l'acide adipique à partir du cyclohexène dans les conditions de chimie verte. Néanmoins, nous avons été amenés dans un premier temps à optimiser les conditions opératoires de la réaction et la méthode d'analyse et de suivi des réactifs et des produits.

En effet, dès le début de notre travail nous nous sommes rendu compte qu'il était impératif d'analyser les phases organique et aqueuse afin d'avoir un bilan complet de transformation des réactifs en produits. Pour cela, nous avons mis au point un mode opératoire permettant de récupérer les réactifs et produits présents dans les deux phases afin de les analyser. Ce mode opératoire est présenté dans le chapitre II.

De même des études préliminaires des conditions opératoires de la réaction d'oxydation du cyclohexène avec H_2O_2 sans solvant ajouté ont été menées et ont permis d'obtenir les conditions optimales suivantes pour les meilleures activité et sélectivité en acide adipique : température de réaction = $80^\circ C$, la masse du catalyseur = 20mg, le rapport molaire initial H_2O_2 /cyclohexène = 4/1.

Dans la suite du travail, nous avons évalué l'influence de certains paramètres de préparation et de traitement des catalyseurs sur leurs performances catalytiques. Ainsi, nous avons étudié les influences du traitement thermique, de l'agent précipitant et du pH de dépôt de l'Or sur l'activité et la sélectivité du catalyseur 1% Au/Na-B. Les résultats obtenus peuvent être résumé comme suit :

➤ **Influence du traitement thermique**

Dans cette étude nous avons comparé les performances catalytiques du catalyseur 1% Au/Na-B après avoir subi trois différents modes de traitements thermiques que sont un simple séchage à $100^\circ C$, une calcination sous air à $200^\circ C$ et une réduction sous H_2 à $200^\circ C$.

Les résultats obtenus montrent que la calcination et la réduction induisent une baisse d'activité. Nous pensons que cette baisse d'activité après calcination à $200^\circ C$ est liée à l'augmentation de la taille des particules d'Or. En effet, la taille moyenne des particules d'Or passe de 5 nm pour le catalyseur ayant subi un simple séchage à $100^\circ C$ à 17 nm après calcination à $200^\circ C$. Par contre, la baisse d'activité constatée après réduction sous H_2 serait liée à un changement d'état d'oxydation des particules d'Or qui passeraient de l'état Au^{n+} à l'état Au^0 comme cela a été confirmé par DRUV-vis. Cette explication a été aussi rapportée par M. Harruta et Coll. [2].

➤ **Influence de l'agent précipitant**

L'activité de catalyseurs préparé avec de l'urée comme agent précipitant est légèrement plus faible par rapport au catalyseur préparé avec la soude avec une sélectivité similaire en diol et AA pour le catalyseur 1% Au/Na-B malgré l'augmentation de la teneur en Au (53%) et en taille des particules (9 nm).

➤ Effet du pH

Le catalyseur 1% Au/Na-B préparé à pH=4 a une conversion de 33% qui est une valeur plus faible par rapport au catalyseur préparé à pH=6. Pour la sélectivité, les catalyseurs 1% Au/Na-B préparés à pH=4 orientent la réaction vers la production de l'énone comme produit majoritaire 23% avec une diminution en sélectivité en AA (3%).

Dans la dernière partie de ce travail nous avons étudié l'influence de la modification de la Bentonite sur les performances catalytiques des catalyseurs. Ainsi, nous avons comparé les activités et les sélectivités des 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B, 1% Au/Fe-B et 1% Au/H-B. Bien évidemment, les supports seuls ont aussi été testés afin d'évaluer l'effet catalytique du support avant l'ajout des nanoparticules de Au.

Ainsi, nous avons constaté que la Bentonite sodée (Na-B) est inactive vis-à-vis de l'oxydation du cyclohexène avec une faible consommation de H₂O₂ (14%). Bien que cette Bentonite présente un taux élevé en fer dans sa structure (0,42%). Il apparait donc que ce fer n'est pas actif dans les conditions de notre réaction. Ce résultat est similaire avec les résultats trouvés par Yuan et al [3] et Brutchey et al [4] qui ont utilisé le TBHP comme oxydant.

Par contre les Bentonites modifiées soit par activation par acide (H-B) ou pontage par l'aluminium (Al-B) et par le fer (Fe-B) présentent des activités remarquables. Ainsi, les conversions de cyclohexène de 53, 29 et 63% pour H-B, Al-B et Fe-B respectivement ont été obtenues.

Il semble clair que ces modifications ont révélé de nouveaux sites d'activité catalytique. Nous pensons que ces sites sont de type acide de Bronsted et de Lewis. En effet, les métaux présents se forme de piliers d'oxyde d'aluminium et de d'oxyde de Fer ou déposés sur les grandes surfaces spécifiques (148 et 190m²/g pour Fe-B et Al-B respectivement) génèrent ces sites acides. Cela est en accord avec des travaux antécédents où il a été rapporté que les piliers d'oxyde métallique sont responsables de l'acidité de Lewis et les sites acides de Bronsted sont situés sur les plaques d'argile [5,6].

La grande réactivité de Fe-B (63%) par rapport au Al-B (29%) peut s'expliquer par la rapidité de la décomposition de H₂O₂ [7] sur le Fe-B ($E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77\text{V}$) par rapport au Al-B ($E^\circ(\text{Al}^{3+}/\text{Al}) = -1,66\text{V}$).

Pour la Bentonite activée par acide une partie significative de l'activité résulte d'ions Al^{3+} ou Fe^{3+} qu'ont été libérés de la couche octaédrique et transférés sur les bords de cristaux ou dans l'espace interfoliaire [8]. Dans ce cas, également, il y a une amélioration de l'activité découlant de la surface spécifique élevée ($102 \text{ m}^2/\text{g}$) [9]. La réactivité Redox peut être dérivée aussi de Fe^{2+} ou Fe^{3+} dans la couche octaédrique [10]. D'autre part, le H_2O_2 en tant qu'oxydant favorise la voie d'oxydation allylique, cependant l'époxydation est minimisée, en particulier avec les propriétés acides des catalyseurs [11-13], ce qui pourrait expliquer la sélectivité majoritaire en cyclohexane-diol pour tous les supports avec l'apparition d'une faible quantité en époxyde (10%) pour Al-B et 14% en AA avec H-B.

La présence de l'Or augmente fortement l'activité des catalyseurs 1% Au/Na-B (40%), 1% Au/H-B (62%) et 1% Au/Al-B (43%) en oxydation du cyclohexène. Dans le cas de 1% Au/Fe-B (60%), on note une diminution de la conversion du cyclohexène par rapport à celle du Fe-B (62%) Cette diminution de l'activité peut être due à la lixiviation d'une quantité de Fer pendant l'ajout de l'Or qui passe de 7,87% dans Fe-B à 5,87% dans 1% Au/Fe-B [14]. On peut aussi envisager que cette perte d'activité soit aussi associée au blocage des micropores et à la réduction conséquente des volumes de micropores résultant du dépôt de nanoparticules d'Or sur le support [15,16].

Cette amélioration de l'activité après l'ajout de l'Or pour les catalyseurs 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B et 1% Au/H-B par rapport à l'activité de 1% Au/Fe-B peut s'expliquer par la présence de nanoparticules d'Or de petite taille pour les catalyseurs 1% Au/Na-B (5,2 nm), 1% Au/Al-B (5,5 nm) et 1% Au/H-B (14,1 nm) comparativement aux grandes tailles des particules d'Or dans le cas de 1% Au/Fe-B (20,9 nm) [17,18]. Ceci est confirmé par l'augmentation en activité malgré la diminution de la surface spécifique et le volume total pour les matériaux 1% Au/Na-B, 1% Au/Al-B et 1% Au/H-B et l'augmentation pour 1% Au/Fe-B après l'ajout de l'Or.

Après la comparaison entre les deux catalyseurs 1% Au/Na-B et 1% Au/Al-B nous remarquons presque la même activité ce qu'indique peut-être l'absence de l'effet d'Al après l'ajout de l'Or. Pour clarifier l'influence de l'Al dans le catalyseur Au/Bentonite- SiO_2 , M. M. Schubert et Coll. ont ajouté de l' AlCl_3 supplémentaire avant l'ajout de l'acide chloraurique pendant la préparation du catalyseur. Ils ont constaté que les échantillons Au/Bentonite- SiO_2 avec 10% d'ajout d'Al présentent une charge en Au (1,55%) et une activité catalytique ($T_{100} = 90^\circ\text{C}$) pour l'oxydation du CO plus élevées que celles des catalyseurs Au sans addition d' AlCl_3 . Cependant, lorsque trop d'Al (20%) est ajouté, la charge et l'activité en Au

deviennent plus faibles par rapport au système à faible teneur en Al, qui pourrait résulter de «l'inertie» de l' Al_2O_3 comme supports [19].

Pour la sélectivité, l'addition de l'Or oriente la réaction vers la production de diol et AA comme produit majoritaires. Ces sélectivités en AA (1% Au/Al-B (24%), 1% Au/H-B (20%) et 1 % Au/Na-B (16%)) sont en accord avec la force des sites acides des catalyseurs : $1\% \text{Au/Al-B} > 1\% \text{Au/H-B} > 1\% \text{Au/Na-B}$ étudié par l'adsorption-désorption de pyridine. Selon la littérature, le support a un effet important mais l'explication de cet effet devient assez difficile, car cet effet est lié à plusieurs paramètres comme l'interaction métal-support, la forme du support.....[20-24].

L'étude cinétique de la réaction d'oxydation du cyclohexène par H_2O_2 comme oxydant sur le catalyseur 1% Au/H-B, a montré que la conversion en cyclohexène augmente avec l'évolution de la réaction dans le temps jusqu'à atteindre 100% au bout de 24h.

Pour la sélectivité, le catalyseur Au/H-B a donné après 2 h de réaction des sélectivités importantes en énone et en époxyde ces deux sélectivités diminuent par la suite. Pendant ce temps nous constatons que les sélectivités en diol et en AA augmentent avec le temps. Au bout 12h de réaction la sélectivité en diol atteint un maximum de 50% puis commence à diminuer en faveur d'une augmentation continue et remarquable de la sélectivité en AA. Sur la base des résultats obtenus, pendant l'étude de l'effet du temps de la réaction avec le catalyseur 1% Au/H-B, mécanismes ont été proposés. Il a été suggéré que la réaction se déroule selon un mécanisme radical.

References

- [1] J. Carriazo, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, S. Moreno, R. Molina, *Appl. Catal. A.*, 317 (2007) 120.
- [2] M. Haruta, *Chem. Record.*, 3 (2003) 75.
- [3] C. Yuan, Y. Zhang, J. Chen, *Chin. J. Catal.*, 32 (2011) 1166.
- [4] R. L. Brutchey, B. V. Mork, D. J. Sirbuly, P. Yang, T. D. Tilley, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 238 (2005) 1.
- [5] A. Corma and H. Garcia, *Chem. Rev.*, 102 (2002) 3837.
- [6] R. S. Varma, *Tetrahedron.*, 58 (2002) 1235.
- [7] B. Mani, Ch. Ravi Mohan, V. Sitakara Rao, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 3 (1980) 277.
- [8] R. Fahn, K. Fenderl, *Clay Miner.*, 18 (1983) 447.
- [9] A. G. Sud-Chemie, G. Patent, DBP : 1086241 (1961).
- [10] D. H. Solomon, B. C. Loft, J. D. Swift, *Clay. Miner.*, 7 (1968) 389
- [11] M. Salavati Niasari, M. Shaterian, M. R. Ganjali, P. Norouzi, *J. Mol. Catal. A.*, 261 (2007) 147.
- [12] G. von Willingh, H. S. Abbo, S. J. J. Titinchi, *Catal. Today.*, 227 (2014) 96.
- [13] M. R. Maurya, M. Kumar, A. Kumar, J. Costa Pessoa, *Dalton T.*, (2008) 4220.
- [14] S. M. Bradley, R. A. Kydd, *J. Chem. Soc, Dalton Trans.*, 15 (1993) 2407.
- [15] J. G. Carriazo, S. Moreno, R. Molina, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2008) 3354.
- [16] L. M. Martínez T, M. I. Domínguez, N. Sanabria, W. Y. Hernández, S. Moreno, R. Molina, J. A. Odriozola, M. A. Centeno, *Appl. Catal. A: General.*, 364 (2009) 166.
- [17] M. Haruta, *Catal. Today.*, 36 (1997) 153.
- [18] B. Li, P. He, G. Yi, H. Lin, Y. Yuan, *Catal. Lett.*, 133 (2009) 33.
- [19] M. M. Schubert, S. Hackenberg, A. C. Veen, M. Muhler, V. Plazak, R. J. Behm, *J. Catal.*, 197 (2001) 113.
- [20] N. Ahmad, H. A. Younus, A. H. Chughtai, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.*, 44 (2015) 9.
- [21] A. Corma, H. Garcia, F. X. L. Xamena, *Chem. Rev.*, 110 (2010) 4606.
- [22] X. T. Sayle, S. C. Parker, C. R. A. Catlow, *Surf. Sci.*, 316 (1994) 329.
- [23] A. Abd El-Moemen, A. Karpenko, Y. Denkwitz, R. J. Behm, *J. Power Sources.*, 190 (2009) 64.
- [24] N. Yi, R. Si, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Energy. Environ. Sci.*, 3 (2010) 831.

ملخص

هذه الأطروحة مكرسة لدراسة تأثير الحامل على النشاط التحفيزي لجسيمات الذهب النانوية. مصدر حاملات المحفزات المستخدمة هو طين من النوع البنتونيت المستخرج من منجم مغنية (الجزائر). تمت معالجة هذا الطين بطرق مختلفة: التنقية (Na-B) بدون معالجة إضافية، التنشيط بالحمض (H-B) والسد بواسطة معادن انتقالية مثل الألومنيوم (Al-B) والحديد (Fe-B). تعمل هذه المعالجات على تحسين خصائص الأكسدة والاختزال وزيادة حموضة لويس وبيرونستيد. استخدمت هذه المواد كحوامل لجسيمات الذهب النانوية: لتحضير المحفزات التالية Au/Na-B، Au/H-B، Au/Fe-B، Au/Al-B. تم توصيف كل هذه المواد باستخدام عدة تحاليل وطرق طيفية وإلكترونية وفيزيائية كيميائية (الأشعة فوق البنفسجية مقابل RD و FTIR و BET و SEM و DRX و MET و قياس حموضة المواد الصلبة باستخدام جزيء مسبار متبوعاً ب FTIR). تم تقييم الأداء التحفيزي للحاملات وحدها والذهب المترسب على المواد المختلفة في تفاعل أكسدة الهكسين الحلقي بواسطة بيروكسيد الهيدروجين في وسط السائل دون إضافة مذيب بهدف تحضير حمض الأديبيك في مرحلة واحدة. أظهرت نتائج التوصيفات أن حجم وتوزيع جزيئات الذهب يختلف من دعامة إلى أخرى Na-B و H-B و Fe-B و Al-B كما بينت هذه الدراسة أيضاً أن تحسين معاملات ترسيب الذهب المختلفة (الأس الهيدروجيني، وطبيعة عامل الترسيب، وطريقة المعالجة الحرارية) يمكن من التحكم في متوسط حجم الجسيمات وخاصة الحصول على الجسيمات النانوية من الذهب. بالإضافة إلى ذلك، فإن قياسات الحموضة لمحفزات الحامل Au مكنت من تحديد ترتيب قوة المواقع الحمضية التالية: $1\% \text{Au/Al-B} > 1\% \text{Au/H-B} > 1\% \text{Au/Na-B}$. أظهرت نتائج الاختبارات التحفيزية أن للذهب تأثير مفيد على نشاط مختلف أنواع البنتونيت. كما مكنت هذه على الحصول على انتقائية ممتازة من حمض الأديبيك خاصة باستعمال المحفز $1\% \text{Au/H-B}$ حيث تم الوصول إلى انتقائية بنسبة 75% بمعدل تحويل 100%. الكلمات المفتاحية: جزيئات الذهب النانوية، البنتونيت، الترسيب-الترسيب، الجسور، الهكسين الحلقي، الأكسدة

Abstract

This thesis is devoted to the study of the support effect on the catalytic activity of gold nanoparticles. The precursor of the catalyst supports used is a Bentonite-type clay from the Maghnia (Algeria). It has been modified in different ways: purification (Na-B) without further treatment, activation by an acid (H-B) and bridging by transition metals such as aluminum (Al-B) and iron (Fe-B). These treatments improve the redox properties and increase Lewis and Brønsted acidity. These materials were used as supports for gold nanoparticles: Au/Na-B, Au/Al-B, Au/Fe-B and Au/H-B. They were then characterized by several spectroscopic, electronic and physicochemical methods (UV-vis RD, FTIR, DRX, SEM, MET, BET and measurement of acidity of solids using a probe molecule followed by FTIR,). The catalytic performances of the supports alone and the gold deposited over the different materials were evaluated in the oxidation reaction of cyclohexene by hydrogen peroxide in the liquid phase without solvent in the order to develop a one-pot synthesis of adipic acid. The characterization results showed that the size and distribution of gold particles depends strongly on the support treatment Na-B, Al-B Fe-B and H-B. The study also showed that the optimization of the various gold deposition parameters (pH, nature of the precipitating agent, mode of heat treatment) makes it possible to control the average size of the particles and in particular the obtaining of nanoparticles of 'Gold. In addition, the acidity measurements of the Au/support catalysts made it possible to establish the order of the strength of acid sites as follow: $1\% \text{Au/Al-B} > 1\% \text{Au/H-B} > 1\% \text{Au/Na-B}$.

The results of the catalytic tests show that gold had a beneficial effect on the activity of the different bentonites. Moreover, excellent selectivities in adipic acid were obtained particularly with the 1% Au/H-B catalyst where a selectivity of 75% was reached with a conversion of 100%.

Keywords: Gold nanoparticles, Bentonite, deposition-precipitation, bridging, Cyclohexene, oxidation, H_2O_2 .

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'étude de l'effet de support sur l'activité catalytique de nanoparticules d'Or. Le précurseur des supports des catalyseurs utilisés est une argile de type Bentonite venant du gisement de Maghnia (Algérie). Elle a été modifiée de différentes manières : purification (Na-B) sans traitement ultérieur, activation par un acide (H-B) et pontage par des métaux de transition tels que l'aluminium (Al-B) et le fer (Fe-B). Ces traitements permettent d'améliorer les propriétés redox et l'augmentation de l'acidité de Lewis et de Brønsted. Ces matériaux ont été utilisés comme supports pour les nanoparticules d'Or : Au/Na-B, Au/Al-B, Au/Fe-B et Au/H-B. Ils ont été caractérisés par la suite à l'aide de plusieurs méthodes spectroscopiques, électroniques et physicochimiques (UV-vis RD, FTIR, DRX, MEB, MET, BET et mesure d'acidité des solides à l'aide d'une molécule sonde suivie par FTIR,). Les performances catalytiques des supports seuls et l'or déposé sur les différents matériaux ont été évaluées dans la réaction d'oxydation du cyclohexène par peroxyde d'hydrogène en phase liquide sans solvant dans l'objet d'une synthèse en one pot de l'acide adipique.

Les résultats des caractérisations ont montré que la taille et la distribution des particules d'Or diffèrent d'un support à l'autre Na-B, Al-B Fe-B et H-B. L'étude a montré aussi que l'optimisation des différents paramètres de dépôt de l'or (pH, nature de l'agent précipitant, mode de traitement thermique) permet de contrôler la taille moyenne des particules et notamment l'obtention de nanoparticules d'Or. Par ailleurs, les mesures d'acidité des catalyseurs Au/support ont permis d'établir l'ordre de la force des sites acides suivant : $1\% \text{Au/Al-B} > 1\% \text{Au/H-B} > 1\% \text{Au/Na-B}$.

Les résultats des tests catalytiques l'Or avait un effet bénéfique sur l'activité des différentes bentonites. De même d'excellente sélectivité en acide adipique ont été obtenues particulièrement avec le catalyseur $1\% \text{Au/H-B}$ où une sélectivité de 75% a été atteinte avec une conversion de 100%.

Mots clés : nanoparticules d'Or, Bentonite, dépôt-précipitation, pontage, Cyclohexène, oxydation, H_2O_2 .