

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

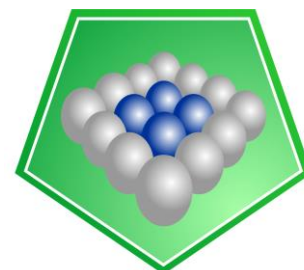
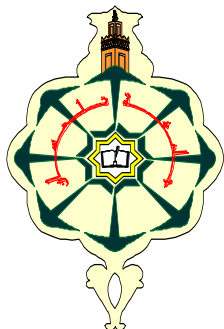
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE TLEMCEM

Faculté des Sciences

Département de chimie



LCSCO
Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

THÈSE

Pour l'obtention le grade de

DOCTEUR EN CHIMIE

Option : Catalyse

Présentée par :

M^{me} SERIR Souâd épouse BRAHIMI

Préparation et caractérisation des VOx et NiOx supportés sur la Bentonite intercalée au fer. Application à l'époxydation du cyclohexène

Soutenue le 26 /11 / 2015, devant le Jury composé de :

Président	Mr Amine DIDI	Professeur à U. Tlemcen
Encadreur	Mr Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM	Professeur à U. Tlemcen
Examineurs	Mr Abderrezak BENGHALEM	Professeur à U. Sidi Bel-abbes
	Mr Soufi KACIMI	Professeur à U. Ain Temouchent
	Mme Sumeya Merad-Bedrane	Professeur à U. Tlemcen
	Mr Mohamed SASSI	Professeur à U. Oran

Dédicaces

Je dédie cette thèse à mes chers parents ; deux personnes exceptionnelles qui, par leur amour, leur dévouement, leur patience et leur soutien inconditionnel m'ont permis d'arriver là où je suis.

À mon mari pour sa compréhension et sa patience.

À mes chers enfants Wafaa Nihel, et Mohamed Rayane à qui je demande pardon.

À mes sœurs Nawel et Khadidja.

À mes frères Sidi Mohamed et Sid Ahmed.

À mes chers neveux.

À ma belle famille.

Remerciements

*Ce travail de recherche a été réalisé au sein de Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen, dirigé par le Professeur **Redouane BACHIR**.*

*Cette thèse a été dirigée par **Monsieur Abderrahim Choukhou-Braham**, Professeur à l'Université de Tlemcen, à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude pour son encadrement, sa disponibilité, ses conseils et pour m'avoir fait bénéficier de l'étendue de ses connaissances. Je le remercie très chaleureusement pour son engagement, sa persévérance et les encouragements qu'il a su me prodiguer jusqu'au dernier jour.*

*J'adresse mes sincères remerciements à **Monsieur Amine DIDI**, Professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury de cette thèse.*

*Mes vifs remerciements s'adressent aussi à **Monsieur Abderrezak BENGHALEM**, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abess, pour sa participation au jury de ma thèse.*

*Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à Madame **Sumeya BEDRANE**, Professeur à l'Université de Tlemcen pour sa participation à mon jury de thèse et surtout pour sa générosité, sa main toujours tendue et toute l'aide qu'elle accorde aux membres de notre Laboratoire.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à **Monsieur Soufi KACIMI**, Professeur à l'Université d'Ain Temouchent pour l'honneur qu'il me fait pour juger cette thèse et participer au jury.*

*Aussi, je suis honorée par la présence de **Monsieur Mohamed SASSI**, Professeur à l'Université d'Oran, à qui j'adresse mes remerciements les plus sincères pour avoir accepté de siéger dans ce jury.*

*Durant ma thèse, j'ai effectué un stage au Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie à Caen, France. Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à **Monsieur Frédéric THIBAUT-STARZYK**, Directeur de Recherche à ENSICAEN. Je lui suis très reconnaissante pour sa disponibilité et son aide précieuse. Je tiens, par la même occasion, à remercier vivement Madame Valérie RUAUX, ingénieur d'études, pour toute sa disponibilité, son aide, ses conseils, son amitié, sa sympathie, sa générosité et pour tout ce qu'elle a fait pour moi tout au long de mon séjour à Caen. Un grand merci à Marlène, Hussein, Farah, Hanna, ainsi que tous les membres du Laboratoire pour leur gentillesse, leur aide et leur amitié.*

*Je remercie **Monsieur Abdelkader BENGUEDDACH**, Professeur à l'Université d'Oran, pour m'avoir accueillie dans son équipe, pour faire la DRX, ainsi que pour son aide dans l'interprétation des résultats, Je tiens, par la même occasion, à remercier vivement Madame **Lala Setti BELLARAOUI**, Maître de conférences à l'Université d'Oran qui m'a aidé encore dans l'interprétation des résultats.*

Je tiens à remercier chaleureusement mes chers amis du laboratoire LCSCO pour leur disponibilité et leur aide qui m'a été précieuse dans la réalisation de cette thèse. Je leur dit merci beaucoup.

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Bibliographie	
I. La catalyse	3
1. Introduction.....	3
2. La description qualitative de l'acte catalytique.....	5
3. La catalyse par les métaux.....	6
3.1 Introduction.....	6
3.2 Le fer en catalyse.....	7
3.3 Préparation des catalyseurs métalliques.....	11
3.4 Méthodes de préparation des solides poreux à base de fer.....	12
II. Système à base d'argile.....	13
1. Introduction.....	13
2. Généralité sur les argiles pontées.....	14
2.1 Les matériaux argileux.....	14
2.2 Classification des argiles.....	15
2.3 Les smectites.....	17
2.4 La bentonite.....	20
2.5 Microstructure de la bentonite.....	20
2.5.1 Le feuillet.....	21
2.5.2 La particule primaire.....	21
2.5.3 L'agrégat.....	22
2.6 Modification physicochimique de la montmorillonite.....	22
2.6.1 Hydratation et gonflement.....	22
2.6.2 Pontages des argiles.....	23
2.6.3 Imprégnation.....	24
2.6.3.1 Imprégnation avec interaction.....	25
2.6.3.2 Imprégnation sans interactions.....	25
2.6.3.3 Le séchage.....	28
2.6.3.4 La calcination.....	29
3. Application catalytique des argiles pontées.....	30
III. Systèmes à Base de vanadium.....	32
1. Structure moléculaire des oxydes de vanadium.....	32

1.1	Structure de l'oxyde de vanadium à l'état liquide.....	33
1.2	Structure de l'oxyde de vanadium à l'état solide.....	33
3.	Application catalytique des oxydes de vanadium.....	35
IV.	Système à base de Nickel.....	37
1.	Introduction.....	37
2.	Principaux degrés d'oxydation.....	37
3.	Application catalytique des oxydes de Nickel.....	37
V.	Application à l'époxydation de cyclohexène.....	40
VI.	Références.....	41
Chapitre II : Partie expérimentale		
1.	Introduction.....	49
2.	Préparation des catalyseurs.....	49
2.1	Préparation de la montmorillonite.....	49
2.1.1	Source.....	49
2.1.2	Concassage, Séchage et broyage.....	49
2.1.3	Purification de la montmorillonite.....	49
2.2	Préparation de la montmorillonite pontée.....	50
2.2.1	Solution pontante.....	50
2.2.2	Pontage de l'argile.....	51
2.3	Préparation de x% du Nickel supporté sur une montmorillonite intercalée par le Fer	52
2.4	Préparation de x% du Vanadium supporté sur une montmorillonite intercalée par le Fer.....	52
2.5	Préparation du 6% du Vanadium supporté sur une montmorillonite (activée par acide) intercalée par le Fer.....	53
3.	Méthodes et techniques de caractérisation.....	53
3.1	Mesure de la capacité d'échange cationique (CEC).....	54
3.2	Spectrométrie d'absorption atomique.....	54
3.2.1	Principe.....	54
3.2.2	Appareillage.....	55
3.2.3	Manipulation et mesure.....	56
3.3	Spectroscopie UV-Visible Solide.....	57
3.3.1	Principe.....	57
3.3.2	Appareillage.....	58

3.3.3	Déconvolution.....	60
3.4	Spectrométrie infrarouge.....	61
3.4.1	Principe.....	61
3.4.2	Appareillage.....	62
3.5	Méthode de caractérisation de l'acidité de surface par spectrométrie infrarouge (IR).....	64
3.5.1	Principe.....	64
3.5.2	Aspect quantitatif.....	66
3.5.3	Protocole.....	66
3.6	Diffraction des rayons X (DRX).....	68
3.6.1	Principe.....	68
3.6.2	Protocole.....	69
3.7	Mesure de la surface spécifique (BET).....	71
3.7.1	Principe.....	71
3.7.2	Protocole.....	74
3.8	La microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	75
3.8.1	Principe.....	76
3.8.2	Appareillage.....	78
4.	Références.....	79

Chapitre III : Caractérisations des matériaux

1.	Introduction	81
2.	Capacité d'échange cationique de la Bentonite.....	81
3.	Etude du système Fe-Mont.....	81
3.1	Absorption atomique à flamme (AAF).....	81
3.2	UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD).....	82
3.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (<i>IRTF</i>).....	83
3.3.1	Bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse.....	84
3.3.2	Bandes d'absorption caractéristiques au fer intercalé à la montmorillonite.....	85
3.3.3	Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines.....	85
3.4	Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par <i>IRTF</i>	85
3.5	Analyse Structurale.....	87
3.5.1	Diffraction des Rayons X (DRX).....	87
3.5.2	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	92
3.6	Analyse Texturale.....	94

4. Etude du système x%Ni/Fe-Mont.....	97
4.1 UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD).....	97
4.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (<i>IRTF</i>).....	99
4.3 Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF.....	100
4.4 Analyse Texturale.....	102
5. Etude du système x%V/Fe-Mont.....	105
5.1 UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD).....	105
5.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (<i>IRTF</i>).....	108
5.3 Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF.....	110
5.4 Analyse Structurale.....	112
5.4.1 Diffraction des Rayons X (DRX).....	112
5.4.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	114
5.5 Analyse Texturale.....	114
6. Etude du système Fe-Mont (acide).....	119
6.1 Absorption atomique à flamme (AAF).....	119
6.2 UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD).....	119
6.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (<i>IRTF</i>).....	120
6.4 Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF.....	121
6.5 Analyse Structurale.....	123
6.5.1 Diffraction des Rayons X (DRX).....	123
6.6 Analyse Texturale.....	125
7. Etude du système 6%V/Fe-Mont (acide).....	127
7.1 UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD).....	127
7.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (<i>IRTF</i>).....	128
7.3 Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF.....	129
7.4 Analyse Texturale.....	130
8. Résultats et discussion.....	133
9. Conclusion.....	135
10. Références.....	135
Chapitre IV : Test catalytique	
1. Introduction.....	141
2. Titrage iodométrique	143
2.1 Principe.....	143

2.2	Préparation des échantillons à doser.....	144
3.	Analyse des produits par chromatographie en phase gaz (CPG).....	144
3.1	Chromatographie en phase gaz (CPG).....	144
3.2	Condition d'utilisation de la CPG.....	145
3.3	Etalonnage de la CPG.....	146
3.4	Préparation de la solution à injecter.....	149
4.	Époxydation du cyclohexène par x%Ni/Fe-Mont	150
5.	Époxydation du cyclohexène par x%V/Fe-Mont	151
6.	Époxydation du cyclohexène par 6%V/Fe-Mont (acide).....	153
7.	Influence de certains paramètres sur la réaction d'époxydation du cyclohexène.....	154
7.1	Effet de la masse	155
7.2	Effet de solvant.....	156
7.3	Effet d'oxydant.....	158
7.4	Effet de rapport molaire TBHP/cyclohexène.....	159
7.5	Effet de température.....	160
8.	Cinétique de la réaction.....	162
9.	Détermination de l'énergie d'activation.....	164
9.1	Conclusion.....	166
10.	Lixiviation	166
11.	Etude du vieillissement du catalyseur.....	166
12.	Conclusion.....	167
12.	Références bibliographique.....	168
	Discussion générale.....	171

Introduction générale

Introduction générale

La catalyse est l'une des sciences les plus anciennes ayant utilisé ou cherché à utiliser des métaux comme catalyseurs. La catalyse est en effet une réaction de surface et d'interface qui nécessite non seulement une dispersion des centres actifs mais également une maîtrise de la structure, la composition et la taille de ces centres actifs, afin d'obtenir les performances recherchées. L'amélioration de ces performances nécessite ainsi une réelle définition des matériaux utilisés.

Plus généralement l'utilisation d'un catalyseur (spécialement un catalyseur solide) est d'une grande importance pour :

- Utiliser de nouvelles matières premières ;
- Contribuer à la protection de l'environnement (moins de produits secondaires par Kg de produit obtenu) ;
- Diminuer les coûts énergétiques ;
- Conduire à des procédés très innovants lorsque, combinée à d'autres technologies : (par exemple plasma, microondes, photons, milieu supercritique...).

Outre les aspects mécanistiques, cinétiques, de génie catalytique... le premier paramètre déterminant en catalyse hétérogène est la définition des centres actifs pour réaliser la réaction ou la synthèse souhaitée. Cette étape peut faire appel à la chimie de coordination, à la catalyse homogène, à la modélisation, à la chimie combinatoire...etc, ensuite la deuxième étape consiste à reproduire à la surface d'un matériau ce ou ces motifs avec la plus grande régularité, sachant que la densité des sites, l'interactivité de sites différents ne sont pas sans effet sur le déroulement d'une réaction, en particulier multi étapes.

La préparation de matériaux fonctionnels va nécessiter des procédés de synthèse parfaitement définis pour obtenir une homogénéité totale de composition et de structure superficielle et massique. A ce titre, les supports microporeux et mésoporeux présentant une répartition régulière de pores, sont particulièrement intéressants pour contrôler la nature de ; centres actifs et accroître leur dispersion. De nos jours, une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée semblable aux zéolites, appelés communément argiles pontées ou argiles à piliers est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment la catalyse. De nombreux travaux sur la catalyse rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation:

ainsi, une grande variété de catalyseurs à base d'argiles pontées a été mise en œuvre et utilisée dans plusieurs réactions chimiques (alkylation, crackage, déshydrogénation, époxydation,...).

Dans le cadre de cette réflexion générale, le sujet qui nous avait été confié, concerne la valorisation d'une argile de type Bentonite venant du gisement de Maghnia, en vue des caractéristiques intéressantes qu'elle développe (capacité d'échange cationique, surface spécifique ...), son aspect environnemental et sa disponibilité. Nous l'avons utilisé comme support d'espèces catalytiques par la préparation de la Bentonite intercalée à deux dimensions semblable à la zéolite. Cette Bentonite intercalée est obtenue par échange de cations interfoliaires avec un polyoxycation inorganique suivis par une calcination, notant que le polycation intercalé augmente la distance intercalaire de la Bentonite et après traitement thermique il est transformé en piliers d'oxydes. Pour voir l'effet de la nature de traitement de la bentonite, nous avons utilisé une montmorillonite saturée en sodium et autre, activée par acide. Par la suite, nous avons déposé sur la montmorillonite intercalée par le fer des métaux de transition tels que le vanadium et le nickel.

Au cours de ce travail de recherche, après l'élaboration des différents matériaux, une étude préliminaire de catalyse a été également réalisée. Il s'agit de l'époxydation de cyclohexène en milieu aqueux, afin d'appréhender les performances de ces matériaux.

Comme il est de tradition, le chapitre I est consacré aux généralités sur la catalyse et le fer en catalyse, la préparation des matériaux argileux et les principaux travaux effectués en catalyse.

Le deuxième chapitre fait l'objet des techniques expérimentales à savoir la méthode de préparation de nos matériaux et les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques.

Le troisième chapitre nous aborderons les résultats des caractérisations physico-chimiques des échantillons préparés.

Dans le dernier chapitre, nous discuterons les résultats des tests catalytiques de nos matériaux sur la réaction d'époxydation du cyclohexène en utilisant l'hydroperoxyde de tertio-butyle comme oxydant.

Enfin, nous présenterons une discussion et une conclusion générale sur les résultats auxquels nous sommes parvenus.



Etude bibliographique

I. La catalyse

1. Introduction

Sur le plan fondamental, on considère un catalyseur comme un composé chimique capable d'exercer sur l'évolution d'une transformation thermodynamiquement possible, un effet accélérateur et un effet d'orientation. Il doit, de surcroît, se retrouver inaltéré à la fin de la réaction dont il ne peut, par conséquent, modifier l'équilibre thermodynamique.

Lorsque le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, la catalyse impliquée est homogène; lorsque le catalyseur constitue une phase distincte de la phase réactionnelle, la catalyse correspondante est qualifiée d'hétérogène. Dans la majorité des cas que recouvre la catalyse hétérogène, le catalyseur est un solide et c'est par contact avec ce solide que se transforment les réactifs gazeux ou liquides d'où l'expression « catalyse par contact » que l'on utilise encore pour désigner la catalyse hétérogène.

Deux facteurs interviennent spécifiquement au niveau des lois de vitesse pour une transformation chimique: le facteur pré-exponentiel, A , et l'énergie d'activation, E_a . L'expression classique de la constante de vitesse est:

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

Cette constante n'est valable que pour un système donné. À partir d'un ensemble de réactifs, via un chemin réactionnel approprié, le système évolue vers la formation des produits. E_a mesure la hauteur de la barrière de potentiel (cf. figures ci-dessous) ^[1].

Contrairement à la thermodynamique qui ne tient pas compte du chemin suivi (principe de l'état initial et de l'état final), la cinétique chimique en est largement dépendante. En modifiant ce chemin, on modifiera la barrière de potentiel. Si E_a augmente, la barrière s'élève et la constante de vitesse décroît et inversement.

Une manière relativement simple pour modifier cette barrière est l'usage d'un catalyseur. Il permet aux réactifs de trouver un chemin réactionnel moins difficile en abaissant la hauteur de la barrière de potentiel.

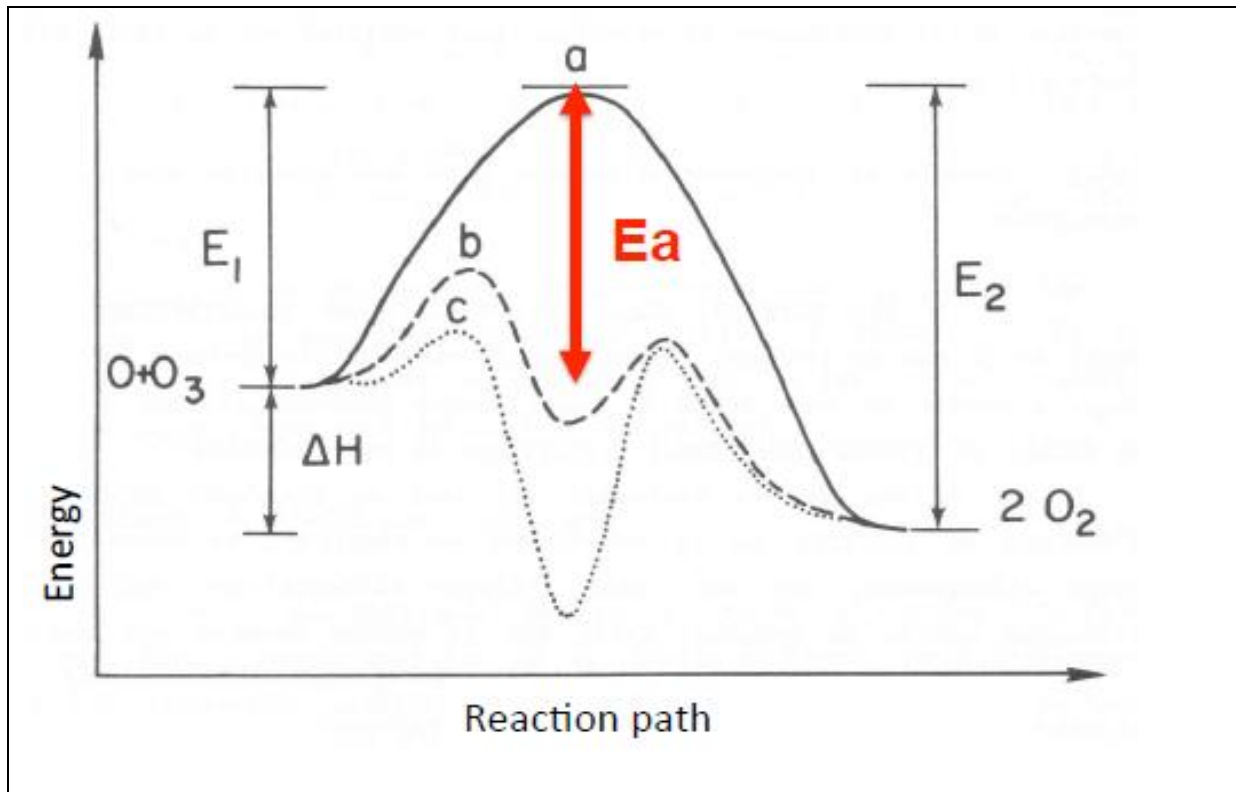


Figure 1: exemple d'une réaction sans catalyseur

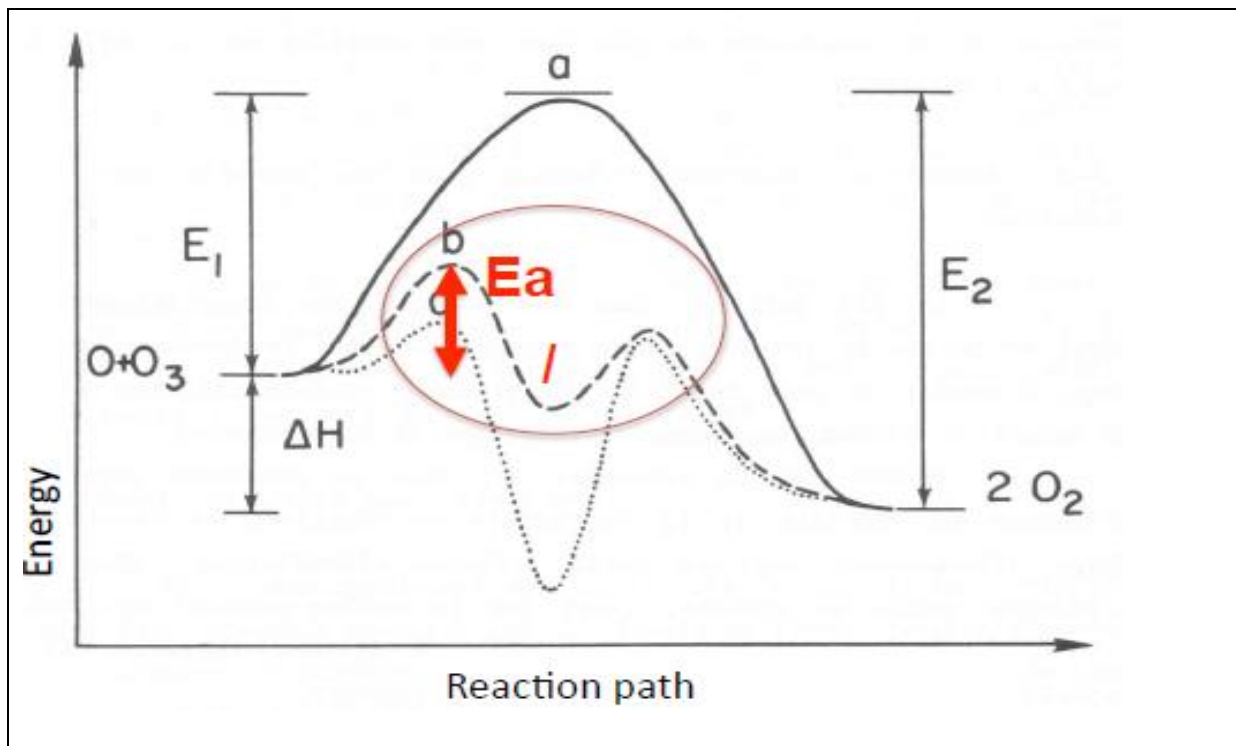


Figure 2: exemple de la même réaction avec un catalyseur

2. La description qualitative de l'acte catalytique ^[1]

En catalyse de contact, la réaction se déroule entre réactifs adsorbés à la surface du catalyseur. Le cycle catalytique comporte cinq étapes consécutives qui peuvent avoir une influence plus ou moins importante sur la vitesse globale de la transformation; ces étapes sont les suivantes:

- 1- Diffusion des réactifs sur le catalyseur.
- 2- Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- 3- Interaction en surface des réactifs adsorbés.
- 4- Désorption des produits de la surface du catalyseur.
- 5- Diffusion des produits quittant la surface vers le milieu entourant le catalyseur.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière vers le grain de catalyseur et à l'intérieur de ce grain généralement poreux, tandis que les étapes 2, 3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite (figure 4).

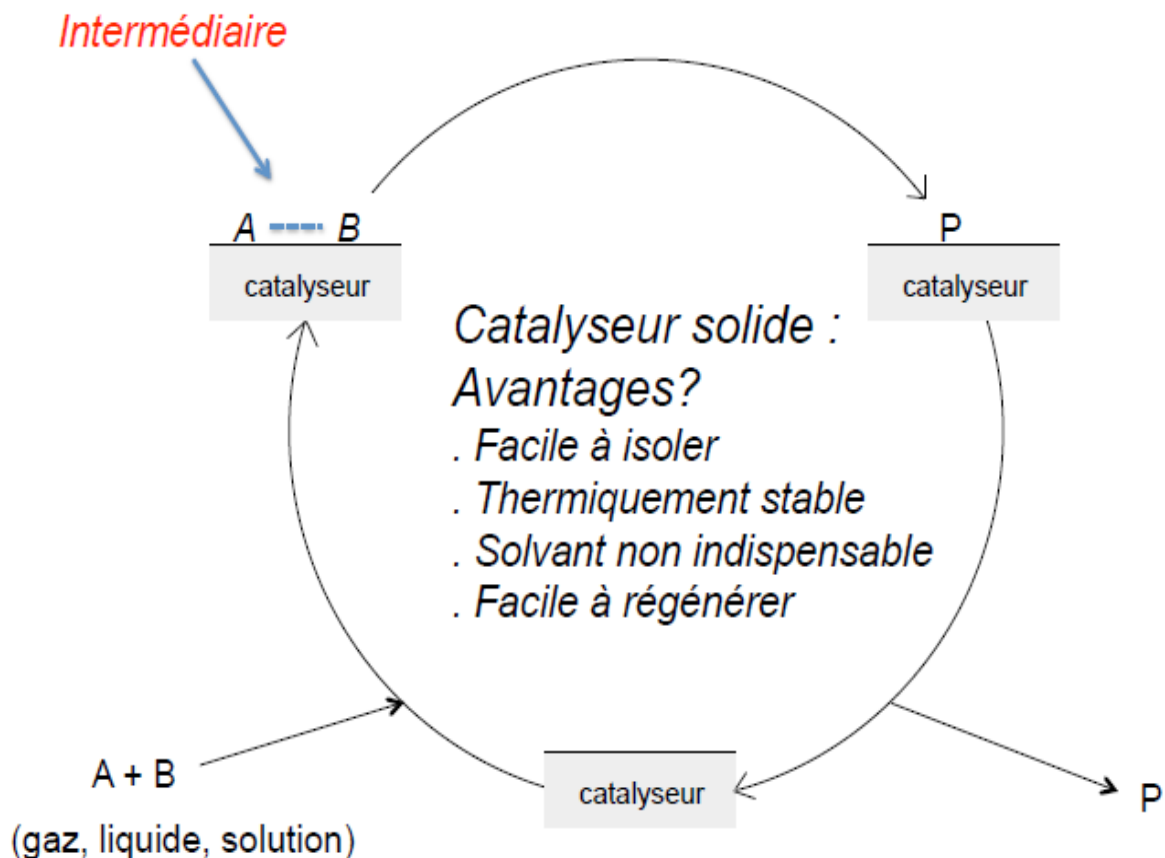


Figure 3: cycle catalytique et catalyse hétérogène

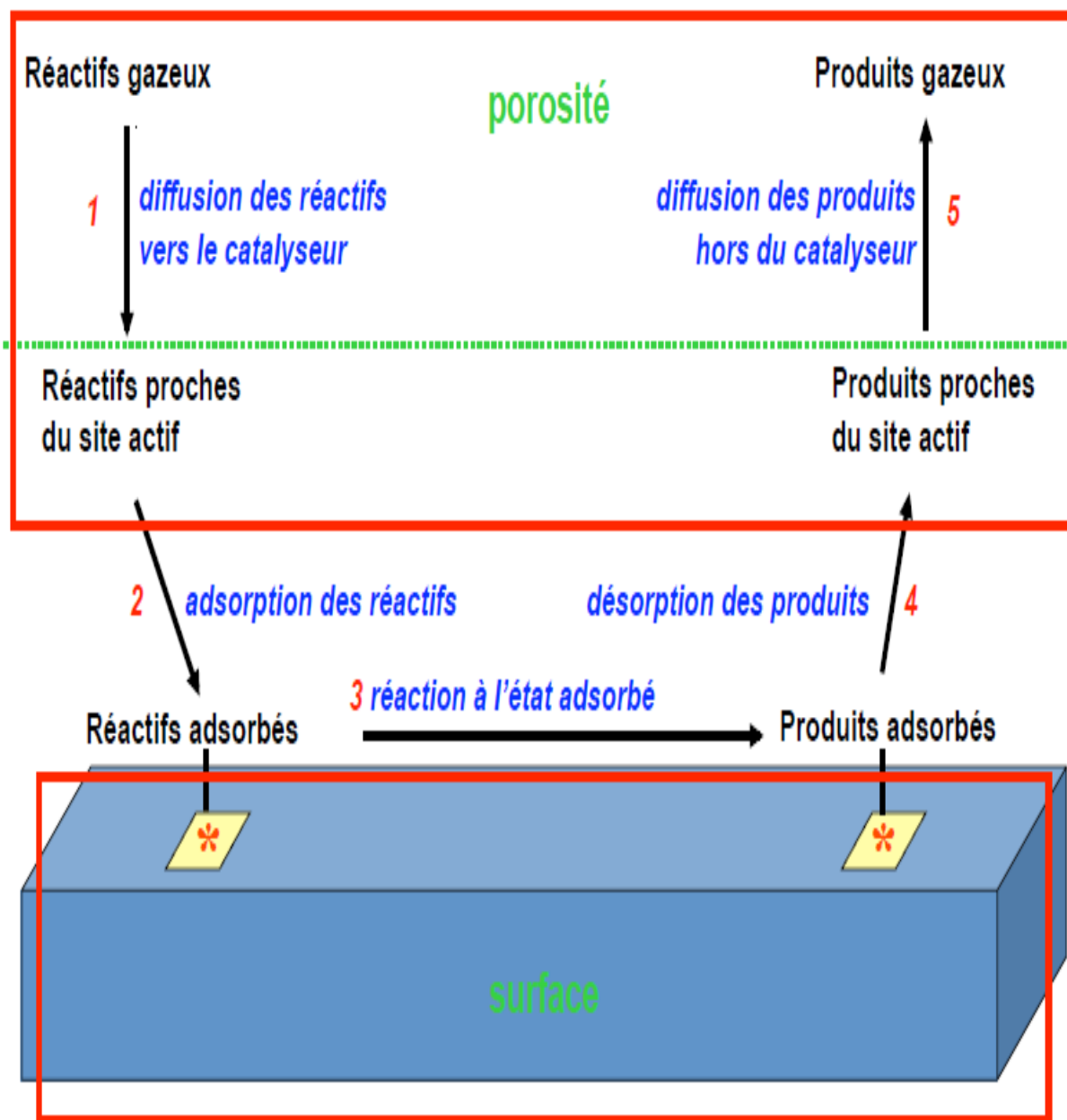


Figure 4 : Les cinq étapes d'une réaction catalytique

3. La catalyse par les métaux

3.1 . Introduction

La catalyse par les métaux représente près de 70 % de tous les procédés catalytiques car elle intervient dans la chimie de synthèse (chimie de base, pétrochimie, chimie de spécialité et chimie fine), dans la production d'énergie (production et conversion d'hydrogène, conversion de la biomasse) et dans les procédés de protection de l'environnement (traitements de

dépollution de l'air et de l'eau). Les catalyseurs métalliques traditionnels sont à base de métaux des groupes 8 à 11 (Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag). Ces métaux, supportés ou non, seuls ou alliés à d'autres métaux promoteurs, ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études sur leur préparation, caractérisation, mécanismes d'action et applications dans tous les domaines cités plus haut.

Le tableau périodique des éléments est présenté avec une légende de classification et des données physiques. La légende indique les groupes suivants : Métaux (bleu), Métaux alcalins (orange), Non-métaux (vert), Métaux alcalino-terreux (jaune), Chalcogènes (rouge), Halogènes (orange foncé), Métaux de transition (bleu foncé), Gaz nobles (vert foncé), Lanthanides (bleu clair), et Actinides (bleu très clair). Les données physiques indiquent : Ne - gaz, Fe - solide, Hg - liquide, et Tb - synthétique.

LANTHANIDES																		
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
LANTHANE															LANTHANUM			
ACTINIDES																		
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				
ACTINIUM															ACTINIUM			
1	2											13	14	15	16	17	18	
1	2											5	6	7	8	9	10	
H	He											B	C	N	O	F	Ne	
HYDROGENE	HELIUM											BORE	CARBONE	AZOTE	OXYGENE	FLUORE	NEON	
3	4											13	14	15	16	17	18	
Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
LITHIUM	BERYLLIUM											ALUMINIUM	SILICIUM	PHOSPHORE	SULFURE	CHLORE	ARGON	
11	12											13	14	15	16	17	18	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
SODIUM	MAGNESIUM											ALUMINIUM	SILICIUM	PHOSPHORE	SULFURE	CHLORE	ARGON	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
POTASSIUM	CALCIUM	SCANDIUM	TITANE	VANADIUM	CHROME	MANGANESE	FER	COBALT	NICKEL	CUIVRE	ZINC	GALLIUM	GERMANIUM	ARSENIC	SELENIUM	BROME	KRYPTON	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
RUBIDIUM	STRONTIUM	YTRIUM	ZIRCONIUM	NIOBIUM	MOLYBDENE	TECHNETIUM	RUTHENIUM	RHODIUM	PALLADIUM	ARGENT	CADMIUM	INDIUM	ETAIN	ANTIMOINE	TELLOURE	IODIUM	XENON	
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
CESIUM	BARIUM	LANTHANIDES	HAFNIUM	TANTALE	TUNGSTENE	RHODIUM	OSMIUM	IRIDIUM	PLATINE	OR	MERCURE	THALLIUM	PLOMB	BISMUTH	POLONIUM	ASTATE	RADON	
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
FRANCIUM	RADIUM	ACTINIDES	RUTHENIUM	DUBNIUM	SEBORGIUM	BOHRIUM	HASSIUM	MOSCOVIUM	DARMSTADIUM	ROENTGIUM	COPERNICIUM	UNUNTRIUM	FLORIVIUM	UNUNPENTIUM	LIVERMORIUM	UNUNSEPTIUM	UNUNOCTIUM	

Figure 5: Tableau périodique

3.2. Le fer en catalyse

Le fer et ses oxydes sont utilisés industriellement depuis l'origine de la catalyse à la fin du XIX^{ème} et au début du XX^{ème} siècle. La liste non exhaustive des exemples présentés ci-après est destinée à illustrer l'importance de cette famille de catalyseurs.

Au début du XX^{ème} siècle, un des principaux catalyseurs constitué d'oxyde de fer est découvert de façon essentiellement empirique: BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) teste

au moins 2000 catalyseurs au cours de 6000 expériences avant de retenir le catalyseur au fer qui permettra la fabrication industrielle de l'ammoniac par le procédé Haber-Bosch à partir d'hydrogène et de l'azote de l'air (brevet 1910).

La synthèse catalytique de l'ammoniac s'est développée jusqu'à devenir l'un des plus importants procédés industriels: 1 % environ de la consommation globale d'énergie est actuellement utilisé pour la production d'ammoniac.

Le procédé d'hydrogénation de Fischer-Tropsch attribué à deux chercheurs allemand, Franz Fischer et Hans Tropsch travaillant pour le Kaiser Wilhelm Institut, est un second exemple de l'importance historique du fer en catalyse. Le procédé a été mis au point et exploité par l'Allemagne, durant la seconde guerre mondiale à partir du charbon pour produire un carburant liquide. Ainsi, la production de carburant synthétique durant l'année 1944 a atteint 90 millions de tonnes.

Il s'agit d'une transformation catalytique de monoxyde de carbone et d'hydrogène en hydrocarbures liquides pour laquelle les catalyseurs les plus courants sont à base de fer et/ou de cobalt. C'est un procédé performant qui nécessite des investissements coûteux, ce qui le rend économiquement vulnérable aux fluctuations du cours du baril de pétrole. Compte tenu de l'augmentation du prix du pétrole, ce procédé retrouve un certain intérêt économique.

Par ailleurs, le fer sous sa forme oxyde est un catalyseur de fonctionnalisation du benzène. Découverte en 1977 par le chimiste français Charles Friedel et son partenaire américain James Crafts, **l'alkylation de Friedel et Crafts** est la réaction essentielle en chimie organique permettant d'alkyler un cycle benzénique monochloré. Elle est classiquement catalysée par le chlorure d'aluminium ou de fer ^[2] dans un procédé de catalyse homogène.

Un axe de recherche été récemment développé afin de tenter de remplacer l'acide de Lewis $AlCl_3$. En effet, cette catalyse homogène pose divers problèmes, tels que son utilisation en quantité sur-stoechiométrique, des difficultés de séparation en fin de réaction, la corrosion, la toxicité et la sensibilité à l'humidité, qui imposent des conditions d'utilisations sévères.

Des catalyseurs à base de $FeCl_3$ supporté sur montmorillonite K10 ^[3], Fe_2O_3 - ZrO_2 sulfaté ^[4], Fe/MCM-41 ^[5, 6] et zéolithes H-FeMFI ^[7, 8] ont montré une activité intéressante dans différentes réactions. Il a été montré que les espèces $FeCl_3$ et Fe_2O_3 supportées permettaient d'atteindre une bonne activité même en présence de traces d'eau, et que cette réaction procédait par un mécanisme mettant à profit les propriétés redox du fer ^[9, 10].

Alkylation du phénol : D'autres réactions de la classe Friedel-Crafts telles que la tertibutylation ou l'isopropylation du phénol sont actuellement des voies privilégiées de l'utilisation de catalyseurs à base de fer supporté.

Réduction catalytique sélective (SCR) des oxydes d'azote : Les oxydes d'azote NO_x proviennent des réactions entre N_2 et O_2 à haute température. 85 % des oxydes d'azote émis sont la conséquence de l'utilisation de combustibles fossiles ^[11] source majeure de pollution de l'air. Leur libération dans l'atmosphère, de plus en plus réglementée, contribue à la production d'ozone en basse atmosphère, aux pluies acides et à l'effet de serre. La technologie actuelle (depuis 1985), de réduction des oxydes d'azote des unités de production d'énergie, est la réduction catalytique sélective (SRC) des NO_x ($x = \frac{1}{2}$ à 2) par l'ammoniac en présence d'oxygène (mais également de mélanges H_2O et SO_2 généralement rejetés par les centrales thermiques).

De nombreux éléments de transition ont été proposés aussi pour cette réaction : Nous citons comme exemples Fe_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, ainsi que des argiles pontées, ou d'autres catalyseurs de type zéolithique ^[12]. Les zéolithes échangées ont reçu une attention particulière ces dernières années pour la RCS des NO_x par l'ammoniac et les hydrocarbures. Si l'utilisation de zéolithes FeZSM-5 a reçu une attention toute particulière en raison d'une activité appréciable pour la réduction des oxydes d'azote ^[13] ou l'oxydation sélective d'hydrocarbure par l'oxyde nitreux ^[14, 15], des travaux sont encore nécessaires pour déterminer la nature des sites actifs ^[16-18].

Activité en Oxydation sélective de H_2S : Dans le gaz naturel le soufre est principalement présent sous la forme H_2S alors que dans les pétroles bruts, celui-ci est présent sous la forme de mercaptans, de dérivés thiophéniques et autres composés organiques soufrés.


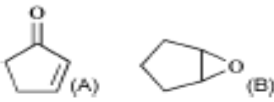

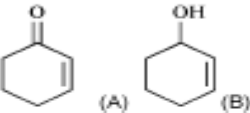
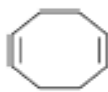
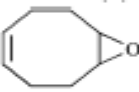
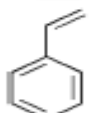
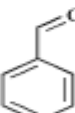

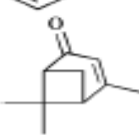
Dans ce dernier cas, ces molécules sont converties en H_2S par hydrodésulfurisation. Le procédé alors utilisé pour convertir H_2S en soufre élémentaire est le procédé Claus ^[19]. Un tiers de l' H_2S est d'abord brûlé en présence d'oxygène à haute température, depuis l' H_2S restant réagit avec le SO_2 formé, en présence d'un catalyseur à base d'alumine γ ou d'oxyde de titane pour former du soufre qui peut être stocké.

L'association d'oxyde de fer et de chrome sur alumine- α ^[22, 23] puis un catalyseur Fe_2O_3 supporté sur silice ^[24, 25] ont été développés pour l'étape finale du procédé Super Claus, ayant pour objectif l'oxydation sélective (sans production d'oxyde de soufre) de H_2S restant (faible concentration) en soufre élémentaire.

Plus récemment, le fer a montré des propriétés catalytiques particulières pour la production de nanotubes de carbone à partir de C_2H_2 , de benzène ou de toluène à environ 650 °C. Les nanoparticules métalliques de fer, de nickel ou de fer/cobalt constituent les centres actifs impliqués dans la croissance des nanotubes [20-22].


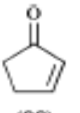
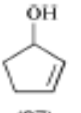


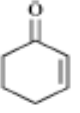
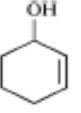


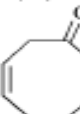
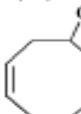

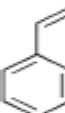
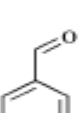
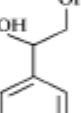
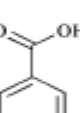
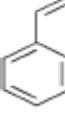
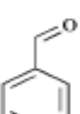
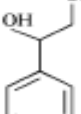
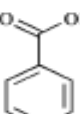


L'oxydation catalytique en phase liquide est connue depuis plus de 100 ans. En effet, Fenton en 1894 utilisait le système catalytique, $[Fe^{2+}/H_2O_2]$ connu maintenant sous le terme de réactif de Fenton, pour oxyder l'acide maléique. Largement utilisée industriellement pour la production de composés chimiques simples, l'importance de l'oxydation catalytique s'est fortement accrue en chimie fine. L'oxydation en phase liquide nécessite l'utilisation des sels ou des complexes de métaux solubles ainsi que d'un oxydant. Unnikrishnan R. Pillai et Endalkachew Sahle-Demessie [23] ont étudié l'effet du sel $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ sur l'oxydation des différents alcènes en présence de O_2 comme oxydant, Les résultats de l'activité et de sélectivité sont regroupés dans les tableaux suivants:

Tableau 1: *Activité et sélectivité pour la réaction d'oxydation des différents alcènes à 2 mmol du sel $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ [23]*

Entry	Alkene	Conversion (%)	Products	Selectivity (%)
1		4		A = 78, B = 22
2		20		A = 55, B = 45
3		8		> 95
4		12		> 95
5		26		> 95

^a Substrate (100 mmol), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (2 mmol), 80 °C, 6 h, O_2 (3.4 bar), N_2 (10.3 bar).

Tableau 2: Activité et sélectivité pour la réaction d'oxydation des différents alcènes à 20 mmol du sel $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ^[23]

Entry	Alkene	Temperature/ °C	Conversion (%)	Products (Selectivity, %)
1 ^b		45	17	   (38) (27) (21)
2		80	62	   (70) (14) (16)
3		80	18	   (16) (16) (68)
4 ^c		60	83	   (73) (5) (14)
5		80	90	   (61) (8) (29)
6		80	44	

^a Substrate (100 mmol), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (20 mmol), 6 h, O_2 (3.4 bar), N_2 (10.3 bar), 400 rpm. ^b Cyclopentadiene = 14%. ^c styrene oxide = 8%

3.3. Préparation des catalyseurs métalliques

Les méthodes de préparation des catalyseurs métalliques ont fait l'objet d'études approfondies par plusieurs chercheurs, le but étant d'optimiser la dispersion des phases métalliques sur les supports ^[21, 24]. Un résultat marquant fut d'établir les bases des méthodes d'imprégnation des supports par échange cationique ou adsorption anionique sur des supports oxydes, notamment les alumines et les silices, permettant d'obtenir de très petites particules de taille homogène et de distribution contrôlée sur la surface des catalyseurs ^[25]. Ces travaux pionniers ont ensuite servi de référence pour les préparations des catalyseurs métalliques sur d'autres supports tels que les argiles ou charbons actifs. Dans le cas des argiles, des traitements très précis

d'activation, saturée en métal ^[26] ou activée par acide ^[27] ont été établis pour augmenter l'activité de ce dernier.

3.4. Méthodes de préparation des solides poreux à base de fer

Il existe de nombreuses méthodes de préparation des catalyseurs contenant du fer, comme la synthèse directe, le dépôt chimique en phase vapeur, l'échange ionique en phase liquide, l'encapsulation ou le greffage de complexes, l'imprégnation, intercalation des argiles... Ces voies d'élaboration conduisent à une multitude d'espèces fer différentes, en intercalation plus ou moins forte avec le support choisi (figure 6 et 7). Ces espèces différentes par leur nature et par leur degré de dispersion avec le support poreux, conditionnent ainsi leur activité catalytique. Un récapitulatif des différentes espèces fer directes dans la bibliographie est présenté ci-dessous :

- ✚ Les espèces fer de structure, en position tétraédrique dans la charpente d'une zéolite ou d'une silice mésoporeuse (substitution mésomorphe).
- ✚ Les espèces fer en position d'échange sous forme monomérique. Ces espèces sont présentes dans les canaux (micro ou mésoporosité) du support.
- ✚ Les espèces binucléaires fer oxo-hydroxo (dimères) ou polynucléaires (petits oligomères) en interaction forte avec les oxygènes de la structure du support (zéolithe ou silice mésoporeuse contenant de l'aluminium).
- ✚ Le greffage de complexes sont encapsulés dans les cavités des zéolithes par encombrement stérique ou retenus par interaction faible dans les silices mésoporeuses (liaisons hydrogène).
- ✚ Les nanoparticules de fer métallique ou d'oxyde de fer de taille variable dans les canaux du support.
- ✚ Les gros agrégats d'oxydes de fer (analogues à des phases oxydes massiques).

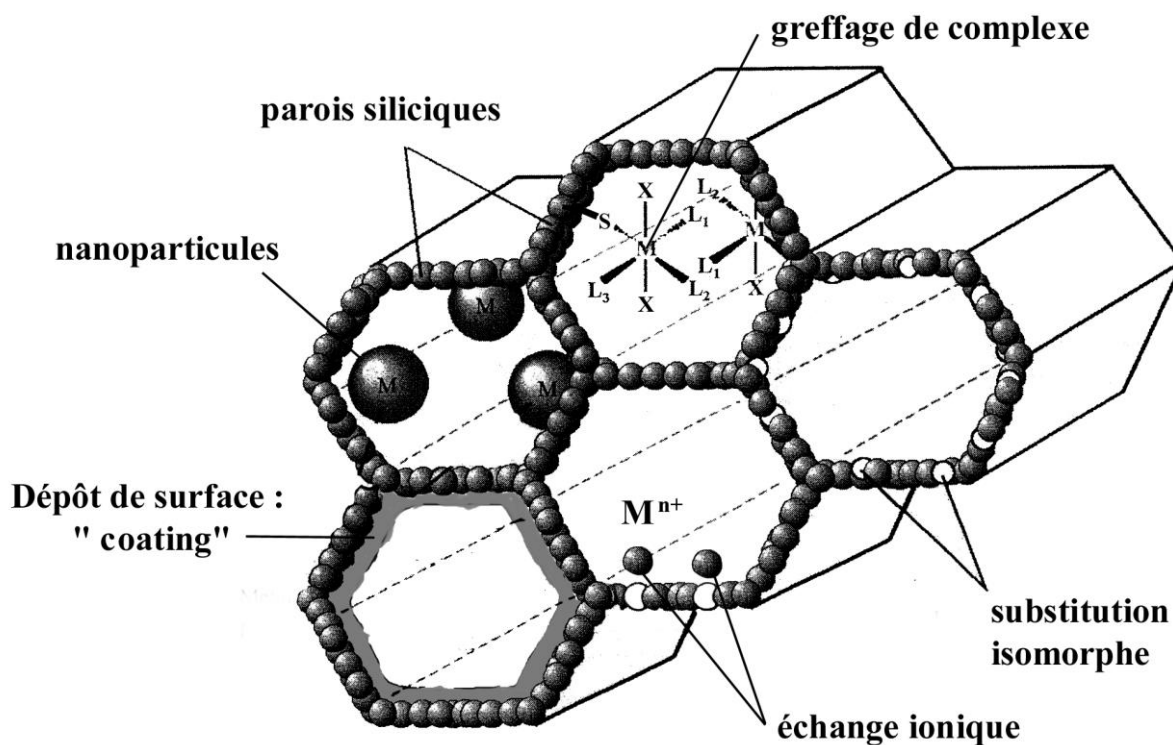


Figure 6 : Présentation schématique des différentes espèces fer présent au sein de solides à porosité contrôlée

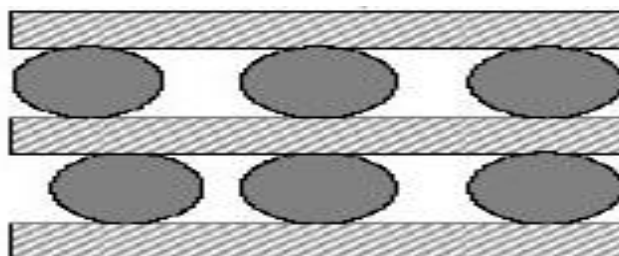


Figure 7 : Espèces fer présent au sein de l'espace interfeuillelet d'argile

II. Système à base d'argile

1. Introduction

Actuellement, une nouvelle famille de solides microporeux dites « argiles à piliers » est largement développée et étudiée. La synthèse d'argiles intercalées a été rapportée la première fois, il ya environ 37 ans. L'augmentation des prix du pétrole en 1973 a stimulé la recherche de nouveaux catalyseurs capables d'augmenter le rendement des fractions plus légères du pétrole brut.

Le succès dans la préparation de ces solides peut être considéré comme conséquence logique de deux faits. D'abord, les premiers résultats publiés sur les argiles organophiles sont apparus bien avant, au début des années 1960 par Fripiat et Coll (1962) [28] et Brindly et Ray (1964) [29], et la chimie d'intercalation des argiles avait été largement étudiée [30].

En Algérie, les réserves de bentonite (argiles) comptent parmi les plus importantes dans le monde. Elles se trouvent dans l'Oranie (Ouest algérien). On relève en particulier, la carrière de Roussel (Maghnia), dont les réserves sont estimées à un million de tonnes [31].

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

2. Généralité sur les argiles pontées

Avant de développer le concept d'argiles à piliers, il s'avère nécessaire de présenter quelques notions de base sur les minéraux argileux.

2.1. Les matériaux argileux

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [32]. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure 8.

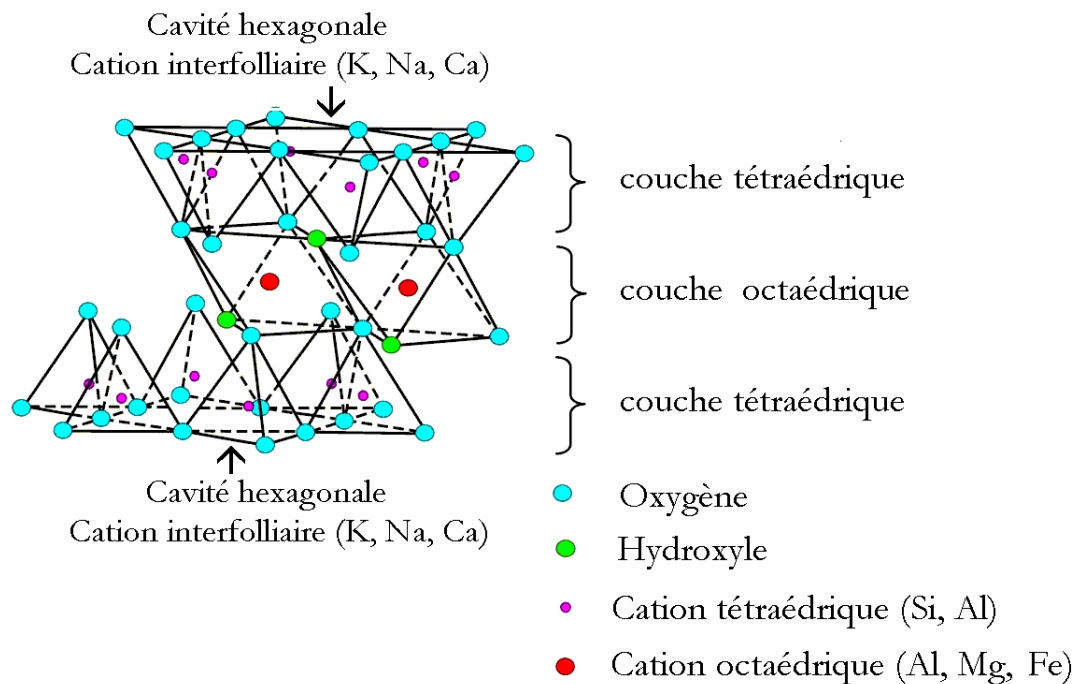


Figure 8: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [33]

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{-2} et OH^{-} ^[34]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{-2} et OH^{-}) et tétraédriques O^{-2} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique*.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($Si^{4+} \rightleftharpoons Al^{3+}, Fe^{3+}$) et /ou octaédrique ($Al^{3+} \rightleftharpoons Mg^{2+}, Fe^{2+}$, ou $Mg^{2+} \rightleftharpoons Li^{+}$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

2.2. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes^[35]:

i) 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.

ii) 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.

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

iv) Minéraux interstratifiés: L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates. La première classification, établie par le comité international de Classification et de Nomenclature des Minéraux argileux en 1966, est basée uniquement sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, établie par Mering et Pedro (1969)^[36], prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution

et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites, que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite. Le tableau 3 présente une classification déduite des travaux de Brindley (1966)^[37] et Mc Kenzie (1975)^[38] qui donne la valeur de la charge permanente du feuillet qui a servi comme critère pour établir une classification des phyllosilicates 2:1 (famille qui nous intéresse dans la présente étude).

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau 3, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites:

i) Kaolinite: Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(Si_2)(Al_2)(O_5)(OH)_4$ par demi-maille^[39]. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets^[35].

ii) Smectites: La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, ont conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédriques du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par du magnésium ou du fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou du magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite). La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici. Cependant, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus souvent étudiées^[40].

iii) *Illite*: Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables: l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires [35, 41]

Tableau 3: Classification des phyllosilicate 2:1 [35]

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

2.3. Les smectites

Comme nous l'avons déjà indiqué plus haut, ce type de phyllosilicates est constitué des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (figure 8). Les minéraux les plus importants de cette famille sont la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite [35]. Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type "jeu de cartes" (figure 9.a).

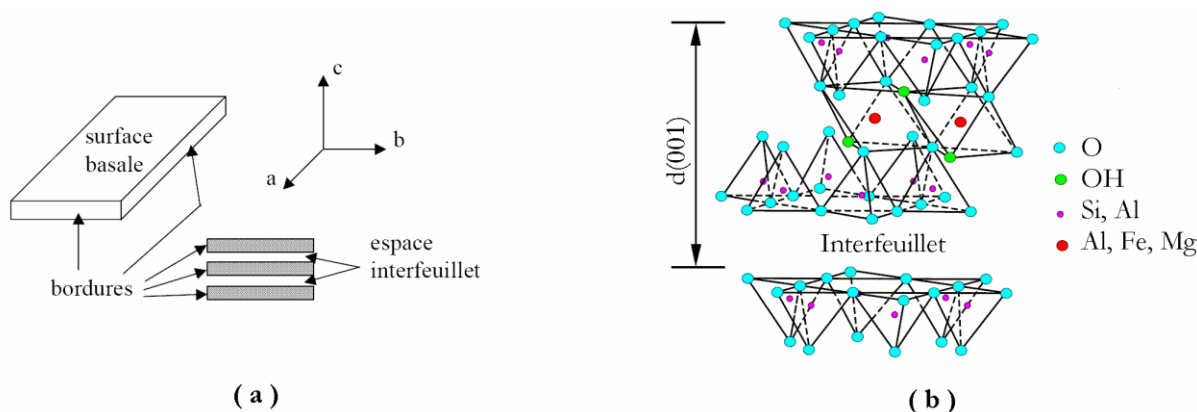


Figure 9: a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets ^[40]. b) Représentation schématique ^[33] de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.

L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 14 Å ^[40]. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire (figure 9.b). Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de "gonflement" des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'"argiles gonflantes", comme nous le verrons plus loin.

Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits "compensateurs". La principale origine de cette charge de surface provient de substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultant du remplacement des cations métalliques du réseau par des cations de même taille mais de charge inférieure. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente. Elle est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence d'eau. D'autres facteurs interviennent également dans la formation de la charge de surface: certaines imperfections au sein du réseau cristallin, la présence de liaisons rompues en bordure des particules, ou celle d'hydroxyles structuraux en surface ^[40]. Pour les phyllosilicates, les espaces qui se trouvent entre les feuillets (figure 9) peuvent être vides ou remplis. Ils sont vides dans le cas où les feuillets sont neutres et occupés par des cations dès que les feuillets de l'édifice présentent un déficit de charge à la suite de substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électro-neutralité du système et en même temps assurent la liaison entre les feuillets adjacents, qui est ici de nature ionique ^[39].

Ces cations peuvent être soit *secs* soit *hydratés*. Les cations les plus fréquents sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Li^+ . Dans le cas des smectites où les cations compensateurs sont hydratés avec la présence d'un film d'eau entre les feuillets concourant à leur écartement, on parle de *minéraux expansibles*. La propriété essentielle de ces minéraux est de se disperser au contact

de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate (figure 10). On caractérise alors chaque phyllosilicate par sa *Capacité d'Echange Cationique (CEC)* définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 g de minéral calciné. Il y a, dans les argiles, deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe [42]:

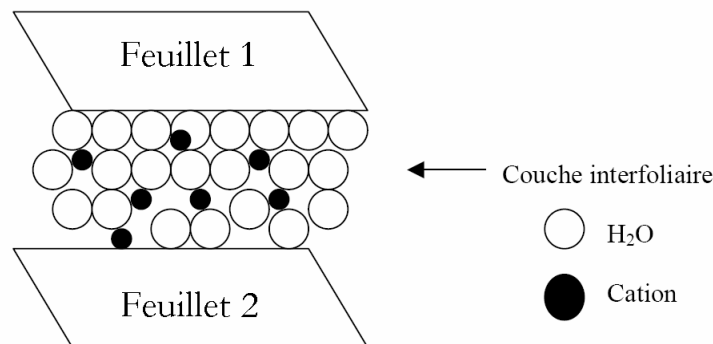


Figure 10 : Représentation schématique de la couche interfoliaire dans le cas de cations interfoliaires hydratés [35]

i) La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne): La plus fréquente est la substitution de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique. C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile [34], la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

ii) Les phénomènes de bordure (CEC externe): Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [35]. Langmuir (1997) [43] a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20 % de la capacité totale d'échange d'une smectite. En résumé, la charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations,

essentiellement le sodium et le calcium dans le cas des smectites. Ces contre-ions sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système et on peut ainsi définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre, ce qui permet une comparaison fiable des différentes données expérimentales.

2.4. La bentonite

Les roches argileuses portent le nom de la bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elles contiennent plus de 85 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanche, grise ou légèrement bleue. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par les propriétés rhéologiques ^[34].

La capacité d'échange cationique (CEC) est une propriété importante des argiles. Dans le cas des montmorillonites, la littérature rapporte des valeurs comprises entre 85 et 160 milliéquivalents pour 100 grammes d'argile ^[40].

Elle a de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, catalyse...).

2.5. Microstructure de la bentonite ^[44]

Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Nous présentons dans cette partie les différents « objets » caractéristiques de cette structure multi-échelle. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement sur la figure suivante:

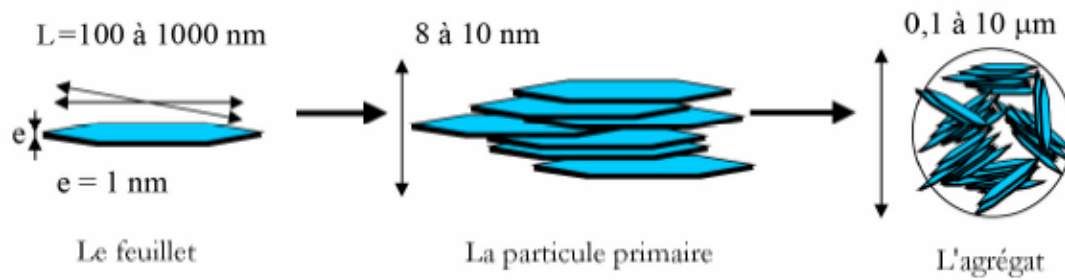


Figure 11: Structure multi-échelle de la montmorillonite^[44]

2.5.1. Le feuillet

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante.

Dans la famille de smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions, et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite « calcique » et de montmorillonite « sodique » pour faire référence à la nature de ces cations.

2.5.2. La particule primaire

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est-à-dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Ils présentent un désordre dans le plan (x ; y) mais sont tous perpendiculaires à la direction z.

2.5.3. L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns.

Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités inter particulaires et inter agrégats.

2.6. Modification physicochimique de la montmorillonite

2.6.1. Hydratation et gonflement

Le gonflement correspond à la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et à la formation d'états hydratés existant sur des domaines précis de pression relative. A l'état sec, la cohésion des empilements des feuillets résulte d'un équilibre entre les forces d'attraction de Van der Waals et les forces électrostatiques entre les feuillets chargés et les cations. En présence d'eau, l'énergie d'hydratation des cations permet à l'eau de rompre cet équilibre en provoquant l'écartement des feuillets et de pénétrer dans l'espace inter lamellaire. [La figure 12](#) schématise les différentes morphologies des smectites hydratées.

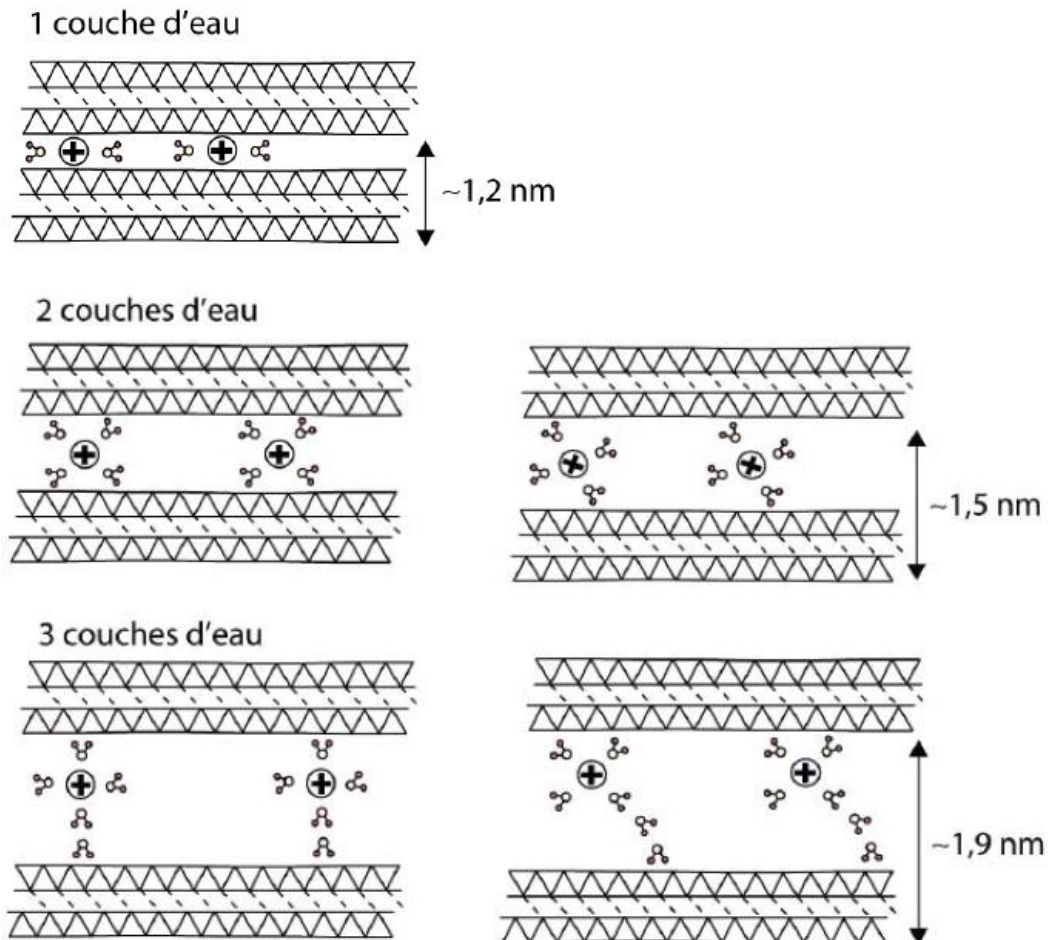


Figure 12: Schématisation de l'hydratation des argiles au niveau de l'espace interfoliaire de 1 à 3 couches d'eau ^[45]

2.6.2. Pontages des argiles

Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires du minéral argileux avec des polycations du métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite (étape 2) à température élevée (300 – 500 °C) pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métallique ^[46] (figure 13). La distance basale interlamellaire d_{001} de la smectite intercalée par des espèces de polycations métalliques (d_2) augmente par rapport à celle caractéristique des minéraux argileux de départ (d_1). Cette distance connaît une légère diminution dans le matériau final d'argile à piliers d'oxydes métalliques (d_3) suite à la déhydroxylation et la déshydratation mises en jeu au cours de la calcination. Le pontage confère aux minéraux argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture de ses espaces interfoliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique, de son volume microporeux et une grande acidité ^[47]. Le développement de ce nouveau type de matériaux permet de plus de doter les minéraux argileux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications innovantes, originales et intéressantes. A cet

égard, certains travaux ^[48-51] ont montré la possibilité d'introduire des piliers d'oxyde de Fer au sein des espaces interfoliaires de montmorillonite engendrant un espacement observé à différentes conditions et d'utiliser le matériau dérivé dans le domaine de la catalyse. Par ailleurs, vu la complexité de préparation et surtout la méconnaissance des structures des polycations de fer, la littérature scientifique ne nous offre que très peu de travaux sur les argiles à piliers d'oxydes de ce métal. En effet, même avec des techniques d'analyse comme la spectroscopie Mössbauer, on n'arrive toujours pas aujourd'hui à identifier avec exactitude les espèces polycationiques malgré les informations sur leurs tailles fournies par la diffraction aux rayons X (DRX).

Concernant l'interaction des argiles avec différents sels précurseurs de fer, pas mal de cas qui ont réussi dans l'intercalation, mais ils ont obtenus des distances d_{001} différentes, nous citons comme exemples: L. Belaroui et A. Bengueddach ^[52], Kanattukara Vijayan Bineesh ^[48], Mandalia *et al*, Yuan *et al* ^[53] Mnju Kurian ^[54], Antonio de Lucas ^[55] et José Luis Valverd ^[56], les valeurs des distances d_{001} obtenus sont respectivement : 63 Å, 72 Å, 65,4 Å, 19,2 Å, 24,8 Å et 20,6 Å. Certains autres travaux, comme celle de Peng Yuan ^[53], et L. Belaroui ^[57] ont obtenus une structure délaminiée.

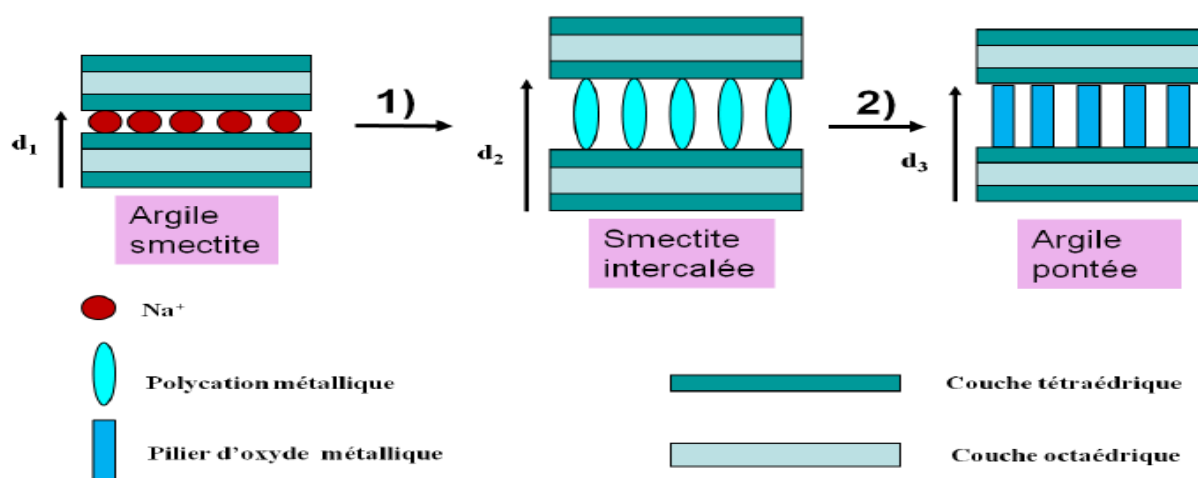


Figure 13: Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles, $d_1 < d_3 < d_2$.

Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal, Etape 2 : calcination

2.6.3. Imprégnation ^[58]

L'opération la plus importante dans la préparation de catalyseurs supportés est l'imprégnation. Cette méthode comporte trois étapes essentielles :

- L'imprégnation du support par un précurseur métallique (nitrates, carbonates, sulfates...) dissous dans un solvant;

- Le séchage du solide imprégné;
- La calcination et l'activation;

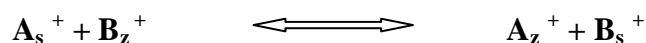
Le précurseur est choisi avec soin en fonction de l'état métallique qu'il permettra d'atteindre. Il faut dans la mesure du possible éviter:

- Les précurseurs qui se décomposent à température trop élevée (risque le frittage du métal);
- Les précurseurs contenant certains ions qui peuvent se comporter comme des poisons du catalyseur (chlorures, sulfates par exemple);
- Les précurseurs organiques qui laissent du coke après calcination.

La sélection du support et du précurseur étant faite, le dépôt du précurseur est réalisé selon deux types d'imprégnation: l'imprégnation avec interaction ou l'imprégnation sans interaction entre le précurseur et le support.

2.6.3.1 *Imprégnation avec interaction*

Dans ce cas, le précurseur interagit avec le support par différents types de liaisons comme celles de Van der Waals, covalentes, ou encore ioniques. Le précurseur se partage entre la solution et l'interface solide-liquide selon sa concentration en solution, sa nature et celle du support, la surface spécifique du support, la température, le pH, etc. Ce type d'imprégnation est le cas le plus fréquent et résulte d'opérations d'échanges ioniques, après mise en contact du solide avec une solution aqueuse d'un sel métallique à une température donnée. Les cations A_s , présents dans la solution, diffusent vers l'intérieur des pores et se substituent aux cations de compensation du solide B_z , jusqu'à atteindre l'équilibre, selon le schéma de réaction suivant:



Où les indices s et z se rapportent respectivement aux cations en solution et en phase solide.

2.6.3.2 *Imprégnation sans interactions*

Dans l'imprégnation sans interactions, le mouillage du support est réalisé avec une solution qui contient le sel précurseur. Deux cas peuvent être distingués selon que la porosité du support soit remplie au départ par l'air ambiant ou préalablement remplie par le solvant. L'imprégnation est dite « capillaire » dans le premier cas et « diffusionnelle » dans le second cas.

► **Imprégnation capillaire**

L'imprégnation capillaire est principalement caractérisée par son exothermicité, et par les pressions capillaires développées dans les pores, autrement dit la vitesse avec laquelle les pores sont remplis.

Exothermicité : Un dégagement de chaleur se produit lors de la substitution de l'interface solide-gaz par une interface solide-liquide. Ce phénomène est souvent sans grande conséquence sur la qualité de l'imprégnation excepté dans les cas particuliers suivants:

- Le précurseur a une concentration proche de celle à la saturation,
- La solution présente un mélange de plusieurs précurseurs métalliques.

La fixation du solvant (eau) à la surface du solide lors de l'emploi d'une solution ayant une concentration en précurseur voisine de la saturation conduit à la fois à une augmentation de la température et à une précipitation d'un composé mixte ayant une composition éloignée de la solution mère. Pour éviter ces phénomènes indésirables, une des solutions envisagées consiste à prétraiter le support par un courant de vapeur d'eau surchauffée (désactivation du support) à des températures inférieures à 200 °C. Cette opération conduit à la formation d'un film liquide à la surface du solide (couche adsorbée). Ainsi, lors de l'immersion du support dans la solution mère, les phénomènes de fixation du solvant à la surface du support peuvent être évités, entraînant une minimisation de l'élévation de température à l'échelle locale.

Pressions développées dans les pores et temps de pénétration par capillarité: dès la mise en contact de la solution avec le support, celle-ci est aspirée à l'intérieur des pores. Une partie de l'air présent dans la porosité va être emprisonné et comprimé dans les pores sous l'effet des forces capillaires. La différence de pression, ΔP_c , entre deux phases séparées par une interface courbe peut être représentée par l'équation de Laplace :

$$\Delta P_c = \frac{2\gamma_{LV} \cos \alpha}{r_{pore}}$$

Où r_{pore} représente le rayon des pores, α l'angle de contact, γ_{LV} la tension superficielle à l'interface liquide-gaz.

Si on considère que le liquide mouille parfaitement la surface, cette équation conduit à des valeurs très élevées de la tension capillaire pour des rayons de pores inférieurs à 100 Å.

Par ailleurs, le temps nécessaire à la pénétration du liquide dans les pores peut être estimé à partir de l'équation suivante, tirée du modèle du faisceau capillaire parallèle :

$$t_{cap} = \frac{2\mu x^2}{\gamma_{LV} \cos \alpha'_{pore}}$$

Où μ est la viscosité du liquide et x , la longueur du pore équivalent au rayon de la particule multiplié par le facteur de tortuosité.

Le remplissage des pores est un phénomène rapide, mais dans la réalité il faut tenir compte de d'un phénomène parasite, l'élimination de l'air occlus. Certains auteurs ont étudié la cinétique d'imprégnation d'une solution dans deux supports, l'un microporeux caractérisé par une répartition de taille de pores monomodale et l'autre à répartition bimodale (micropores et macropores). Il en ressort que pour un solide microporeux, l'imprégnation est limitée par la cinétique de dissolution de l'air ; alors que pour un support à répartition bimodale la solution parvient très vite dans les macropores, puis s'introduit dans les micropores avoisinants en chassant l'air occlus vers les macropores.

La dissolution de l'air dans les macropores sera plus longue que dans le cas d'un solide microporeux du fait des pressions capillaires plus faibles. On peut s'affranchir de ce phénomène en réalisant une imprégnation sous vide, mais cette alternative est peu utilisée à l'échelle industrielle.

► *Imprégnation diffusionnelle*

L'imprégnation diffusionnelle consiste à réaliser dans un premier temps l'inhibition du support par le solvant, puis de son immersion dans une solution contenant le précurseur métallique. Ce sel métallique va migrer lentement dans les pores sous l'effet d'un gradient de concentration entre le milieu extragranulaire et le front d'avancement du soluté. Le temps de migration sera bien plus long que dans le cas de l'imprégnation capillaire.

Bien entendu, dans le cas d'une imprégnation diffusionnelle, un excès de solution est nécessaire ce qui peut être délicat à mettre en œuvre dans le cas d'utilisation de précurseurs métalliques contenant des métaux nobles.

2.6.3.3. Le séchage

Après l'étape d'imprégnation, le support est généralement séché à des températures comprises entre 80 °C et 200 °C afin d'éliminer le solvant. Il faut préciser que l'étape de séchage a un effet notable sur la répartition des espèces métalliques lors d'une imprégnation sans interaction. Ce phénomène de redistribution du précurseur est attribué à la présence des gradients locaux de concentration et de température au sein de la matrice poreuse qui affectent les processus de capillarité, de diffusion et de précipitation.

Selon certains auteurs, la qualité du produit obtenu dépend du contrôle et de la maîtrise des paramètres clés du processus de séchage à savoir:

- La composition de l'atmosphère du séchoir;
- Du couplage des cinétiques de transfert de chaleur et de matière;
- Le niveau de température.

Les phénomènes mis en jeu lors du séchage sont schématisés sur la figure suivante:

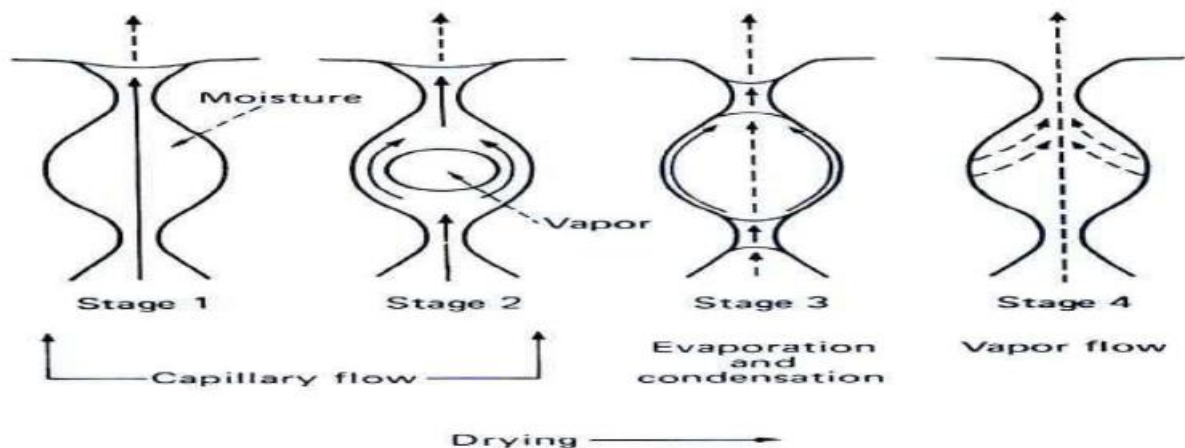


Figure 14: Les étapes du Séchage

Initialement, les pores sont saturés en liquide de même qu'un film liquide recouvre la surface. Dans ces conditions, le séchage est localisé à la surface externe du solide, la vitesse de séchage est contrôlée par le transfert externe de chaleur et de matière, fortement conditionné par l'hydrodynamique du séchoir (étape 1). Une fois que l'eau superficielle est éliminée, l'évaporation prend place à l'intérieur des pores. La vapeur ainsi générée dans les pores permet au liquide d'en être exclu (étape 2). Si le séchage est trop rapide, la surpression créée par une évaporation locale peut entraîner un éclatement des pores. Dans l'étape 2, l'eau évaporée est celle qui est liée à la matrice du solide par les forces capillaires (eau solvant).

Le séchage se poursuivant, le liquide fixé à la matrice du solide par les forces capillaires se vaporise et seule l'eau adsorbée et l'eau liée par liaisons chimiques resteront dans les pores (étape 3). Cette troisième étape dite « étape d'évaporation-condensation » est caractérisée par l'évaporation de l'eau dans les pores de grandes dimensions et une condensation partielle dans les pores de très faibles dimensions.

La dernière étape consiste à éliminer l'eau adsorbée jusqu'à atteindre l'humidité résiduelle souhaitée (étape 4). La teneur en eau finale du solide est le plus souvent conditionnée par la température finale du solide et l'humidité absolue du gaz présent dans le séchoir. Dans le cas d'un support présentant une microporosité, l'humidité résiduelle sera préférentiellement localisée dans les pores de plus faible taille par phénomène de capillarité.

Précisons enfin, qu'au fur et à mesure que l'évaporation du solvant progresse, la solution se concentre dans les pores jusqu'à atteindre la limite de solubilité du précurseur. Le dépôt de ce dernier va alors se produire selon la vitesse de séchage de deux manières différentes:

- si la vitesse de séchage est faible, l'évaporation se fera dans des conditions douces. Le liquide a le temps de diffuser du cœur des particules vers la surface. Le dépôt se fera sur la plus grande partie de la surface des pores. L'augmentation de la concentration se faisant de façon progressive, il en résulte un dépôt solide peu divisé ;
- si la vitesse de séchage est importante, un fort gradient de température est généré induisant la migration de la solution à l'extérieur des pores. Le dépôt se fera au niveau des zones d'évaporation les plus intenses, ménisques et film.

Les sursaturations en précurseur atteintes sont importantes, le dépôt solide sera très divisé.

2.6.3.4. La calcination

Cette opération peut modifier les propriétés physiques (surface spécifique, volume poreux), ainsi que les propriétés des catalyseurs (activité, sélectivité). Elle consiste à mettre le solide dans un four ou dans un courant d'air à haute température (400 °C à 600 °C).

Dans le cas des catalyseurs supportés, l'objectif est d'améliorer la porosité, la dispersion du métal dans le support, et la résistance mécanique. Pendant la calcination diverses transformations peuvent avoir lieu:

- Décomposition thermique des précurseurs, entraînant la libération de produits volatils et augmentant la porosité du catalyseur ;
- Modification de la texture par frittage.

Lors de l'étape de calcination sous air, les sels métalliques précurseurs sont transformés en oxydes métalliques.

La calcination doit être très bien maîtrisée car la porosité finale et la dispersion du métal dépendent des conditions opératoires suivies. Une température trop élevée conduit à un frittage du métal et/ou du support, ce qui a pour conséquence une diminution de la surface spécifique et donc de l'activité.

3. Application catalytique des argiles pontées

Vu l'abondance de cette matière première (argile) et la procédure simple de synthèse des argiles pontées dans des conditions modérées comparée à la synthèse des zéolithes ^[59, 60] d'une part, et l'ouverture des pores des argiles pontées d'environ 1 nm ou même plus ^[59] alors que la largeur des pores des zéolithes est comprise entre (0,3-0,7 nm) ^[60] d'autre part, ces nouveaux matériaux offrent des possibilités intéressantes pour servir comme tamis moléculaires ainsi que comme des catalyseurs sélectifs pour une large gamme de réactions. Les argiles possèdent une grande surface sur laquelle, on peut supporter plusieurs réactifs. Ils peuvent également fournir, une variété de types de sites actifs, qui peuvent être co - actif avec le réactif supporté. H. Gao ^[61], M. M. Najafpour ^[62], et S. Boudjema ^[63] ont discuté les résultats de la caractérisation des différents matériaux supportés sur l'argile, ainsi que les performances catalytique de ces matériaux sur la réaction d'oxydation.

Les propriétés catalytiques des argiles pontées dépendent de la nature des piliers d'oxyde de métal simples ou mixtes ^[64-66] ainsi que la nature de l'argile de départ et des cations dans l'espace interfoliaire qui contribuent d'une façon significative à l'acidité totale de l'argile.

Nous présentons un bref aperçu des réactions qui peuvent être catalysées par l'acidité de Lewis des argiles pontées par le fer.

Tableau 4: Types et exemples de réactions catalysées par un acide de Lewis sur les argiles intercalées au fer.

Type de réaction	Exemple	catalyseur	Références
Oxydation	L'ouverture de l'oxyde de styrène	Fe-PILC clay	[51]
Friedel-Crafts alkylation et acylation de composés aromatiques	La benzylation du benzène avec le chlorure de benzoyle	Al FePILC	[50]
Réarrangements	Citronellal à menthone et Isomenthone Citronellal à pulégol et isopulégol	Al/Fe-PILC à 80 °C Al/Fe-PILC à température ambiante	[67]

Mokaya et Jones [68] ont montré qu'un traitement acide préliminaire des montmorillonites avant l'étape de pontage conduit à un catalyseur avec une acidité de Brønsted plus élevée et une activité importante dans certaines réactions comme le craquage. Schutz et coll [69] font une observation similaire. Ils ont notés également que des argiles traitées à l'acide avant pontage présentent une acidité de Brønsted, une distance basale et une porosité plus importantes.

L'augmentation de l'acidité de Brønsted afin d'améliorer l'activité catalytique, a été le but de plusieurs d'autres travaux, nous citons comme exemple: Soumaya Bouguerra Neji, [27], et N. Besbes [70] qu'ils ont utilisé des catalyseurs à base d'argile activée par acide pour les réactions d'estérification et d'acétylation respectivement ; afin d'avoir une bonne acidité du catalyseur, ils ont optimisé les conditions opératoires (l'effet de la concentration de l'acide pour le traitement d'argile, le temps et la température de l'activation).

Pour sa part, Tzou [71], a effectué une synthèse bibliographique en présentant les différents travaux publiés en relation avec les différentes conditions de synthèse, de caractérisation et d'application des argiles à piliers de fer dans le domaine de la catalyse.

Les travaux menés par Knattukara ^[72] sur l'oxydation de H₂S en présence du vanadium supporté sur une argile intercalée au fer avec différents pourcentage de vanadium (2, 4, 7 et 10 %) et l'oxygène comme oxydant, ont obtenus des conversions entre 75 et 97 %.

Shiwei Zhou et son équipe ^[73] ont élaboré les matériaux Al-Fe-Mont et Al- Fe-Cu-Mont par intercalation de ces métaux avec différentes pourcentages (5/1 et 5/0,5/0,5 respectivement). Ces matériaux sont testés dans la réaction de l'oxydation de 4-chlorophénol, en présence de H₂O₂ comme oxydant, les conversions obtenues sont entre 40 et 98 %, selon les conditions opératoires.

Swahney ^[74], a orienté ses travaux essentiellement vers l'adsorption de trois composés phénoliques (orthométhyl-, métaméthyl- et orthochloro-phénol) sur des montmorillonites homoioniques du Wyoming sous deux atmosphères gazeuses différentes (azote et air). A travers les résultats publiés, il a montré que l'adsorption et la polymérisation du phénol sont beaucoup plus importantes en milieu aéré qu'en milieu azoté selon l'ordre séquentiel suivant : Fe- > Al- > Ca- > Na-bentonite.

Benghalem et son équipe, de leurs côtés, ont étudié la propriété d'adsorption des argiles. Ils ont testé ce phénomène sur le traitement des eaux usées, et ils ont obtenus des bonnes résultats ^[75, 76].

III. Systèmes à Base de vanadium

Le vanadium est un métal très spécial avec des propriétés mécaniques uniques. En outre, il est le métal le plus important pour la catalyse des réactions d'oxydation. Les états d'oxydations de l'atome de vanadium varient de deux à cinq, et ce fait est responsable de son utilisation en tant que catalyseur.

1. Structure moléculaire des oxydes de vanadium

La configuration électronique du vanadium est [Ar] 3d³ 4s². Les principaux états d'oxydation sont +2, +3, +4 et +5. V⁵⁺ (d⁰) peut être présent dans un environnement tétraédrique (VO₄), pentaédrique (VO₅) et octaédrique (VO₆), il a tendance à former des polyoxanions. V⁴⁺ (d¹), il est également stable et est surtout présent dans la coordination pyramidale à base carrée ou pseudo octaédrique comme un cation isolé. D'autres états d'oxydation comme V³⁺ (d²) et V²⁺ (d³) qui sont moins stables et sont présents seulement sous les conditions réductrices. Les oxydes de vanadium se trouvent à l'état liquide ou à l'état solide ^[77].

1.1. Structure de l'oxyde de vanadium à l'état liquide

Les états d'oxydation les plus importants dans une solution aqueuse sont V^{5+} et V^{4+} . Les espèces spécifiques des oxydes de vanadium qui peuvent exister dépendent du pH de la solution et de la concentration des oxydes [78]. V^{2+} et V^{3+} sont instables, ils sont oxydés respectivement par l'eau et l'air. Les espèces V^{2+} ne sont pas très connues tandis que les espèces V^{3+} sont présentes sous forme hexa-aqua dans des solutions acides [77].

1.2. Structure de l'oxyde de vanadium à l'état solide

Les principaux oxydes de vanadium sont V_2O_5 , VO_2 , V_2O_3 et VO .

V_2O_5 est un oxyde acide rouge-orange dans lequel les cations de vanadium sont présents en octaèdres déformés. La structure de V_2O_5 est souvent approchée à des rubans en zig-zag formant des pyramides à base carrée de VO_5 comme le montre la figure 15. Par conséquent une unité d'oxyde de vanadium se compose d'une coordination octaédrique avec trois groupes distincts de liaisons vanadium-oxygène [79]. Il est légèrement soluble dans l'eau, conduisant à une solution jaune pâle. Il se dissout également dans NaOH pour donner des solutions incolores des ions de vanadates VO_4^{3-} . Les ions dioxovanadium (VO_2^+) sont formés dans des solutions d'acide fort [77].

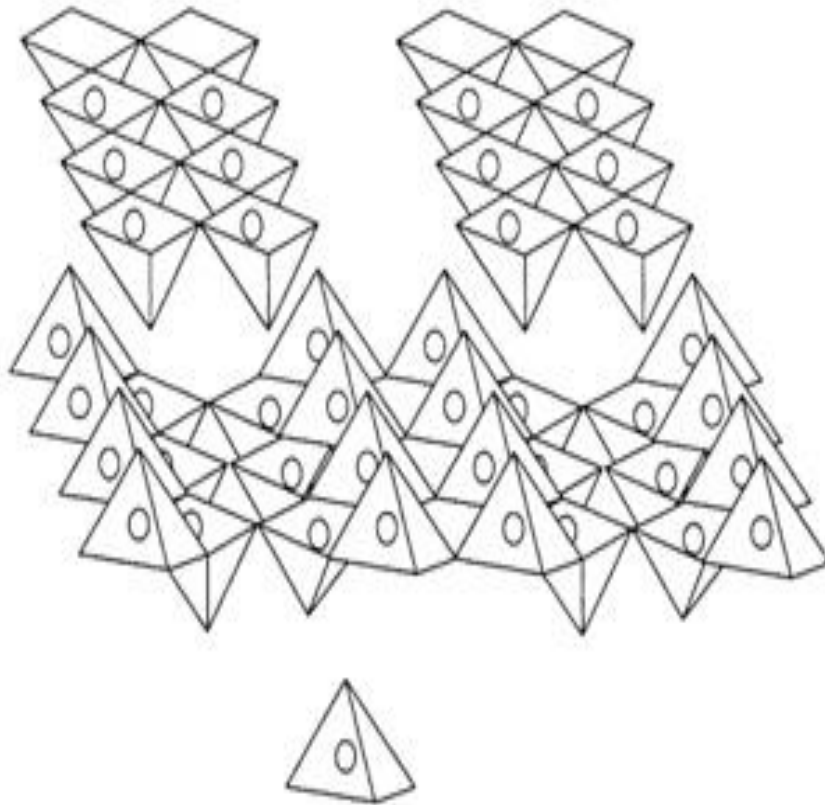


Figure 15: Structure de V_2O_5 cristallin ^[79]

Le bleu foncée de l'oxyde de vanadium VO_2 est obtenu par une réduction douce de V_2O_5 ^[77]. Il a une structure de type rutile tétragonale au dessus de $67\text{ }^\circ\text{C}$ et une structure monoclinique au dessous de cette température ^[80] (figure 16). C'est un oxyde amphotère. Il se dissout dans les acides non oxydants conduisant à une couleur bleu des ions VO^{2+} , qui apparaissent dans l'eau sous forme d'une bipyramide tétragonale de $VO(H_2O)_5^{2+}$ ^[77].

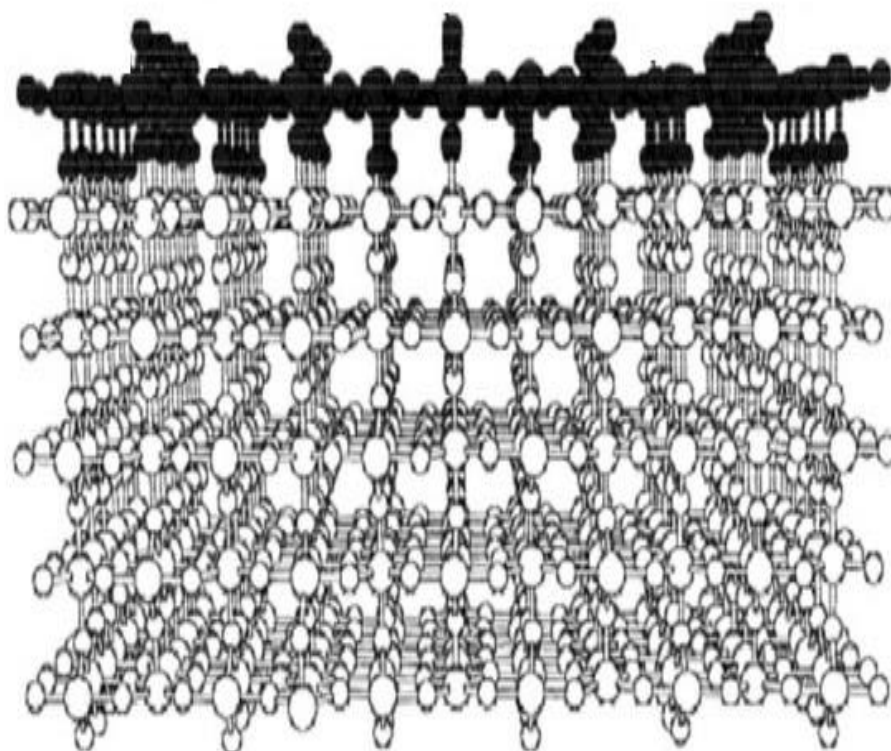


Figure 16: Structure monoclinique de VO₂ cristallin ^[80]

L'oxyde de vanadium basique V₂O₃ a une couleur noire avec une structure de corundum. Il est obtenu par la réduction de V₂O₅ en présence d'hydrogène ou par monoxyde de carbone, mais il est souvent déficient en oxygène. Il se dissout dans des acides aqueux en donnant une solution bleue ou verte de V³⁺ qui est fortement réducteur.

Le VO a une couleur grise, possède un comportement pseudo- métallique. Il se dissout dans les acides minéraux pour donner une solution violette de V²⁺ sensible à l'air.

2. Application catalytique des oxydes de vanadium

Le vanadium a des usages industriels importants, notamment en métallurgie ferreuse où on utilise de 75 à 85 % de tout le vanadium produit comme élément d'alliage pour la fabrication d'aciers spéciaux. Le vanadium pur est très rarement utilisé car il réagit facilement avec l'oxygène, l'azote et le carbone, à une température relativement faible (300 °C) ^[81]. Le vanadium est combiné avec le chrome, le nickel, le manganèse, le bore, le tungstène et d'autres éléments pour produire des aciers carboniques très résistants. Le vanadium peut être une composante des aciers de structure utilisés en construction, dans le transport, en

ingénierie, en chaudronnerie et dans les aciers d'outils. Il est ajouté à l'acier sous forme de ferrovandium (un alliage fer-vandium contenant de 40 à 80 % de vanadium) ou de carbure de vanadium^[82]. Le vanadium est aussi un élément majeur dans les alliages de titane à grande résistance. Les alliages de vanadium avec les métaux non ferreux (p. ex., l'aluminium, le titane, et le cuivre) sont très utilisés dans l'industrie atomique, l'aviation et la technologie aérospatiale^[81].

Dans l'industrie chimique, les oxydes de vanadium ont des rôles importants à jouer comme catalyseurs dans la synthèse de l'acide sulfurique et de plastiques, dans l'oxydation de composés organiques, dans le craquage du pétrole, dans la purification des gaz d'échappement et dans l'oxydation de l'éthanol et des alcènes. Plusieurs travaux ont étudié la préparation de ce type de catalyseurs, parmi toutes les préparations décrites dans la bibliographie, nous avons choisi de présenter uniquement deux exemples, pour lesquels le vanadium est déposé sur une argile intercalée au fer.

1) Kanattukara Vijayan Bineesh^[72], a élaboré des matériaux à base de vanadium, afin d'étudier leurs performances catalytiques pour la réaction d'oxydation de H₂S. Le matériel de départ c'était une montmorillonite saturée en sodium, après l'intercalation de fer, le vanadium est déposé sur le Fe-Mont avec différents pourcentages (2, 4, 7 et 10 %) par imprégnation de NH₄VO₃ qui est dissous dans l'acide oxalique, après séchage de 20 h à 80 °C, les échantillons sont calcinés à 400 °C pendant 3 h. La composition chimique a montré que les espèces Fe₂O₃ diminuent avec l'augmentation de vanadium, le tableau 5 résume les résultats de cette étude.

Tableau 5: Composition chimique (w %) des échantillons

Echantillons	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	V ₂ O ₅
Na-Mont	56,68	29,20	2,24	4,51	5,84	–
Fe-Mont	40,8	24,69	30,13	<<	3,88	–
2wt% V/Fe-Mont	40,35	23,70	27,19	<<	3,27	2,05
4wt% V/Fe-Mont	40,31	23,40	24,11	<<	3,69	4,45
7wt% V/Fe-Mont	40,52	24,48	18,70	<<	3,83	7,48
10wt% V/Fe-Mont	39,21	24,53	17,10	<<	3,86	10,39

<< : inférieurs à 0,001 Wt %

2) Manju Kuriun^[54], a étudié l'activité catalytique du vanadium déposé sur une argile intercalée par le fer pour la benzylation de benzène avec le benzyl chloride. Il a montré que

l'échange de métal de transition dans l'argile intercalée a entraîné une bonne acidité et propriétés textural. La composition chimique et les surfaces a indiqué la présence de métal échangé dans le réseau poreux.

IV. Systèmes à base de Nickel

1. Introduction

Le nickel est un métal blanc argenté qui possède un éclat poli. Il fait partie du groupe des métaux non-ferreux. C'est un métal ductile (malléable). On le trouve sous forme combinée au soufre dans la millérite, à l'arsenic dans la nickéline.

Comme tous les métaux non-ferreux, le nickel ne peut pas être créé artificiellement ni détruit. Il est 100 % recyclable et à l'infini. Actuellement dans Union Européenne, environ 80 % des produits contenant du nickel arrivés en fin de vie sont collectés et recyclés. Au niveau mondial, ce sont plus de 50 % du nickel en fin de vie qui est recyclé.

2. Principaux degrés d'oxydation

Le nickel existe essentiellement aux degrés d'oxydation 0 (métal) et +II. On peut le rencontrer au degré d'oxydation -I dans l'ion $[\text{Ni}(\text{CO})_6]^{2-}$, +I dans le composé $[\text{NiBr}(\text{PPh}_3)_3]$, +III dans l'ion $[\text{NiF}_6]^{3-}$, +IV dans l'ion $[\text{NiF}_6]^{2-}$.

Au degré d'oxydation +II, le spin dépend de la géométrie : Spin $S = 1$ pour un site octaédrique (NiO , $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$) et spin $S = 0$ pour un site plan carré ($[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$).

3. Application catalytique des oxydes de Nickel

S. Wang et col. ^[83] ont étudié le reformage sec du méthane par CO_2 (RMC) sur une série de catalyseurs à base de nickel supporté sur différentes argiles: (5%)Ni/Bentonite et (5%)Ni/(montmorillonite-pure). L'étude a été réalisée dans le domaine de température 500-800 °C. De très bonnes performances catalytiques ont été obtenues à 800 °C avec une conversion du méthane dépassant 85 %. Selon ces auteurs, l'activité catalytique dépend des propriétés texturales de l'argile et particulièrement de sa structure poreuse (mésoporeuse).

T. Mudrinić ^[84], a étudié l'effet de Ni sur une bentonite intercalée par le fer et l'aluminium, et leur performances sur la réaction d'oxydation de phénol. Les analyses DRX ont montré que l'introduction de nickel a diminué la distance basale d_{001} de 1,75 nm à 1,43 nm, et la composition chimique a montré une augmentation des espèces d'oxyde d'aluminium et diminution des espèces d'oxydes de fer, le [tableau 6](#) résume les résultats de cette étude.

Tableau 6: Composition chimique (w %) des échantillons

Echantillons	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	NiO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Argile brut	66,0	24,6	2,4	2,5	3,1	<0,01	0,5	0,7	0,2
NaMont	68,6	21,8	2,4	0,5	2,5	<0,01	3,4	0,6	0,2
AlFe10	56,5	31,3	9,2	0,1	1,9	<0,01	0,4	0,5	0,1
AlFe10Ni5	56,4	31,9	8,9	0,1	1,6	0,1	0,4	0,5	0,1
AlFe5Ni5	61,1	31,3	4,8	0,1	1,6	0,1	0,4	0,5	0,1

10 et 5 représentent les pourcentages de métal

Les résultats du test catalytique ont prouvé que la présence de Ni s'est révélée être bénéfique pour la stabilité des électrodes dans le processus d'électro-oxydation du phénol.

L'introduction de nickel dans une montmorillonite intercalée par le fer et l'aluminium a aussi été étudié par Han Gao ^[49], afin d'améliorer la performance catalytique des argiles à piliers métalliques pour l'oxydation des peroxydes par voie humide (CWPO). Il a montré que l'introduction de nickel dans la solution de pontage peut stabiliser l'oxohydroxide de fer (FeOOH), qui est actif pour la réaction CWPO. En faisant varier le rapport Fe/Ni, les résultats ont révélés que le comportement catalytique des matériaux a diminué pour une faible quantité de fer, d'après lui c'est peut être attribuée à la formation des grands agrégats de fer.

Antonio de Lucas ^[55] et Manju Kurian ^[54], ont déposé le nickel sur une montmorillonite intercalée par le fer, dans le but de la Synthèse catalytique de nanofibres de carbone et la benzylation de benzène respectivement. Ils ont montré que le dépôt du nickel favorise la décomposition de l'éthylène, avec une conversion élevée de C₂H₄ et une conversion de benzène de 100 %.

Ezzeddine Bouhlel ^[85], a étudié l'époxydation de différentes oléfines par l'oxygène en présence des catalyseurs de nickel imprégné sur une montmorillonite K10. Les tableaux 7 et 8 résument les résultats de cette étude.

Tableau 7: Epoxydation des oléfines sur catalyseur Ni/K10 ^[85]

Oléfines	Conversion (%)	Rendement (%)
2,3-diméthyl-2-butene	90	50
1-hexène	61	53
2-méthyl-1-pentene	98	67
2,3,3-triméthyl-1-butene	100	92
1-octène	57	29
2-méthyl-1-heptène	100	67
2,4,4-triméthyl-1-pentène	95	81
2,4,4-triméthyl-2-pentène	100	76
1,3,5-triméthyl-1-cyclohexène(cis+trans)	97	97
2-méthyl-1-undecène	100	100
Cyclopentène	89	34
Cyclohexène	97	71
Cycloheptène	100	89
1-méthylcyclohexène	100	87
Cis-cyclooctène	100	100
Cyclododécène (cis+trans)	94	80
1,5, 9-cyclododecatriène trans-trans-cis	99	43
4-vinylcyclohexène	90	85
Trans stilbène	100	95
Norbormène	100	74
5-norbormène-2-méthanol(endo/exo)	96	78
Limonène	92	75

Oléfines 5 mmol, masse de catalyseur 50 mg, i butyraldehyde 11 mmol dans méthylène chloride 10 mL, température ambiante, pression 10 bars.

Tableau 8: L'époxydation dans le *t*-butanol sous 30 bars d'air

Oléfines	Temps de réaction (h)	Conversion (%)	Rendement (%)
1-Hexène	16	98	40
Cyclohexène	16	93	31
1-Méthylcyclohexène	16	100	83
Cyclopentène	16	60	12
Cycloheptène	4	67	36
Cis cyclooctène	4	85	65
Norbormène	3	95	63
Styrène	16	91	11
Limonène	4	93	67
α -pinène	16	100	26
β -pinène	16	97	10

Oléfines 5 mmol, masse de catalyseur 50 mg, i butyraldehyde 11 mmol dans méthylène chloride 10 mL, température ambiante, pression 30 bars.

V. Application à l'époxydation de cyclohexène

Beaucoup d'efforts ont été fournis pour le développement de nouveaux catalyseurs actifs et sélectifs en époxydation du cyclohexène. Cette réaction donne lieu à de grandes quantités de sous-produits résultants de réactions secondaires, comme l'oxydation en position allylique, l'ouverture du cycle des époxydes par l'hydrolyse ou solvolysse, le réarrangement de l'époxyde, voire la rupture totale des liaisons C=C. L'époxydation du cyclohexène est aussi l'un des cas les plus difficiles par suite de l'oxydation allylique et de l'ouverture de l'époxyde ^[86].

L'époxydation catalytique du cyclohexène en phase liquide est une réaction commercialement importante pour produire l'oxyde de cyclohexène, composé intermédiaire en chimie fine. La production d'époxydes ouvre la voie au développement de procédés chimiques doux et verts pour la synthèse de l'acide adipique, matière première utilisée dans la production de nylon ^[87].

Sanaa el korso ^[88] et Driss Lahcene ^[89] ont étudié l'époxydation de cyclohexène par les oxydes en présence de TBHP comme oxydant, les sélectivités en époxyde sont : 77 % et 79 % respectivement. Les travaux menés par A. Satyanarayana Reddy ^[90], sur la même réaction, en présence de Fe/CeO₂ comme catalyseur et l'oxydant H₂O₂, ont montré que l'activité catalytique a une corrélation avec la composition et les propriétés acides de catalyseur.

Nawel Ameer ^[91] a utilisé des oxydes supportés à base de fer, Les performances catalytiques des catalyseurs ont été évaluées en réaction d'oxydation du cyclohexène en phase liquide et sous pression d'oxygène moléculaire O₂. Les résultats des tests catalytiques ont révélé que les matériaux préparés possèdent des activités variables qui dépendent du catalyseur mis en jeu, du rapport Ti/Fe, des méthodes de préparation, des interactions Fe-Ti, Au-Ti et Fe-Au ainsi que des méthodes d'introduction du fer dans le cas des catalyseurs bimétalliques.

Pour Schmidt et al. ^[92], la sélectivité en oxyde de cyclohexène est 90 % en présence de peroxyde d'hydrogène et de Ti-zéolithe comme catalyseur.

Avec les argiles peu des travaux, sont cités en littérature qui sont intéressés à l'époxydation du cyclohexène. Nous citons comme exemples quelques recherches relatives à l'application des argiles naturelle ou pontées dans cette réaction. Y. peng a utilisé une montmorillonite naturelle ^[93], A.Dali ^[94], I.Rekkab ^[95], N.Belaidi ^[96], S.Boudjema ^[97], ont choisi d'intercaler une bentonite par une solution pontante à base de différentes métaux. L'argile pontée testée dans la réaction de conversion du cyclohexène a manifesté de grandes sélectivités.

VI. Références

- [1] P. Jing, Z. ZHao, Z. Dai, D. Wei, M. Tang, X. Wang, Influence of reactions on product distribution in the green oxidation of cyclohexene to adipic acid with hydrogen peroxide, *Catalysis Today*, 175 (2011) 619-624.
- [2] G.A. Olah, *Friedel-Crafts and related reactions*, World Scientific 1964.
- [3] S. Pai, A. Bajpai, A. Deshpande, S. Samant, Friedel-Crafts Benzylolation of Arenes Using FeCl₃ Impregnated Montmorillonite K10, *Synthetic communications*, 27 (1997) 2267-2273.
- [4] S. Koyande, R. Jaiswal, R. Jayaram, Reaction kinetics of benzylolation of benzene with benzyl chloride on sulfate-treated metal oxide catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37 (1998) 908-913.
- [5] J. Cao, N. He, C. Li, J. Dong, Q. Xu, Fe-containing mesoporous molecular sieves as benzylolation catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 117 (1998) 461-467.
- [6] N. He, S. Bao, Q. Xu, Fe-containing mesoporous molecular sieves materials: very active Friedel-Crafts alkylation catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 169 (1998) 29-36.
- [7] V.R. Choudhary, S.K. Jana, B. Kiran, Alkylation of benzene by benzyl chloride over H-ZSM-5 zeolite with its framework Al completely or partially substituted by Fe or Ga, *Catalysis Letters*, 59 (1999) 217-219.

- [8] V.R. Choudhary, S.K. Jana, A.S. Mamman, Benzylolation of benzene by benzyl chloride over Fe-modified ZSM-5 and H- β zeolites and Fe₂O₃ or FeCl₃ deposited on micro-, meso- and macro-porous supports, *Microporous and Mesoporous Materials*, 56 (2002) 65-71.
- [9] T. Cseri, S. Békássy, F. Figueras, S. Rizner, Benzylolation of aromatics on ion-exchanged clays, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 98 (1995) 101-107.
- [10] K. Bachari, J. Millet, B. Benaichouba, O. Cherifi, F. Figueras, Benzylolation of benzene by benzyl chloride over iron mesoporous molecular sieves materials, *Journal of Catalysis*, 221 (2004) 55-61.
- [11] P. Granger, Traitement catalytique des NO_x dans les effluents gazeux industriels. La réduction catalytique sélective, *L'Actualité chimique*, (2004) 41-42.
- [12] H. Bosch, F. Janssen, Formation and control of nitrogen oxides, *Catalysis Today*, 2 (1988) 369-379.
- [13] H.-Y. Chen, W.M. Sachtler, Activity and durability of Fe/ZSM-5 catalysts for lean burn NO_x reduction in the presence of water vapor, *Catalysis Today*, 42 (1998) 73-83.
- [14] G.I. Panov, A.K. Uriarte, M.A. Rodkin, V.I. Sobolev, Generation of active oxygen species on solid surfaces. Opportunity for novel oxidation technologies over zeolites, *Catalysis Today*, 41 (1998) 365-385.
- [15] V. Sobolev, K. Dubkov, O. Panna, G. Panov, Selective oxidation of methane to methanol on a FeZSM-5 surface, *Catalysis Today*, 24 (1995) 251-252.
- [16] L.J. Lobree, I.-C. Hwang, J.A. Reimer, A.T. Bell, Investigations of the State of Fe in H-ZSM-5, *Journal of Catalysis*, 186 (1999) 242-253.
- [17] P. Marturano, L. Drozdová, A. Kogelbauer, R. Prins, Fe/ZSM-5 prepared by sublimation of FeCl₃: The structure of the Fe species as determined by IR, 27 Al MAS NMR, and EXAFS spectroscopy, *Journal of Catalysis*, 192 (2000) 236-247.
- [18] R. Joyner, M. Stockenhuber, Preparation, characterization, and performance of Fe-ZSM-5 catalysts, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 5963-5976.
- [19] J.W. Estep, G.T. McBride Jr, J.R. West, The Recovery of Sulfur from Sour Natural and Refinery Gases, *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, 6 (1962) 315.
- [20] D. Pradhan, M. Sharon, Carbon nanotubes, nanofilaments and nanobeads by thermal chemical vapor deposition process, *Materials Science and Engineering: B*, 96 (2002) 24-28.
- [21] A.G. Nasibulin, P.V. Pikhitsa, H. Jiang, E.I. Kauppinen, Correlation between catalyst particle and single-walled carbon nanotube diameters, *Carbon*, 43 (2005) 2251-2257.

- [22] S.K. Srivastava, A. Shukla, V. Vankar, V. Kumar, Growth, structure and field emission characteristics of petal like carbon nano-structured thin films, *Thin Solid Films*, 492 (2005) 124-130.
- [23] U.R.Pillai, E. Sahle-Demissie, V.V. Namboodiri, R.S. Varma, An efficient and ecofriendly oxidation of alkenes using iron nitrate and molecular oxygen, *Green Chemistry*, 4 (2002) 495-497.
- [24] J.-F. Le Page, *Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels*, Éditions Technip 1978.
- [25] J.P. Brunelle, A. Sujier, J.F. Le Page, *Journal of catalysis*. 43.(1976) 273 and reference therein., J.P Brunelle "Preparation of Catalysts II", Elsevier, Amsterdam 1979, p. 211-230.
- [26] K.V. Bineesh, D.-K. Kim, M.-I. Kim, D.-W. Park, Selective catalytic oxidation of H₂S over V₂O₅ supported on TiO₂-pillared clay catalysts in the presence of water and ammonia, *Applied Clay Science*, 53 (2011) 204-211.
- [27] S. Bouguerra Neji, M. Trabelsi, M.H. Frikha, Activation d'une argile smectite Tunisienne à l'acide sulfurique: rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile, *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, 11 (2009) 191-203.
- [28] J. J. Fripiat, A. Servais, A. Leonard, Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite, *Bulletin of Sco. Chim.*, (1962) 617-644.
- [29] G. W. Brindlet, S. Ray, Complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols, *Amer. Miner.*, 49 (1964) 106-115.
- [30] J. A. Raussell-Colom, J. M. Serratosa, Reactions of clays with organic substances, *Chimistry of Clays and Clay Minerals*, In: Newman, ACD, Ed., (1987) 371.
- [31] C. Abdelouaheb, H. Ait Amar, T. Z. Obretenov, A. Gaid, Physicochemical and structural characteristics of some bentonic clays for north- western Algeria, *Analysis*, 16 (1988) 292-299.
- [32] L. Le Pluart, *Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation*, Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2002).
- [33] P. F. Luckham, S. Rossi, Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Advance of Colloidal Interface Sciences.*, 82 (1999) 43-92.
- [34] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, "Minéralogie des argiles" Masson, Tomes 1 et 2, 184p et 189p (1982).
- [35] N. Jozja, Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite

magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, Université d'Orléans (2003). 2003.

[36] J. Mering, G. Pedro, , Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1, Bulletin du groupe français des argiles, 21 (1969) 1-30.

[37] G. W. Brindley, Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates, Clays and Clay Minerals, 14 (1966) 27-34.

[38] R. C. Mc Kenzie, The classification of soil silicates and oxides" in "Soil Components (Inorganic Components), Gieseking J. E. eds. Springer-Verlag., vol. 2, New York, Berlin, Heidelberg, (1975) 1-25.

[39] G. Pédro, Les minéraux argileux" dans "Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol), Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665 (1994) 47-64.

[40] H. Viallis-Terrisse, "Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment., Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment,

avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles., Université de Bourgogne, 2000.

[41] O. M'bodj, N. K. Ariguib, M. T. Ayadi, A. Magnin, Plastic and elastic properties of the systems interstratified clay-water-electrolyte-xanthan, Journal of Colloidal Interface Sciences., 273 (2004) 675-684

[42] R. Glaeser, Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables, Université Paris VI (1953), 1953.

[43] D. Langmuir, Aqueous Environmental Geochemistry, Prentice Hall, 600p, (1997).

[44] L. LE Pluart, Nanocomposites Epoxyde/amine/ montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Institut national des sciences appliquées de Lyon 2002.

[45] M. Gautier., Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse Sci et Tech: Université d'Orléans.

[46] F. Figueras, Pillared Clay as Catalysts. Catalysis of Review Sciences Engenering, 30 (1988) 457.

[47] F. Bergaya, p.e.a.-t. Matériaux argileux; structure, Ed. A. Decarreau Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. Argiles à piliers. Chapitre II., 511-537, 537 (1990).

[48] K.V. Bineesh, D.-K. Kim, M.-I. Kim, M. Selvaraj, D.-W. Park, Design, synthesis and characterization of vanadia-doped iron-oxide pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H₂S, Dalton Transactions, 40 (2011) 3938-3945.

- [49] H. Gao, B.-X. Zhao, J.-C. Luo, D. Wu, W. Ye, Q. Wang, X.-L. Zhang, Fe–Ni–Al pillared montmorillonite as a heterogeneous catalyst for the Catalytic Wet Peroxide Oxidation degradation of Orange Acid II: Preparation condition and properties study, *Microporous and Mesoporous Materials*, 196 (2014) 208-215.
- [50] B. Caglar, O. Cubuk, E. Demir, F. Coldur, M. Catir, C. Topcu, A. Tabak, Characterization of AlFe-pillared Unye bentonite: A study of the surface acidity and catalytic property, *Journal of Molecular Structure*, 1089 (2015) 59-65.
- [51] P. Trikitiwong, N. Sukpirom, W. Chavasiri, Regioselective epoxide ring opening mediated by iron oxide-pillared clay, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 378 (2013) 76-81.
- [52] L. Belaroui, A. Bengueddach, Study of the catalytic activity of Al-Fe pillared clays in the Baeyer-Villiger oxidation, *Clay Minerals*, 47 (2012) 275-284.
- [53] P. Yuan, F. Annabi-Bergaya, Q. Tao, M. Fan, Z. Liu, J. Zhu, H. He, T. Chen, A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay, *Journal of Colloidal Interfaces Sciences*, 324 (2008) 142-149.
- [54] M. Kurian, S. Sugunan, Characterisation of the acid–base properties of pillared montmorillonites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 83 (2005) 25-34.
- [55] A. de Lucas, P.B. García, A. Garrido, A. Romero, J.L. Valverde, Catalytic synthesis of carbon nanofibers with different graphene plane alignments using Ni deposited on iron pillared clays, *Applied Catalysis A: General*, 301 (2006) 123-132.
- [56] J.L. Valverde, A. Romero, R. Romero, P.B. García, M.L. Sánchez, I. Asencio, preparation and characterization of Fe-PILCs. Influence of the synthesis parameters, *Clays and Clay Minerals*, 53 (2005) 613-621.
- [57] L. Belaroui, J. Millet, A. Bengueddach, Characterization of lalithe, a new bentonite-type Algerian clay, for intercalation and catalysts preparation, *Catal. Today*, 89 (2004) 279-286.
- [58] S. Desportes, Imprégnation en voie sèche en lit fluidisé application à la synthèse de catalyseurs supportés, Institut national polytechnique Toulouse, 2005.
- [59] R. Burch, *Pillared Clays*, Catal.Today, Vol.2, Ed Elsevier, New York, (1988).
- [60] R. M. Barrew, *Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and molecular Sieves*, Academic, London, (1975).
- [61] H. Gao, B-X. Zhao, J-C. Luo, D. Wu, W. Ye, Q. Wang, X-L. Zhang, Fe–Ni–Al pillared montmorillonite as a heterogeneous catalyst for the Catalytic Wet Peroxide Oxidation degradation of Orange Acid II: Preparation condition and properties study, *Microporous and Mesoporous Materials*, 196 (2014) 208-215.

- [62] M. M. Najafpour, A. N. Moghaddam, H. Dau, I. Zaharieva, Fragments of Layered Manganese Oxide Are the Real Water Oxidation Catalyst after Transformation of Molecular Precursor on Clay, *Journal of American Chemical Society*, 136 (2014) 7245–7248.
- [63] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J. A. Mayoral, R. Bachir, J.M. Fraile, Preparation and characterization of activated montmorillonite clay supported 11-molybdo-vanadophosphoric acid for cyclohexene oxidation, *RSC Advances*, 5 (2015) 6853-6863.
- [64] F. Bergaya, Catalytic wet peroxide (CWPO) of phenol over mixed (Al-Cu)- pillared clays, *Applied Catalysis. B: Environment*, 15 (1998) 269-274.
- [65] J. Barrault, J. Tatiboueta, N. Papayannakos, Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron or copper species, *Comptes Rendus de l'Académie des sciences- SérieS IIC- Chemistry*, 3 (2000) 777-783.
- [66] J. Sterte, Preparation and Properties of Large- Pore Re/Al-Pillared Montmorillonite. A Comparison of Re- Cations, *Clays and Clay Minerals*, 39 (1991) 167.
- [67] M.R. Cramarossa, L. Forti, U.M. Pagnoni, M. Vidali, Cyclization of citronellal to menthone and isomenthone catalyzed by Al/Fe-Pillared Clays, *Synthesis*, 1 (2001) 52-54.
- [68] R. Mokaya, W. Jones, A. Pillared Clays and Pillared Acid- Activated Clays: A Comparative- Study of Physical, and Catalytic Properties, *J of Catalysis*, 135 (1995) 76.
- [69] A. Schutz, D. Plee, F. Borg, P. Jacobs, G. Poncelet, J.J. Fripiat, Preparation and characterization of bidimensional zeolitic structures obtained from synthetic beidellite and hydroxyl- aluminium solutions in *Proc. Inter. Clay Conf, Denver*, (1985).
- [70] N. Besbes, H. Jellali, M. Efrif, E. Srasra, Etude cinétique et mécanistique de la synthèse de 1, 3-dioxolane catalysées par des argiles activées à l'acide, *Journal of Society Algerian Chimecals*, 20 (2010) 61-71.
- [71] M.S. TZOU, Clay catalysis pillared by metal hydroxy-polymers, *Dissertation*, 1983.
- [72] K. V. Bineesh, D-K Kim, M-IL Kim, M. Selvaraj, D-W Park, Design, synthesis and characterization of vanadia-doped iron-oxide pillared montmorillonite clay for the selective catalytic oxidation of H₂S, *Dalton Trans*, 40 (2011) 3938-3945.
- [73] S. Zhou, C. Zhang, X. Hu, Y. Wang, R. Xu, C. Xia, H. Zhang, Z. Song, Catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol over Al-Fe-, Al-Cu-, and Al-Fe-Cu-pillared clays: Sensitivity, kinetics and mechanism, *Applied of Clay Sciences*, 95 (2014) 275-283.
- [74] B.L. Sawhney, Vapor-phase sorption and polymerization of phenols by smectite in air and nitrogen, *Clays. Clay Minerals*, 33 (1985) 123-127.
- [75] G. Mimanne, K. Benhabib, A. Benghalem, S. Taleb, Etude de l'Adsorption des Métaux Lourds (Pb et Cd) en Solution Aqueuse sur Charbon Actif et Montmorillonite Sodée de

l'Ouest Algérien (Study of the Adsorption of Heavy Metals (Pb and Cd) in Aqueous Solution on Activated Carbon and Sodium Montmorillonite from Western Algeria), *Journal of Materials Environment Sciences*. 5, 5 (2014) 1298-1307.

[76] A. Benghalem, M. Burguete, E. Garcia-Verdugo, N. Karbass, S. Luis, S. Taleb, M. Zouaoui, MODIFICATION OF SOLID MATERIALS FOR WASTE WATER TREATMENT, I Simposio Iberoamericanode dedede Ingeniería de Residuos Ingeniería de Residuos

Castellón, 23-24 de julio de 2008., (2008).

[77] B. M. Weckhuysen, D. E. Keller, Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis, *Catal. Today*, 78 (2003) 25-46.

[78] D.L. Kepert, *The Early Transition Elements*, Academic Press, London, . (1972).

[79] M. Baltes, Ph.D. Thesis, University of Antwerp, Belgium, (2001).

[80] S. Surnev, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, Vanadium oxide surface studies, *Prog. Surf. Sci*, 73 (2003) 117-165.

[81] O. IPCS, Environmental health criteria 81: vanadium. World Health Organisation, International Program on Chemical Safety (IPCS). Geneva, 1988, pp. 1-143,.

[82] Z.C.a.B. B.A., Human responses to controlled vanadium pentoxide exposure- *Arch Environ Health*. , 1967, pp. 709-712.

[83] S. Wang, H. Y. Zhu, G. Q. (Max) Lu, . *J.Collo. Interf. Sci.*, 204 (1998).

[84] T. Mudrinić, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, B. Dojčinović, N. Vukelić, D. Jovanović, Beneficial effect of Ni in pillared bentonite based electrodes on the electrochemical oxidation of phenol, *Electrochimica Acta*, 144 (2014) 92-99.

[85] E. Bouhlel, P. Laszlo, M. Levart, M.-T. Montaufier, G.P. Singh, Epoxidation of olefins by molecular oxygen with clay-impregnated nickel catalysts, *Tetrahedron letters*, 34 (1993) 1123-1126.

[86] J.M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral, E. Vispe, Optimization of cyclohexene epoxidation with dilute hydrogen peroxide and silica-supported titanium catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 245 (2003) 363-376.

[87] J.M. Thomas, R. Raja, *The Materials Chemistry of Inorganic Catalysts.*, *Aust. J. Chem.*, 54 (2001) 551-560.

[88] S. El-Korso, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, S. Bedrane, L. Pirault-Roy, C. Kappenstein, Synthesis of vanadium oxides 5 wt.% VO₂-MxO_y by sol-gel process and application in cyclohexene epoxidation, *Bulletin of Materials Science*, 35 (2012) 1187-1194.

- [89] D. Lahcene, A. Choukchou-Braham, C. Kappenstein, L. Pirault-Roy, Synthesis, characterization and activity in cyclohexene epoxidation of V₂O₅-TiO₂ anatase xerogel, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 64 (2012) 637-642.
- [90] A.S. Reddy, C.-Y. Chen, C.-C. Chen, S.-H. Chien, C.-J. Lin, K.-H. Lin, C.-L. Chen, S.-C. Chang, Synthesis and characterization of Fe/CeO₂ catalysts: Epoxidation of cyclohexene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 318 (2010) 60-67.
- [91] N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, Influence of nanoparticles oxidation state in gold based catalysts on the product selectivity in liquid phase oxidation of cyclohexene, *Journal of Molecular Catalysis. A*, 374 (2013) 1-6.
- [92] V. Schmidt, A. Krogh, K. Wienberg, A. Carlsson, M. Brorson, C.J.H. Jacobsen, Catalytic epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide over first mesoporous titanium-containing zeolite, *Chemical Communications*, (2000) 2157 - 2158.
- [93] Z. Li, R. Tang, Epoxidation of cyclohexene with O₂ over the composite catalysts of Mn-montmorillonite coordinated with novel Schiff-base ligands, *RSC Advances*, 3 (2013) 19965-19970.
- [94] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Allylic oxidation of cyclohexene over ruthenium-doped titanium-pillared clay, *RSC Advances*, 5 (2015) 29167-29178.
- [95] I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, L. Pirault-Roy, C. Kappenstein, Catalytic oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol by tert-butyl hydroperoxide over Pt/oxide catalysts, *Bulletin of Materials Science*, 34 (2011) 1127-1135.
- [96] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Novel vanadium-chromium-bentonite green catalysts for cyclohexene epoxidation, *Applied Clay Science*, 107 (2015) 14-20.
- [97] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J. Mayoral, R. Bachir, J.M. Fraile, Preparation and characterization of activated montmorillonite clay supported 11-molybdo-vanado-phosphoric acid for cyclohexene oxidation, *RSC Advances*, 5 (2015) 6853-6863.

Partie Expérimentale

1. Introduction

Dans ce chapitre sont présentées les préparations des catalyseurs à base d'argile intercalée par le fer sur lesquels sont déposés des métaux telles que le nickel et le vanadium avec différents pourcentage massique par la méthode d'imprégnation. Différentes techniques de caractérisation physico-chimique sont utilisées, telles que l'absorption atomique (AA), la diffraction par rayons X sur poudres (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), l'analyse par UV-visible en réflexion diffuse, ainsi que, la détermination de la porosité, la surface spécifique (S_{BET}), le volume poreux, la taille des pores par les méthodes BET et BJH.

2. Préparation des catalyseurs

2.1. Préparation de la montmorillonite

2.1.1. Source

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

2.1.2. Concassage, Séchage et broyage

L'échantillon prélevé a subit les opérations unitaires suivantes :

- concassage des roches de montmorillonite (Mont) en morceaux par à un mortier ;
- séchage dans l'étuve pendant 24 h ($T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$) ;
- broyage des morceaux de montmorillonite dans un broyeur ;
- tamissage de la poudre de montmorillonite (Tamis de $100 \text{ }\mu\text{m}$).

2.1.3. Purification de la montmorillonite

Nous avons préparé deux types de montmorillonites, sodée et activé par acide.

Pour la purification de la Bentonite, 10 g de Bentonite sont dispersés dans un bécher de 2 L contenant 1 L d'eau distillée sous agitation pendant 2 h. La sédimentation se fait pendant 24 h puis, on récupère les 2/3 du surnageant afin d'obtenir les particules dont le diamètre est inférieur à $2 \text{ }\mu\text{m}$.

Montmorillonite sodée échangée par Na^+ : l'échantillon ainsi purifié est lavé trois fois par une solution NaCl (1,5 M) sous agitation pendant 4 heures. Par échange d'ions, on obtient la Bentonite sodique. Les ions Cl^- gênants sont éliminés par lavage à l'eau distillée (4 fois). Un test à l' AgNO_3 confirme l'absence des ions Cl^- . La Bentonite sodique est séchée dans une étuve à 80 °C.

Montmorillonite activée par acide : 400 mL de HCl (1 M) sont additionnées à 4 g d'argiles, suivi d'une agitation à 80 °C pendant 4 h, après lavage et séchage le produit résultant est calciné à 250 °C pendant 2 h avec une montée en température de 10 °C min^{-1} .

2.2. Préparation de la montmorillonite pontée

2.2.1. Solution pontante

Dans cette partie de notre travail nous avons synthétisé une solution pontante à base de fer (Fe (III)). Dans la préparation de cette solution, nous utilisons le procédé qui consiste à titrer une solution d'un sel de chlorure ferrique $\text{Fe Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,6 M) (Panreac, 98 %), par une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) (1,2 M) (Riedel-deHaen, 98 %), avec un rapport $[\text{OH}^-]/[\text{Fe}^{3+}]$ égal à 2 à une température ambiante.

Lors du titrage l'homogénéisation de la solution est réalisée par un agitateur avec une vitesse de 500 tours/min, afin d'éviter la sur-alcalinité locale de la solution, qui peut déclencher la formation du précipité de l'hydroxyde métallique $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

La mesure de pH de la solution pontante durant le vieillissement, à température ambiante, montre une diminution de sa valeur de 1,67 à 1,49. Au -de là de ce pH et après quatre heures, les valeurs demeurent constante (figure 1).

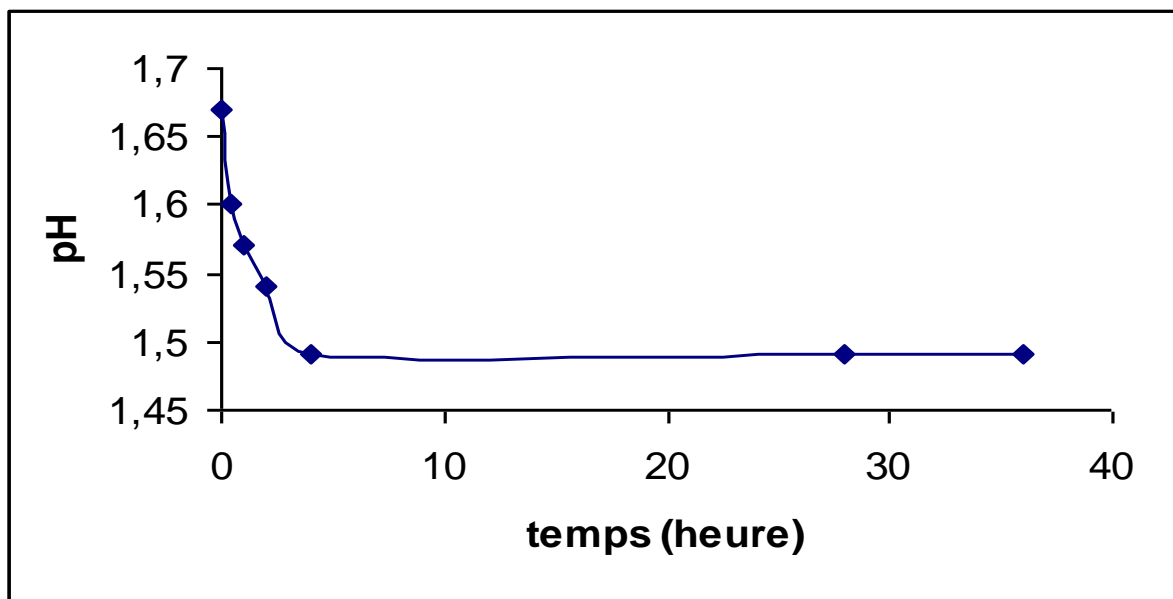


Figure 1: Variation de pH au cours du vieillissement pour l'échantillon Fer / argile 30 mmol .g⁻¹ à température ambiante

Cette évolution de pH en fonction du temps, conduit à penser que la polymérisation, est très rapide, à température ambiante.

Plusieurs chercheurs ont démontré que la quantité de fer qui peut être introduite dans la structure de l'argile dépend de la valeur du pH de la solution pontante de fer. Ils ont montré qu'une valeur de pH comprise entre 1 et 1,8 provoque la polymérisation et l'échange du polycation, parcontre un pH > 1,8 provoque la précipitation^[1].

2.2.2. Pontage de l'argile

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

L'intercalation par le fer est réalisée selon les conditions opératoires présentées et optimisées par les travaux de José Luis Valverde^[1].

La solution polymérique est agitée pendant 4 h à une température ambiante et dans un bécher sombre, ensuite elle est ajoutée goutte à goutte à une suspension argileuse de 300 mL d'eau distillée contenant 2 g d'argile, (la concentration de la suspension argileuse est de 0,6 % en poids (%Wt)), après 24 h d'agitation la fraction solide est séparée par centrifugation. La

Bentonite intercalée est lavée plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à l'élimination des ions Cl^- puis séchée dans une étuve à $80\text{ }^\circ\text{C}$. Le produit séché est calciné à $500\text{ }^\circ\text{C}$ avec une faible montée de température ($5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) pendant 5 h.

2.3. Préparation de x% du Nickel supporté sur une montmorillonite intercalée par le Fer

Le Nickel est introduit dans la montmorillonite intercalée par le Fer (Fe-Mont) par imprégnation avec différents pourcentages de Nickel (6 % et 9 % en poids). L'échantillon de Fe-Mont est placé dans l'étuve pour 2 h à température $80\text{ }^\circ\text{C}$ pour éliminer l'eau et autres composés qui sont adsorbés sur la structure. Un volume connu (50 mL) d'une solution aqueuse de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ est additionné à l'échantillon, en laissant en contact sous agitation pendant 24 h. L'échantillon est séché à $80\text{ }^\circ\text{C}$ ensuite calciné à $550\text{ }^\circ\text{C}$ avec une montée de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ pendant 2 h sous flux d'air.

2.4. Préparation de x% du Vanadium supporté sur une montmorillonite intercalée par le Fer

Notre matériau contenant x % du vanadium (V_2O_5) est préparé à température ambiante sous une agitation forte par le biais d'une imprégnation à voix humide de la montmorillonite intercalée par le fer en tant que support avec une quantité appropriée du métavanadate d'ammonium NH_4VO_3 dissoute dans (50 mL) d'acide oxalique (0,1 M), en laissant en contact pendant 24 h. L'échantillon est séché à $80\text{ }^\circ\text{C}$ ensuite calciné à $500\text{ }^\circ\text{C}$ avec une montée de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ pendant 5 h sous flux d'air.

Les différents pourcentages de vanadium qu'on a pris 3 %, 6 % et 9 %.

Dans le tableau ci dessous, nous regroupons les quantités utilisées du métavanadate :

échantillon	Masse d'échantillon (g)	Masse de NH_4VO_3 (g)
3% V/Fe-Mont	2	0,14
6% V/Fe-Mont	2	0,27
9% V/Fe-Mont	2	0,41

2.5. Préparation du 6 % du Vanadium supporté sur une montmorillonite (activée par acide) intercalée par le Fer

Pour cela nous avons suivi le même protocole précédent mais au lieu d'utiliser une montmorillonite sodée nous avons utilisé une montmorillonite activée par acide (Mont acide).

3. Méthodes et techniques de caractérisation

Les argiles sont des matériaux naturels qui contiennent des minéraux argileux, des composés qui n'induisent aucune plasticité (par exemple le quartz) et quelquefois de la matière organique. La détermination des propriétés physico-chimiques et l'identification des phases constituent un préalable à l'étude des mécanismes d'interaction entre ces matériaux minéraux naturels et une solution aqueuse. Cette détermination nécessite l'association de plusieurs techniques. Les différentes techniques expérimentales utilisées :

- La capacité d'échange cationique (CEC).
- L'absorption atomique de flamme (AAF).
- La spectroscopie UV-Visible en réflexion diffuse (solide).
- L'analyse spectroscopique d'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).
- La détermination des sites acides par adsorption des molécules sondes basiques suivie par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).
- L'estimation de la cristallinité et de la taille des cristallites par diffraction des rayons X (DRX).
- La détermination de la porosité par les méthodes BET et BJH (surface spécifique S_{BET} , volume poreux, dimension des pores).
- La microscopie électronique à balayage MEB avec EDX.

Les techniques expérimentales utilisées et leur apport dans la caractérisation des minéraux argileux seront présentés dans cette partie. Il faut signaler que :

☞ Les analyses (Mesure de l'acidité par IR, DRX, BET) ont été réalisées au laboratoire de Catalyse et Spectrochimie LCS de l'université de Caen (France) et au laboratoire de Catalyse de l'université d'Oran (Algérie).

☞ Les analyses (UV-Visible du solide, IRTF, MEB,) ont été réalisées au laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique LCSCO de l'université de Tlemcen (Algérie) et au faculté des sciences de l'université de Tlemcen (Algérie).

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

La détermination de la CEC de la Bentonite de Maghnia a été effectuée par la mesure de l'absorbance du chlorure de hexaaminocobalt(III).

La méthode au chlorure de hexaaminocobalt(III) est fréquemment employée, en raison de son aptitude à mesurer la CEC à la valeur de pH des sols. Après échange avec l'ion $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, l'estimation de la CEC est réalisée par le dosage du Co restant en solution. Cette méthode est basée sur une mesure de l'absorbance à 472 nm d'une solution de cobalthexamine avant et après échange ^[2].

Mode opératoire :

La solution étalon (0,05 N) est dosée au préalable, afin d'avoir l'absorbance de référence A_{472_e} . Il faut ajouter 2 g d'argile séchée à 40 mL de solution (0,05 N). Après un temps d'agitation de 1 h, la solution est filtrée puis dosée pour obtenir l'absorbance $A_{472_{af}}$.

$$CEC_{A472} = [(A_{472_e} - A_{472_{af}}) / A_{472_e}] * 50 * V / m * 100$$

Où : A_{472_e} et $A_{472_{af}}$ correspondant respectivement aux absorbances de la solution 0,05 N (= 50 meq.L⁻¹) de hexaaminocobalt(III) et l'absorbance de la solution filtrée.

V : volume en L de la solution 0,05 N de chlorure de hexaaminocobalt(III) ajouté à l'argile (0,04 L).

m : masse d'argile utilisée (2 g).

3.2. Spectrométrie d'absorption atomique

3.2.1. Principe

La spectroscopie atomique repose sur l'analyse de l'intensité lumineuse d'une longueur d'onde spécifique d'un élément. L'élément porté à une certaine température, libre des atomes, la flamme est traversée par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde est typique de l'élément à analyser (lampe à cathode creuse); une partie de ces radiations est absorbée par les atomes présents dans la flamme. On mesure ainsi l'affaiblissement du rayonnement. Les

longueurs d'onde ainsi que les intensités énergétiques absorbées sont en fonctions de la nature et de la concentration de l'élément, ce qui nous permet de déceler (analyse qualitative) et ou de doser (analyse quantitative) les éléments.

Absorption = Atome fondamental + $h \nu$ absorbé \rightarrow Atome excité

$A = \log (I_0/I)$, A étant l'absorbance.

I_0 : l'intensité incidente.

I : l'intensité transmise ou réfléchi.

3.2.2. Appareillage

Le spectromètre d'absorption atomique « Perkin Elmer » est constitué :

- D'un *atomiseur* : il est constitué d'un nébuliseur pneumatique dont le rôle est de transformer l'échantillon liquide en un brouillard : aérosol. L'aspiration de l'échantillon se fait par le capillaire. L'aérosol, le carburant et le comburant pénètrent dans le brûleur à fente pour être brûlés dans une flamme. La flamme est traversée par le faisceau optique polychromatique comportant les longueurs d'ondes absorbables par l'élément à analyser. L'extinction lumineuse du faisceau est proportionnelle à la quantité d'atomes présents dans la flamme. Cet aspect permet une utilisation quantitative de cette méthode d'analyse.

- D'une *source lumineuse*, une lampe à cathode creuse qui fournit le spectre des raies de l'élément à doser dont on isole la raie de résonance. Elle consiste en une anode en tungstène et une cathode creuse scellées dans un tube de verre qui contient un gaz inerte, tel que l'argon, à une pression de 1 à 5 torr. L'application d'un potentiel d'environ 300 V entre les électrodes provoque l'ionisation de l'argon et l'apparition d'un courant de 5 à 10 mA lié au déplacement des cations d'argon vers la cathode et des électrons vers l'anode. Si le potentiel est assez élevé, les cations d'argon frappent la cathode avec une énergie suffisante pour arracher des atomes métalliques et produire ainsi une vapeur atomique; ce procédé s'appelle la pulvérisation cathodique. Certains des atomes métalliques arrachés à la cathode passent à l'état excité et émettent leur longueur d'onde caractéristique en revenant à l'état fondamental. Il est utile de rappeler que les atomes qui émettent les raies d'émission dans la lampe sont à une température beaucoup plus basse que les atomes d'analyse dans la flamme. Les raies d'émission de la lampe sont donc moins larges que les pics d'absorption de la flamme.

Les photons en provenance de la lampe doivent être absorbés par les atomes à l'état fondamental. Le système le plus simple pour les obtenir consiste à pulvériser l'échantillon liquide dans une flamme pas trop chaude qui permet d'obtenir une population d'atomes excitable par désolvatation et vaporisation. Il faut signaler que la flamme n'a pas besoin d'être très chaude. On utilise généralement une flamme d'énergie moyenne air/acétylène par exemple, suffisante pour donner des atomes neutres et pas trop d'atome excités. La flamme doit évidemment être stable.

3.2.3. Manipulation et mesure

La quantité du Fer intercalée dans la montmorillonite est dosée à l'aide d'un appareil d'absorption atomique type Perkin Elmer A Analyst 200 (Figure 2). Les solutions standards ont été préparées avant chaque mesure entre 1 et 5 ppm. La courbe d'étalonnage d'absorption atomique du fer est représentée dans la figure 3.



Figure 2 : *spectrométrie d'absorption atomique*

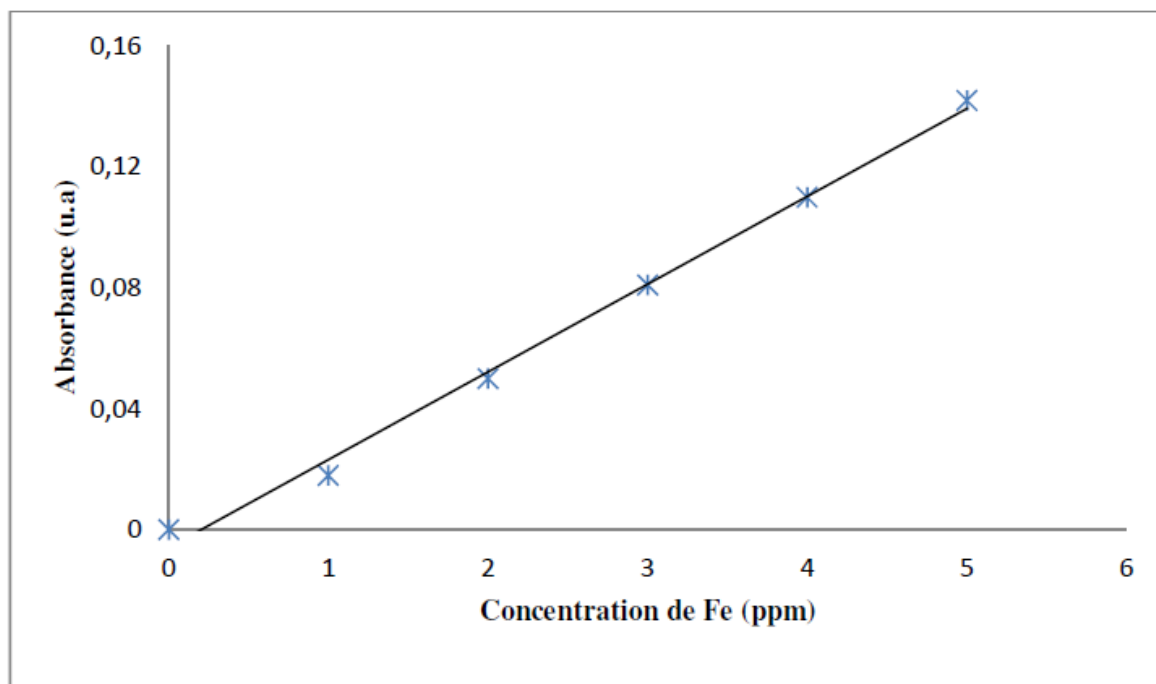


Figure 3: Etalonnage du fer par absorption atomique

3.3. Spectroscopie UV-Visible Solide

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

3.3.1. Principe

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

L'envoi d'un photon de fréquence 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.

3.3.2. Appareillage

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchi par le milieu absorbant placé entre la source de la lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur variant avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchi I doit être comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences (double faisceau) (Figure 4).

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

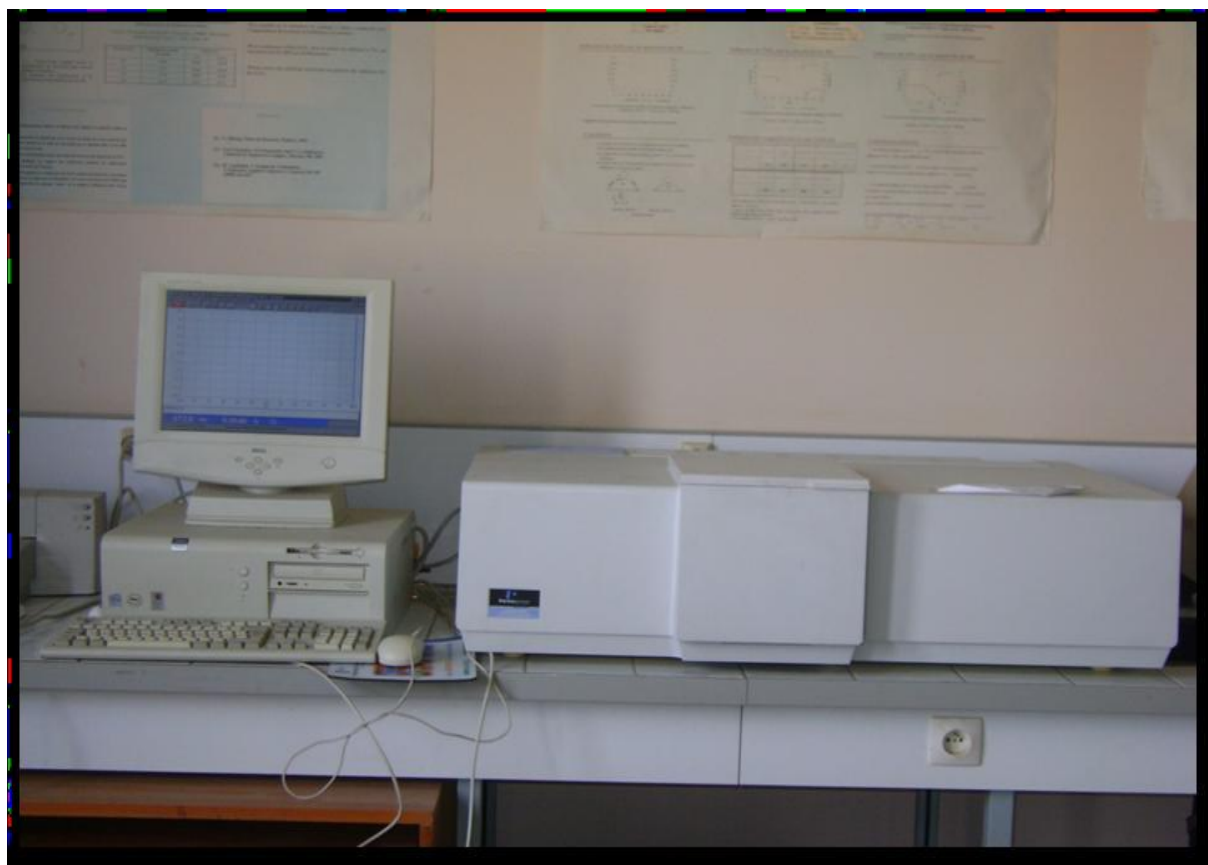


Figure 4: Appareil Ultraviolet-visible Perkin-Elmer Lambda 800

-Réflexion diffuse

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

L'absorption de l'échantillon s'exprime en fonction de la réflectance ou pouvoir de réflexion $R = I/I_0$.

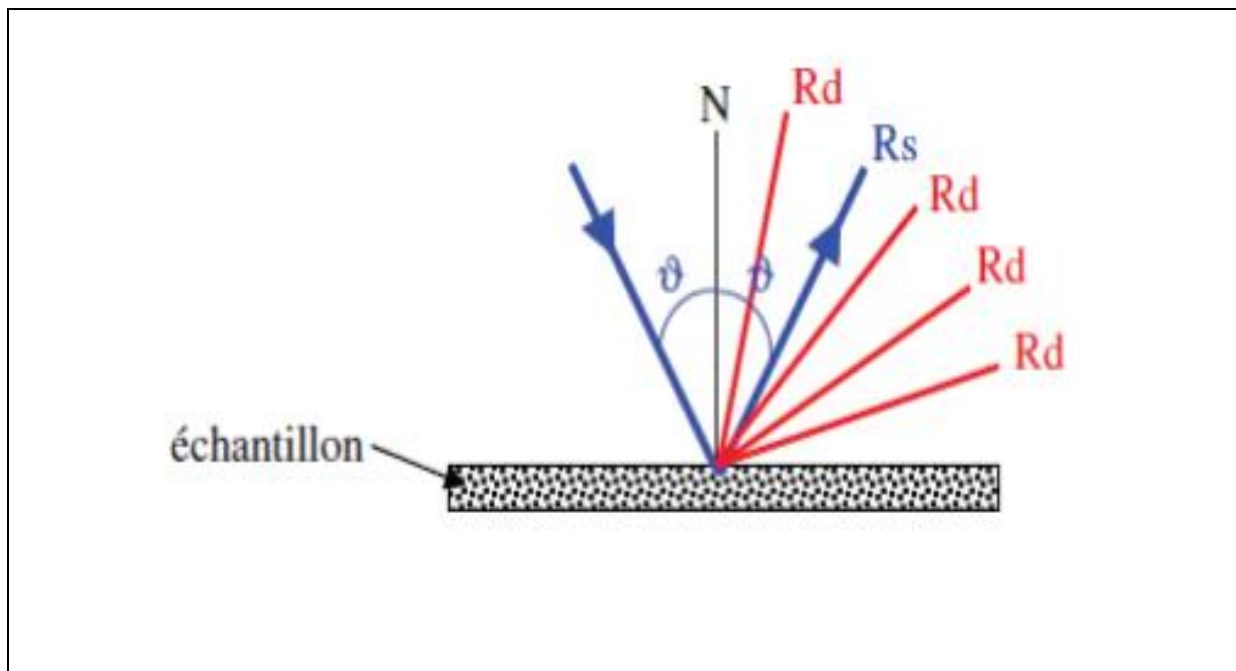


Figure 5: Schéma présentant les deux composantes de réflexion : spéculaire(R_s) et diffuse(R_d)

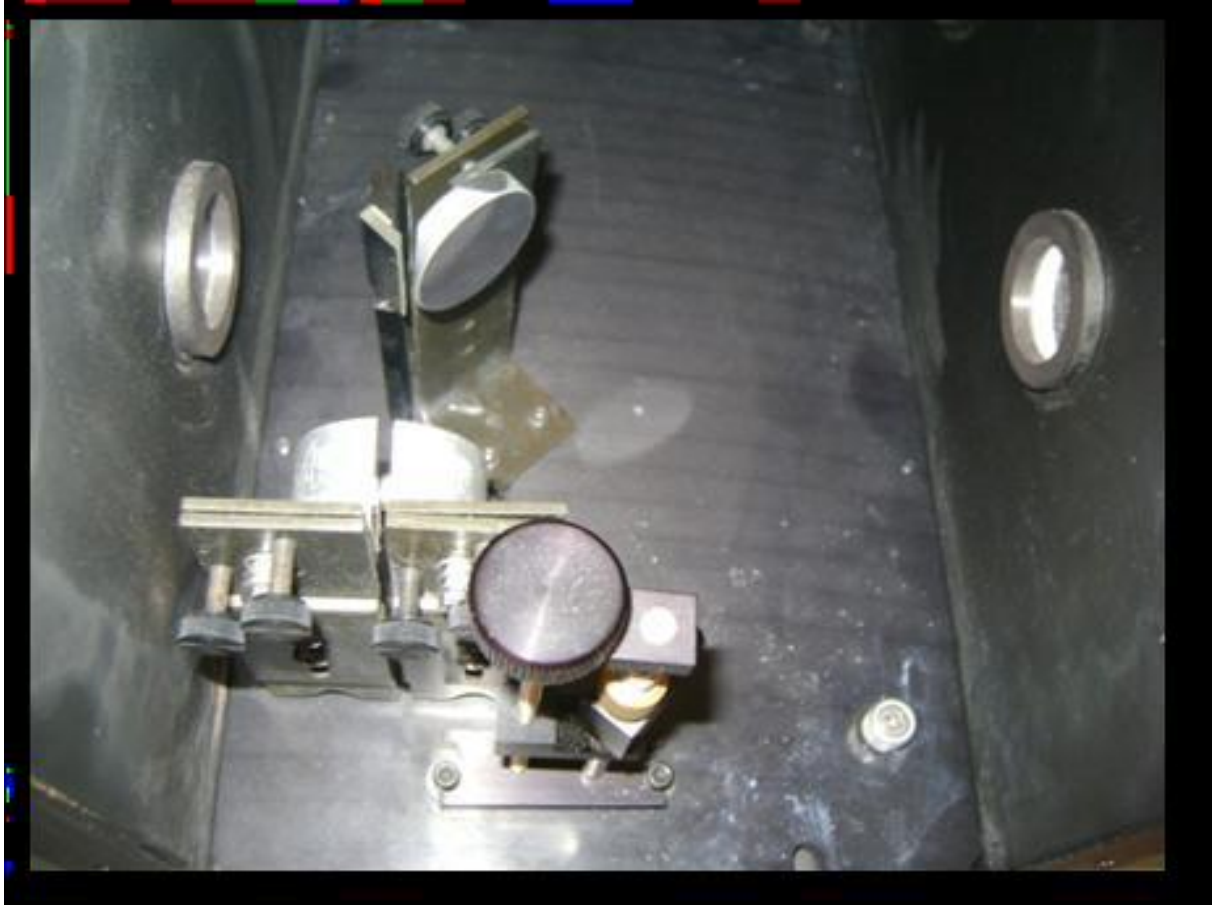


Figure 6: Photo du système utilisant la réflexion diffuse

3.3.3. Déconvolution

D'assez nombreux logiciels de traitement de données permettent de trouver la composition des échantillons à partir des spectres expérimentaux^[3]. L'une des méthodes connues utilise le PeakFit comme logiciel pour la séparation et l'analyse des pics obtenus par spectroscopie et chromatographie.

Le PeakFit mène a détecté, séparé et a quantifié les pics présents sur chaque spectre. Ce logiciel donne les intensités, les aires, les centres et également la largeur de chaque pic.

Cependant, il existe plusieurs méthodes pour la déconvolution des spectres, nous avons choisi la méthode Gaussian (Figure7).

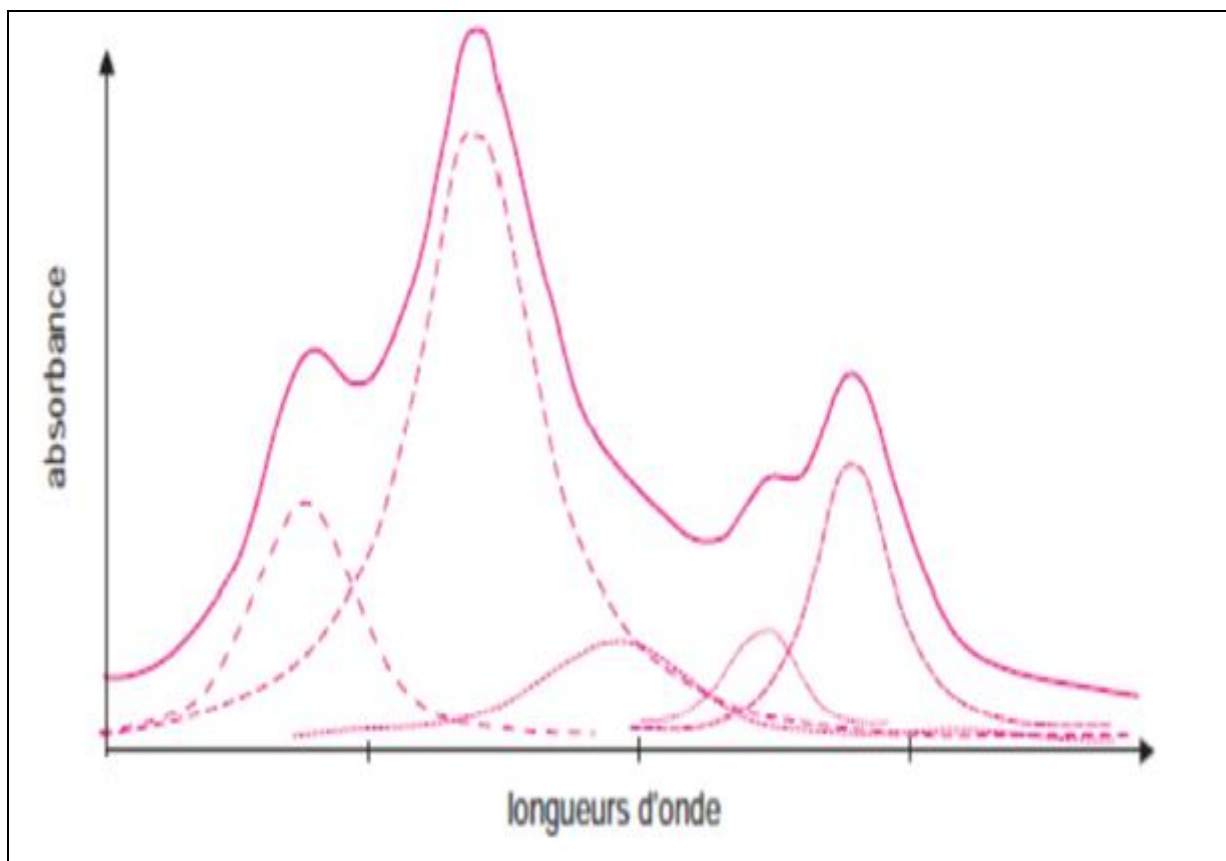


Figure7: Déconvolution d'une courbe spectrale d'un composé. La plus externe sur la Figure est le spectre expérimental, le logiciel retrouve la proportion de chacun d'eux (dont les Spectres individuels sont connus par ailleurs) ^[3]

3.4. Spectrométrie infrarouge

Cette technique sert à déterminer les groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquences bien déterminées. Elle est considérée comme une technique complémentaire des rayons X, pour caractériser la structure de l'argile par étude des vibrations du réseau et des espèces formant des piliers après pontage.

3.4.1. Principe

Dans les conditions normales de température et de pression (CNTP), les atomes et groupements fonctionnels, constituant la matière, sont animés de mouvements vibratoires. Si ces constituants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle de l'une ou l'autre de leurs vibrations propres, ils entrent en résonance,

empruntant pour ce faire, de l'énergie dans le faisceau incident. Il y a alors absorption d'énergie.

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

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1});

- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à $25 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}) ;

- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à $1000 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

3.4.2. Appareillage

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

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

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



Figure 8: (a) Appareil d'infrarouge (b) Pastilleuse

3.5. Méthode de caractérisation de l'acidité de surface par spectrométrie infrarouge (IR)

3.5.1. Principe

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 ^[4]. 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 argiles utilisées comme supports de catalyseur (figure 11), permet de distinguer deux types de sites ^[5]:

- 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 Figure 9. La bande d'adsorption de cet ion pyridinium apparaît à 1540 cm^{-1} .

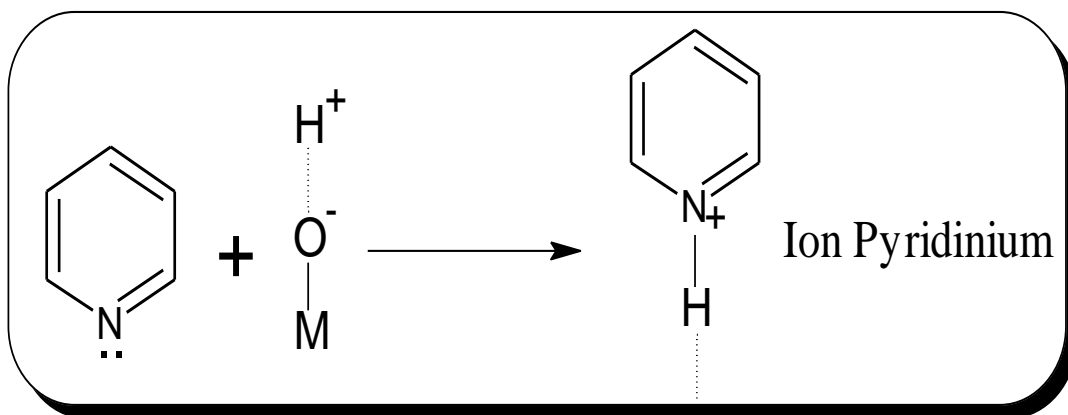


Figure 9: Schéma de formation de l'ion pyridinium

- les sites acides de Lewis : le doublet électronique de la molécule sonde est transféré vers le solide qui présente une lacune électronique selon la Figure 10.

La création d'une liaison de coordination entre la pyridine et la surface du solide se manifeste généralement à 1450 cm^{-1} (l'intensité varie avec le nombre de sites), 1491 cm^{-1} et autour de 1620 cm^{-1} (le nombre d'onde augmente avec la force d'acidité).

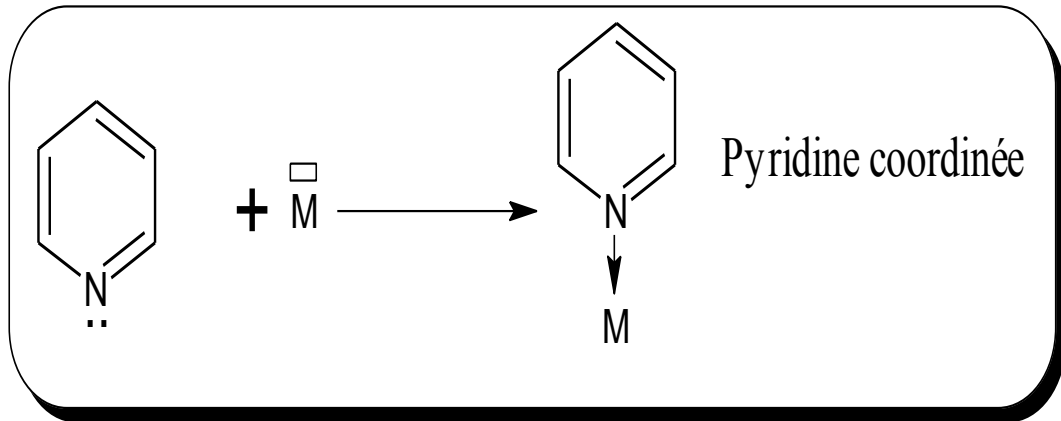


Figure 10: Schéma de formation de pyridine coordinée

La pyridine permet donc de bien différencier les espèces protonées (acidité de Brønsted), des espèces coordinées (acidité de Lewis). Elle nous renseigne sur la force de l'acidité de Lewis, tandis que l'intensité de la vibration à 1450 cm^{-1} donne une approche sur le nombre de ces sites.

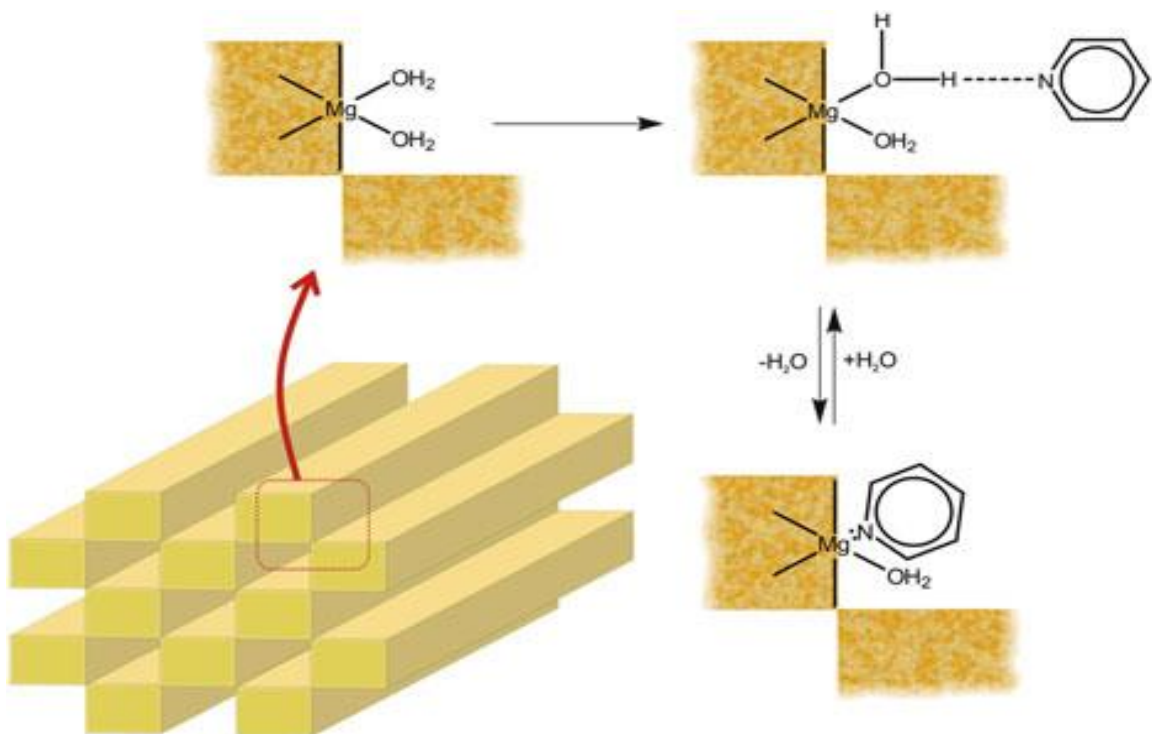


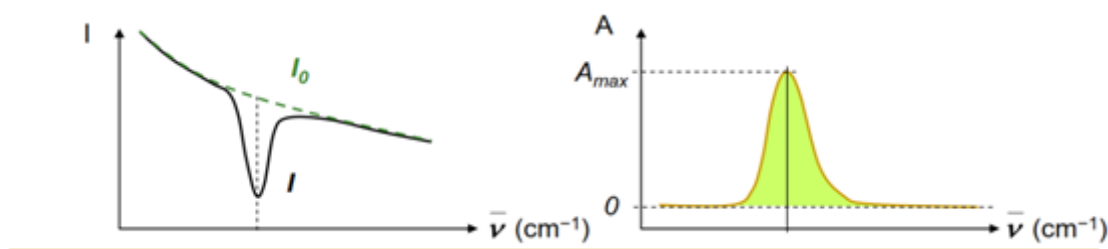
Figure 11: mécanisme d'interaction entre la pyridine et de l'eau coordonnée situé dans les tunnels et canaux d'argiles fibreuses^[6]

3.5.2. Aspect quantitatif

En se basant sur la loi de Beer-Lambert ($A = \varepsilon.l.c$), dans le cas des solides (pastilles très fines), le produit $c.l$ est la quantité d'espèces absorbantes interagissant avec le faisceau lumineux : $c.l = n/S$, d'où l'intensité de l'absorbance intégrée peut être mesurée et donc le nombre des sites acides calculé à l'aide de l'équation suivante ^[7] :

$$A = \frac{\varepsilon \times n}{S}$$

De plus, du fait que le spectre infrarouge comporte des bandes plutôt que des raies, l'aire intégrée de la bande est généralement utilisée plutôt que son intensité maximale pour le calcul de l'absorbance.



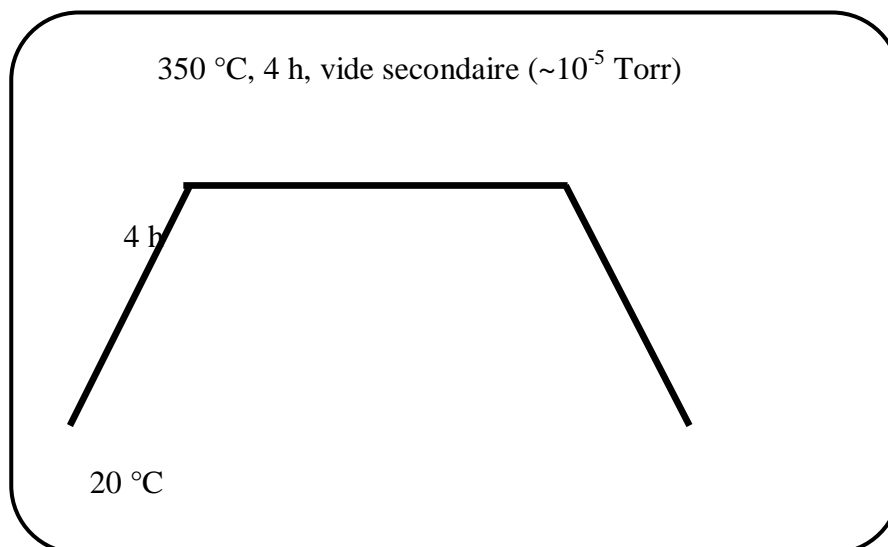
ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{cm} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$) S : surface de la pastille (cm^2)

n : quantité de pyridine adsorbée (μmol) A : surface intégrée ou absorbance intégrée (cm^{-1})

En utilisant des valeurs de ε obtenus au laboratoire ou disponibles dans la littérature ($\varepsilon = 1,3$ pour les sites de Brønsted et $\varepsilon = 1,28$ pour les sites de Lewis), la surface A d'une bande est suivie en fonction de la quantité de la molécule injectée et donc de ce fait la quantité de pyridine adsorbée à la surface peut être mesurée.

3.5.3. Protocole

Les catalyseurs étudiés sont dans un premier temps broyés dans un mortier puis pressés ($\sim 1,5$ tonne/ cm^2) pour former une pastille de 2 cm^2 et de 10 à 20 mg. Cette pastille est ensuite placée sur le porte pastille et introduite dans la cellule. Elle subit par la suite une activation comme suit :



Après la procédure d'activation, l'échantillon est ramené à la température ambiante et le spectre de référence est alors enregistré. Le système est mis sous vide, puis la pyridine est injectée à la température ambiante (1 Torr), puis le système est chauffé à 150 °C pendant 15 minutes. L'élimination totale de la pyridine faiblement adsorbée est réalisée pendant 15 minutes sous vide secondaire à la température ambiante. Ensuite, le catalyseur subit une thermo désorption progressive à partir de 50 °C jusqu'à 350 °C avec un pas de 50 °C tous les 15 minutes. Afin de mesurer le nombre total de sites acides de Brønsted et de Lewis, une soustraction de spectre se fait entre le spectre enregistré à différentes températures et le celui de référence. Les forces des sites acides s'identifient par le fait qu'un site fort retiendra la base à haute température, inversement un site faible ne retient cette base qu'à faible température.

La concentration des sites de Lewis et de Brønsted capables de retenir la pyridine à la température de désorption considérée est calculée à partir de l'aire normalisée de la bande située respectivement à 1620 cm^{-1} et à 1545 cm^{-1} en utilisant les coefficients d'extinction préalablement déterminés.

Les spectres sont enregistrés à la température ambiante dans un domaine de région compris entre 4000–400 cm^{-1} avec un spectrophotomètre NEXUS- Nicolet à transformation de fourrier (résolution 4 cm^{-1}). Le logiciel OMNIC a été utilisé pour traiter les spectres.



Figure 12: photo de spectromètre Thermo Nicolet série NEXUS et 5700

3.6. Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est une technique d'analyse qui permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leurs tailles et leurs orientations dans le plan. Elle permet aussi d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans un solide.

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes. Parmi les interactions possibles, il y a la «diffusion élastique», ou «diffusion de Rayleigh».

3.6.1. Principe

Lorsque les rayons X frappent un morceau de matière, ils sont donc diffusés par chacun des atomes de la cible. Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux. Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire placés à des intervalles réguliers (ce qui caractérise les cristaux), ces interférences vont être constructives dans certaines directions (c.-à-d. les ondes s'additionnent), et sont destructives dans d'autres directions (les ondes s'annulent). Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction.

Si l'on détermine les directions pour lesquelles on observe un signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle d la distance entre ces plans «distance inter réticulaire», alors les interférences sont constructives si

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

Où θ est la moitié de la déviation, n est un nombre entier appelé «ordre de diffraction», et λ est la longueur d'onde des rayons X (nous rappelons que nous travaillons en rayonnement monochromatique). C'est la loi de Bragg (Figure 13).

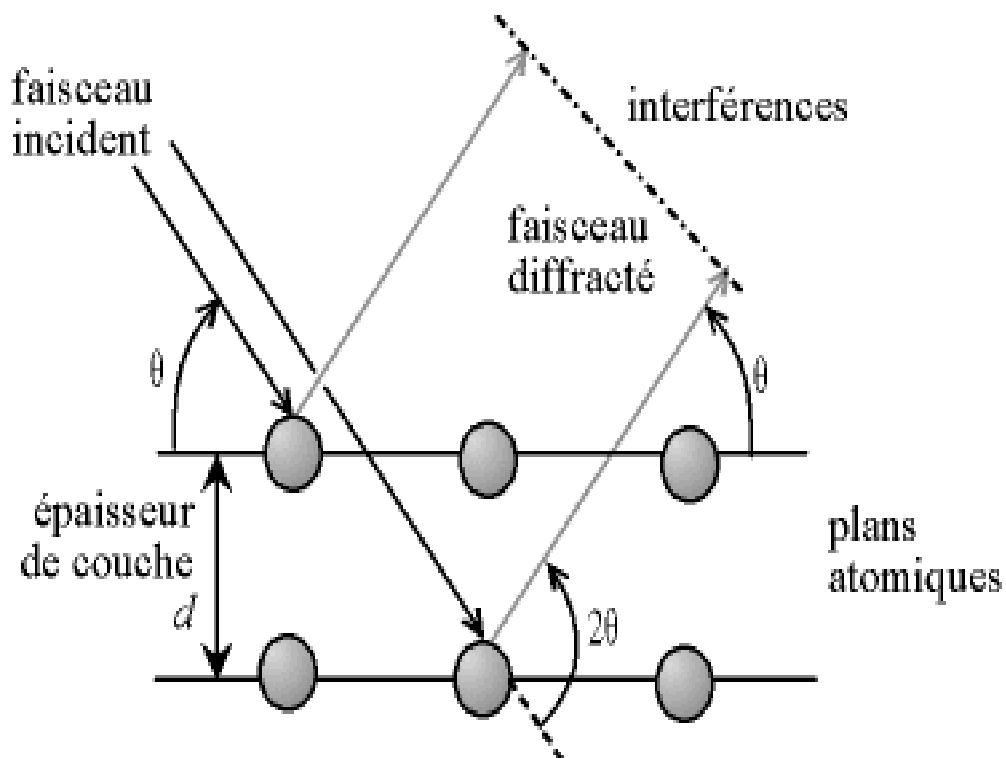


Figure 13: Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance interréticulaire d

3.6.2. Protocole

L'appareil utilisé pour enregistrer les diffractogrammes est un diffractomètre Bruker D5005 de géométrie θ - θ équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur arrière en graphite qui permet l'élimination du rayonnement K_{β} et de la fluorescence éventuelle (Figure 14).

La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre fine. Cette poudre est déposée sur un porte-échantillon. L'ensemble est alors maintenu au milieu de la chambre du diffractomètre grâce à un aimant. Le porte-échantillon tourne autour d'un axe

vertical afin d'augmenter les possibilités de diffraction. Les conditions d'analyse peuvent être modifiées (domaine de l'angle d'incidence des rayons X, pas et durée d'acquisition) de façon à affiner les diffractogrammes obtenus.

Les différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon sont identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux avec les fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center of Diffraction Data). Enfin, il est possible d'estimer la taille moyenne des cristallites à partir de l'élargissement des pics de diffraction selon la relation de Scherrer^[8].

$$d = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où d est la taille moyenne des cristallites (Å), k la constante de Scherrer (fonction de la forme des cristallites), λ la longueur d'onde du faisceau incident (Å), β la largeur intégrale corrigée des effets de l'appareillage (rad) et θ l'angle de Bragg.

Pour avoir une bonne précision, nous appliquons la correction pour la longueur instrumentale du diffractomètre selon la formule de Warren^[9].

$$B = \sqrt{B_{\text{exp}}^2 - B_{\text{inst}}^2}$$

Avec B_{inst} déterminée à l'aide d'une référence bien cristallisée, LaB6 (INIST)

Les diffractogrammes sont enregistrés à température ambiante dans le domaine de 2θ compris entre 10° et 80° avec un pas de $0,04^\circ$ et un temps d'acquisition de 2 s.



Figure 14: diffractomètre D5005 (Bruker)

3.7. Mesure de la surface spécifique (BET)

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles.

3.7.1. Principe

La méthode utilisée pour déterminer la surface spécifique est l'étude des isothermes d'adsorption-désorption d'azote, à sa température d'ébullition (77,4 K). Cette technique consiste à déterminer le volume d'une monocouche de molécules gazeuses adsorbées sur le solide à étudier. La surface de la monocouche étant égale à celle du solide, il suffit de connaître ce volume pour obtenir l'aire spécifique S de l'échantillon.

$$S = \frac{V_m N_A S'}{V_M m}$$

Avec S la surface spécifique ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), V_m le volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m^3), N_A le nombre d'Avogadro ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), S' la surface occupée

par une molécule de gaz (pour N₂, S' = 16,2 · 10⁻²⁰ m²), V_M le volume molaire de l'azote (m³ · mol⁻¹) et m la masse de l'échantillon en (g).

La mesure commence aux faibles valeurs de pression relative, et la quantité d'azote qui s'adsorbe sur la surface du matériau est mesurée. La dépendance entre le volume adsorbé et la pression à laquelle il s'adsorbe représente l'isotherme d'adsorption. En mesurant en sens inverse les quantités d'azote qui restent adsorbées aux pressions décroissantes, nous avons l'isotherme de désorption. Généralement, ces deux isothermes ne sont pas superposables et présentent le phénomène d'hystérésis. En effet, si les pores ont des dimensions moyennes (mésopores de plus de 2 nm et moins de 50 nm). La pression à laquelle le pore se remplira sera plus grande que celle à laquelle il se videra. La classification IUPAC décrit six types d'isothermes d'adsorption et quatre types d'hystérésis^[10]. Les isothermes peuvent être décrites par différentes équations, les plus utilisées étant l'équation BET (Brunauer, Emmet, Teller)^[11] ou le modèle de Langmuir, mieux adapté pour des solides microporeux. Pour les solides la surface spécifique est déterminée en traçant l'isotherme BET

$$\frac{\frac{P}{P_s}}{V_a \cdot \left(1 - \frac{P}{P_s}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_s}$$

V_A = volume d'azote adsorbé (en cm³/g STP)

V_M = volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (en cm³ STP)

P = pression

P_s = pression saturante du gaz à température d'adsorption

C = constante numérique

La forme mathématique de cette équation est une droite sur un domaine de pression relative entre 0,05 et 0,3, mais qui peut varier en fonction du système étudié. Au-delà de ces limites, l'adsorption multicouche devient très importante et la représentation graphique sera une courbe. Sur la partie linéaire, en déterminant l'ordonnée à l'origine $a = \frac{1}{v_m C}$ et la pente de la droite $b = \frac{C-1}{v_m}$, le volume d'azote gazeux équivalent à une monocouche qui s'adsorbe à la surface et se calcule avec :

$$V_m = \frac{1}{(a + b)}$$

La valeur de la constante C, déterminée à l'aide de la relation $C = \frac{b}{a} + 1$, donne une indication sur l'énergie d'adsorption des molécules de la première couche (elles sont proportionnelles). Si la constante C est élevée, l'adsorption des molécules gazeuses se fera davantage pour réaliser d'abord la monocouche et seulement après débutera l'adsorption multicouches.

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/P₀) inférieure à l'unité. A. Zsigmondi fut le premier à utiliser cet effet pour estimer la taille des pores^[12]. Toutes les méthodes sont basées sur l'équation de Kelvin; dans l'hypothèse de pores cylindriques, ouverts d'un coté nous avons :

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{2 \gamma V_M}{R T r}$$

γ = coefficient de tension superficielle (8,85 10⁻³ J. m⁻² pour l'azote)

V_M = volume molaire du liquide (3,471 10⁻² L. mol⁻¹ pour l'azote)

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

R = constante des gaz parfaits (8,314 J. K⁻¹.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/P₀ = 0,42-1)^[13], 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)^[14].

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

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

d = diamètre moyen (Å)

V = volume poreux total (cm³ / g)

S = surface spécifique (m^2 / g)

Avec une approche similaire, si la porosité est engendrée par un agrégat de sphères, l'expression mathématique suivante nous renseignera sur le diamètre moyen des sphères D (μm) :

$$D=6/S\rho$$

S = surface spécifique (m^2/g)

ρ = masse volumique du matériau (g/cm^3)

Il faut garder à l'esprit que les résultats donnés par ce type de méthode sous-entendent que les particules ou les pores sont uniformes. Dans le cas contraire il s'agira d'une évaluation moyenne.

3.7.2. Protocole

La surface spécifique et le volume poreux des catalyseurs préparés ont été déterminés à partir d'isothermes de physisorption de diazote à la température d'ébullition de l'adsorbable à l'aide d'un appareil Micromeritics Tristar 3000 (figure 15). La surface spécifique des échantillons a été déterminée par la méthode de BET. Cette méthode, repose sur l'adsorption physique de couches multiples des molécules de diazote à 77 K (température d'ébullition de l'azote liquide) sur la surface de l'échantillon. La quantité de gaz adsorbé augmente avec la pression. A l'aide de l'isotherme d'adsorption, la quantité de gaz adsorbé sous forme de monocouche peut être déterminée. Ensuite, connaissant l'aire occupée par une molécule d'azote, la surface spécifique de l'échantillon peut être déduite à l'aide de la relation citée dans le principe.

Pour effectuer la mesure, une masse connue de l'échantillon est introduite dans une cellule de mesure puis dégazée pendant 5 h à 250 °C sous un flux d'hélium et d'azote à pression réduite située autour de 100 mTorr. Après dégazage, l'échantillon est à nouveau pesé de façon à quantifier la perte de masse. La cellule est ensuite placée dans la chambre de mesure puis dans un bain d'azote liquide. La désorption est mesurée après réchauffement de la cellule à température ambiante.

La méthode BET permet alors de déterminer le volume de gaz adsorbé sur la monocouche, puis d'en déduire la surface spécifique de l'échantillon.

Le volume poreux est déterminé en considérant la condensation capillaire de l'azote dans les mésopores de l'échantillon. Cette condensation se produit tout d'abord les pores le plus petits, puis dans les pores plus grands. La méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) permet d'estimer la distribution de taille des pores à partir des isothermes d'adsorption et de désorption.



Figure 15: Photo de l'appareil Micromeritics Tristar 3000

3.8. La microscopie Electronique à Balayage (MEB)

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

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines

allant de la biologie aux sciences des matériaux et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre $0,4 \text{ nm}^2$ et 20 nm^2 .

3.8.1. Principe

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

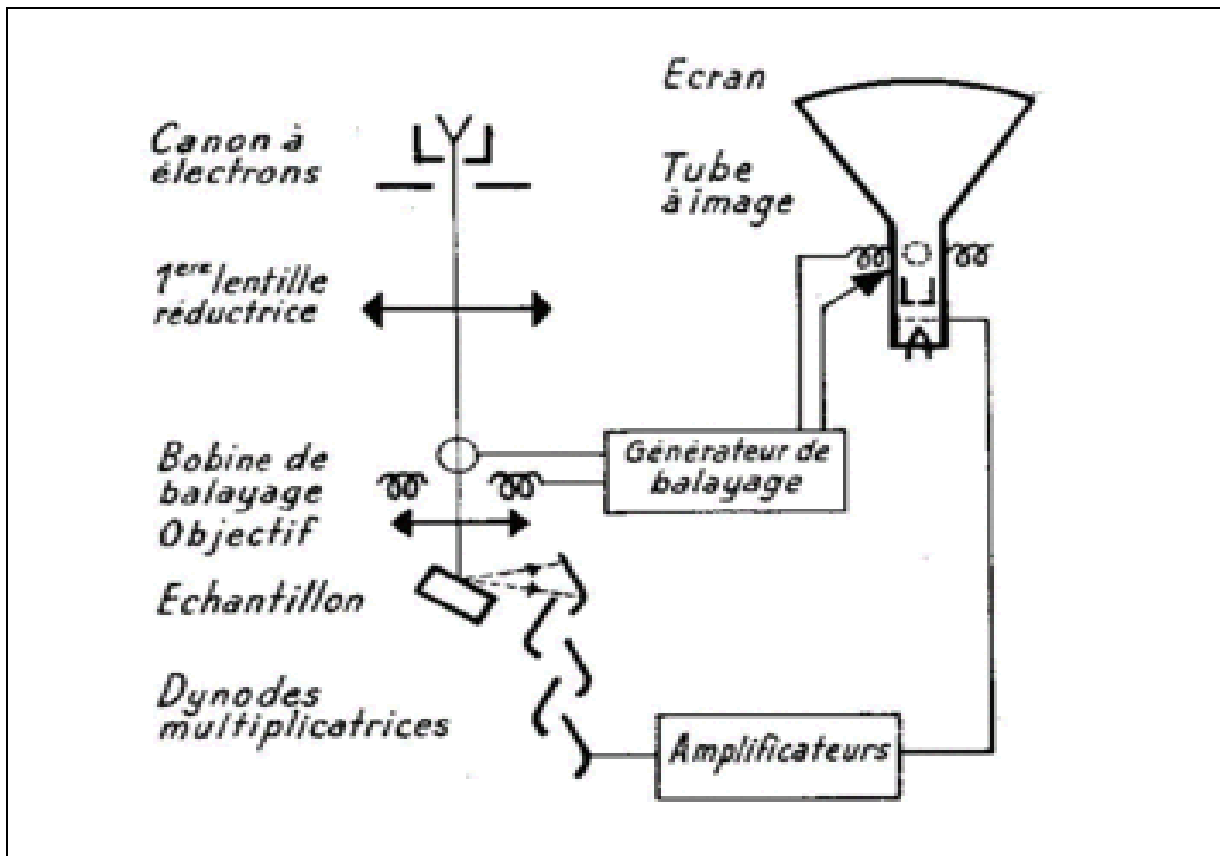


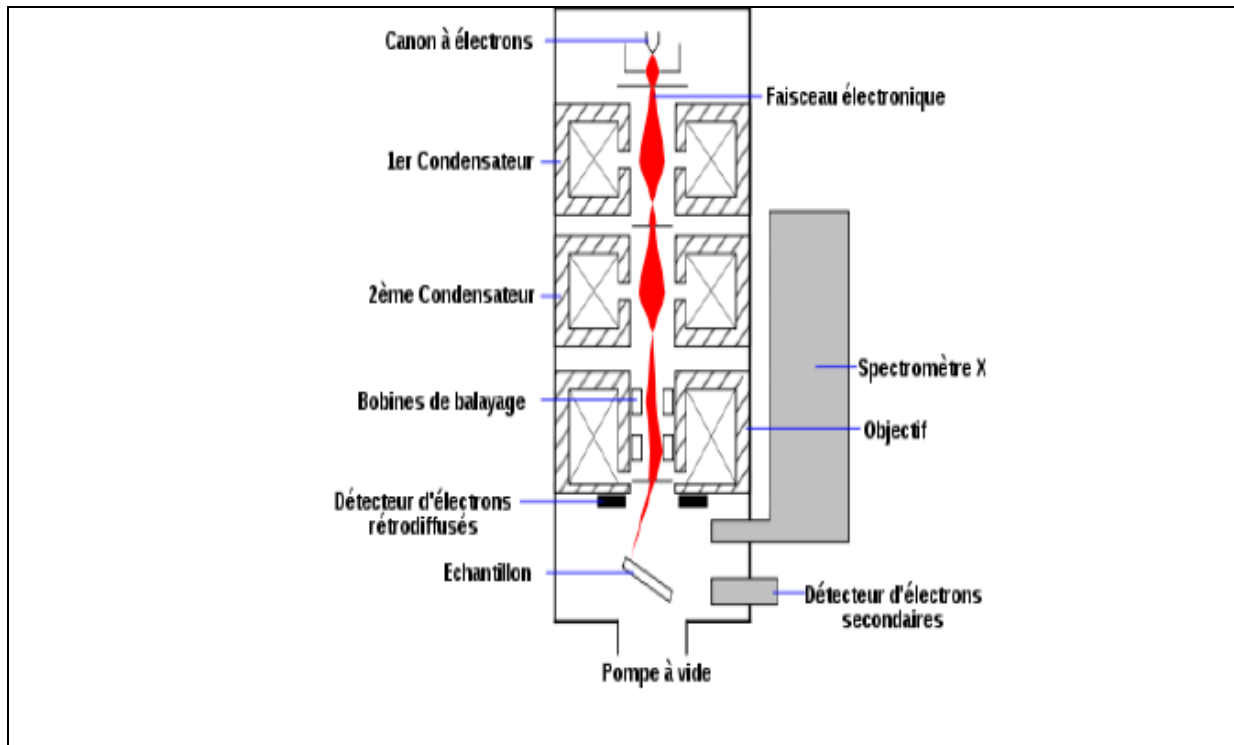
Figure16: Schéma de principe de la microscopie électronique à balayage

La figure 16 est le schéma de principe « historique » de la microscopie à balayage. À partir des années 1980, le tube cathodique synchronisé avec le MEB a progressivement disparu pour céder la place à une acquisition numérique d'image.

La figure 17 illustre le schéma de principe d'un MEB moderne: une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

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

La cartographie d'électrons secondaires est enregistrée sous forme numérique, mais le MEB a pu être développé dès le début des années 1960, bien avant la diffusion des moyens de stockage informatique, grâce à un procédé analogique qui consistait, comme sur le schéma de La figure 17, à synchroniser le balayage du faisceau d'un tube cathodique avec celui du MEB, en modulant l'intensité du tube par le signal secondaire. L'image de l'échantillon apparaissait alors sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et pouvait être enregistrée sur une pellicule photographique.



La figure 17: Le schéma de principe d'un MEB

3.8.2. Appareillage

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

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



La figure 18: Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur de rayons X « EDS »
(À dispersion d'énergie)

4. Références

- [1] J.L.Valverde, A.Romero, R.Romero, P.B.Garcia, M.L.Sanchez and I.Asencio, *J. Clay and Clay Min* **2005**, 53, 613-621.
- [2] D. Aran, A. Maul and J. Masfaraud, *C.R.Geoscience* **2008**, 340, 865-871.
- [3] F. Rouessac, A. Rouessac and D. Cruché, *Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales modernes*, 6^{ème} édition, (Paris, 2004).
- [4] E. P.Parry, *J.Catal* **1963**, 2, 371-379.
- [5] a) P.Yuan, D. Q.Wu, H. P.He and Z. Y.Lin, *Appl. Surf. Sci* **2004**, 227, 30-39;b) S.Laforge, P.Ayrault, D.Martin and M.Guisnet, *Appl. Catal. A* **2005**, 279, 79-88;c) H. P. P.Yu and D. R.Brown, *Catal. Lett* **1998**, 56, 57-64;d) S. A.Bagshaw and R. P.Cooney, *Chem. Mater* **1993**, 5, 1101-1109;e) A.Gil, M. A.Vincente and S. A.Korili, *J. Catal* **2005**, 229, 119-126;f) F. Kooli and W.Jones, *Clay. Min* **1997**, 32, 633-643.
- [6] E.Ruiz-Hitzky, M.Darder, A.C. S.Alcântara, B.Wicklein and P. Aranda, **2014**, 267, 39-86.
- [7] F. T. Starzyk, B. Gil, S. Aiello and J-P. G. Therese-Chevreau, *Micro. Meso. Mat* **2004**, 67, 107-111.

- [8] Ø. Borg, E. Blekkan, S. Eri, D. Akporiaye, B. Vigerust, E. Rytter and A. Holmen, *Top. Catal* **2007**, *45*, 39-13.
- [9] B. E. Warren, *J. Appl. Phy* **1941**, *12*: (5), 375-384.
- [10] a) K. S. W. Sing, *Pure. Appl. Chem* **1982**, *54*, 2201-2218;b) K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniewska, *Pure. Appl. Chem***1985**, *57*, 603-619.
- [11] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc* **1938**, *60* (2), 309-319.
- [12] A. Zsigmondi, *Z. Anorg. Chem* **1911**, *71*, 356.
- [13] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola and B. Venturelli, *Catal. Today* **1998**, *41*, 207-219.
- [14] a) P.D.L. Mercera , J.G. Van Ommen, E.B.M. Doesburg, A.J. Burggraaf and J.R.H. Ross, *Appl. Catal. A* **1990**, *57*, 127-148;b) K. Balakrishnan and R.D. Gonzalez, *J. Catal* **1993**, *144*, 395-413.

*Caractérisations des
matériaux préparés*

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous discuterons et exploiterons les résultats des différentes analyses physico-chimiques pour les matériaux préparés, afin d'interpréter les transformations subies par la montmorillonite après pontage, puis imprégnation par différents métaux. Avant d'étudier les différents systèmes préparés, nous commençons par la mesure de capacité d'échange cationique de la Bentonite utilisée.

2. Capacité d'échange cationique de la Bentonite

La relation donnant la capacité d'échange cationique ^[1] est :

$$CEC_{A472} = [(A472_e - A472_{af}) / A472_e] * 50 * V / m * 100$$

Où : $A472_e$ et $A472_{af}$ correspondant respectivement aux absorbances de la solution 0,05 N (= 50 meq.L⁻¹) du chlorure de hexaaminocobalt(III) et l'absorbance de la solution filtrée.

V : volume en L de la solution 0,05 N du chlorure de hexaaminocobalt(III) ajouté à l'argile (0,04 L).

m : masse d'argile utilisée (2 g).

Les capacités d'échange cationique de la Bentonite purifiée et sodée sont données dans le tableau suivant:

Tableau 1 : Capacité d'échange cationique.

Argile de Roussel	Bentonite sodée	Bentonite activée par acide
CEC (meq/100g d'argile)	94	51

3. Etude du système Fe-Mont

3.1. Absorption atomique à flamme (AAF)

Nous avons utilisé l'absorption atomique pour déterminer la quantité du fer intercalée dans la montmorillonite. Pour cela nous avons mesuré la concentration de fer initiale (avant ajout de l'argile) et les concentrations de fer qui restent dans les solutions de lavages; la différence c'est la quantité du fer intercalée. Pour déterminer la concentration de Fer (Fe), nous avons

utilisé la longueur d'onde 248 nm et la gamme de linéarité des solutions étalons varie entre de 1 à 5 ppm. Nous avons préparé cinq solutions étalons : 1, 2, 3, 4 et 5 ppm. Dans le [tableau 2](#), nous présentons les résultats de l'analyse.

Tableau 2 : Absorption atomique de Fe-Mont

Echantillons	Concentration du fer (10^3 mg.L^{-1})
Solution de fer sans argile	3,111
1 ^{ier} lavage (Fe –Mont)	0,936
2 ^{ier} lavage (Fe –Mont)	0,739
3 ^{ier} lavage (Fe –Mont)	0,038

D'après les résultats trouvés ([tableau 2](#)), nous avons conclu que la quantité de Fer intercalée c'est 44,94 %.

3.2. UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)

La caractérisation du matériau préparé par la technique UV-Vis en RD nous permet de déterminer la nature des espèces présentes sur notre matériau, ainsi que l'identification de leur état d'oxydation.

La déconvolution des spectres UV-Vis en RD nous permet de voir et de déterminer la position des bandes qui existent dans chaque matériau. [Les figures 1 et 2](#), illustrent respectivement le spectre UV-Visible de réflexion diffuse de l'échantillon montmorillonite sodée et intercalée par le fer (Fe-Mont), ainsi que le spectre UV-Vis déconvolué.

La déconvolution du spectre ([figure 2](#)) montre la présence d'une bande large centrée à environ 250 nm. Cette bande est assignée au transfert de charge ($\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}, \text{OH}, \text{ou } \text{H}_2\text{O}$) pour le fer structural présent dans la couche octaédrique de la bentonite ^[2].

On peut remarquer aussi la présence de trois bandes, la première située à 380 nm; elle correspond au transfert de charge du $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ ^[3]. On attribue cela généralement à des espèces d'oxyde de fer isolées et de petits clusters. Et deux autres bandes à 440 et 500 nm sont attribuées au transfert de charge de Fe-O-Fe dans la chaîne type pilier argile fer- alumine. Ces deux bandes sont caractéristiques des espèces polymérisées d'oxydes de fer ^[4].

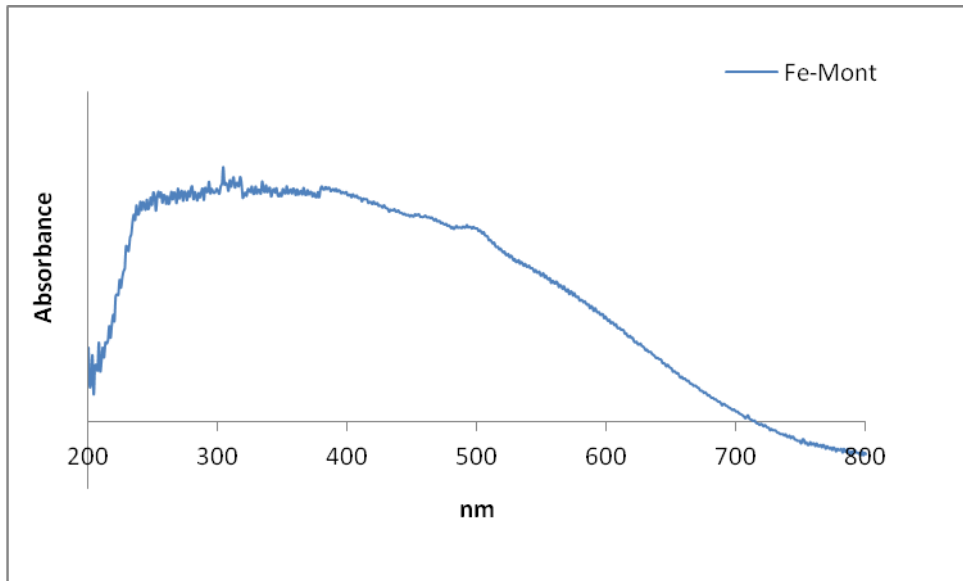


Figure 1: UV-Vis en RD de solide Fe-Mont

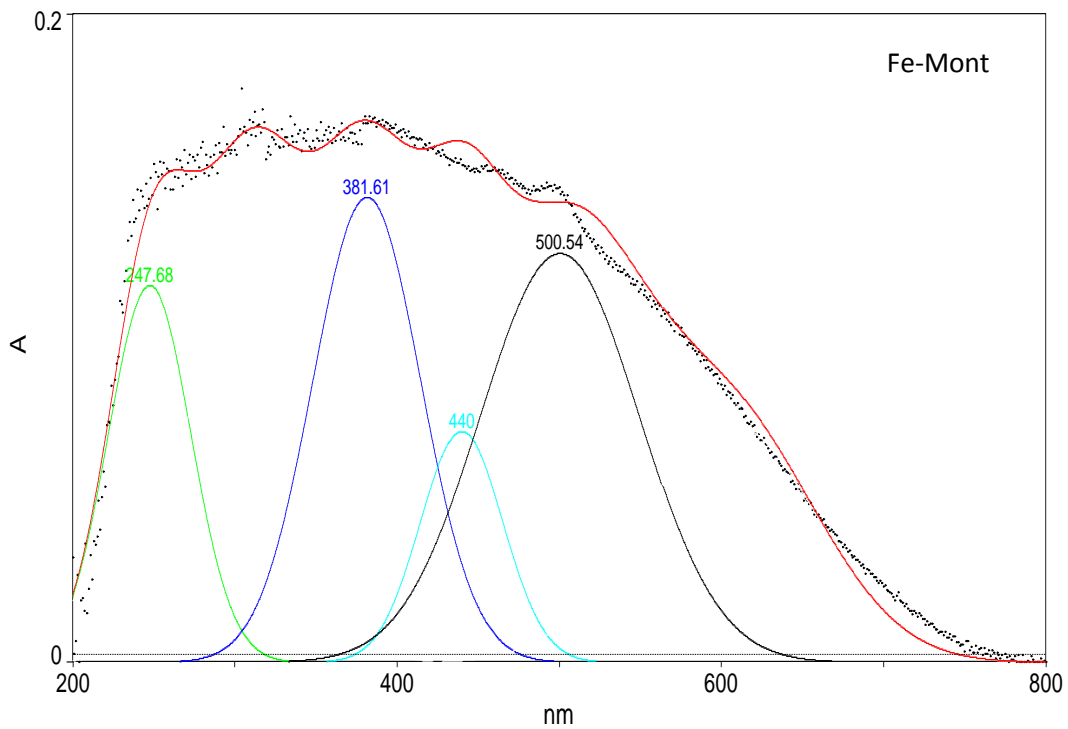


Figure 2: Déconvolution de spectre UV-Vis en RD du solide Fe-Mont

3.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Nous reproduisons par la figure 3 le spectre IRTF de la montmorillonite sodée et intercalée par le fer (Fe-Mont).

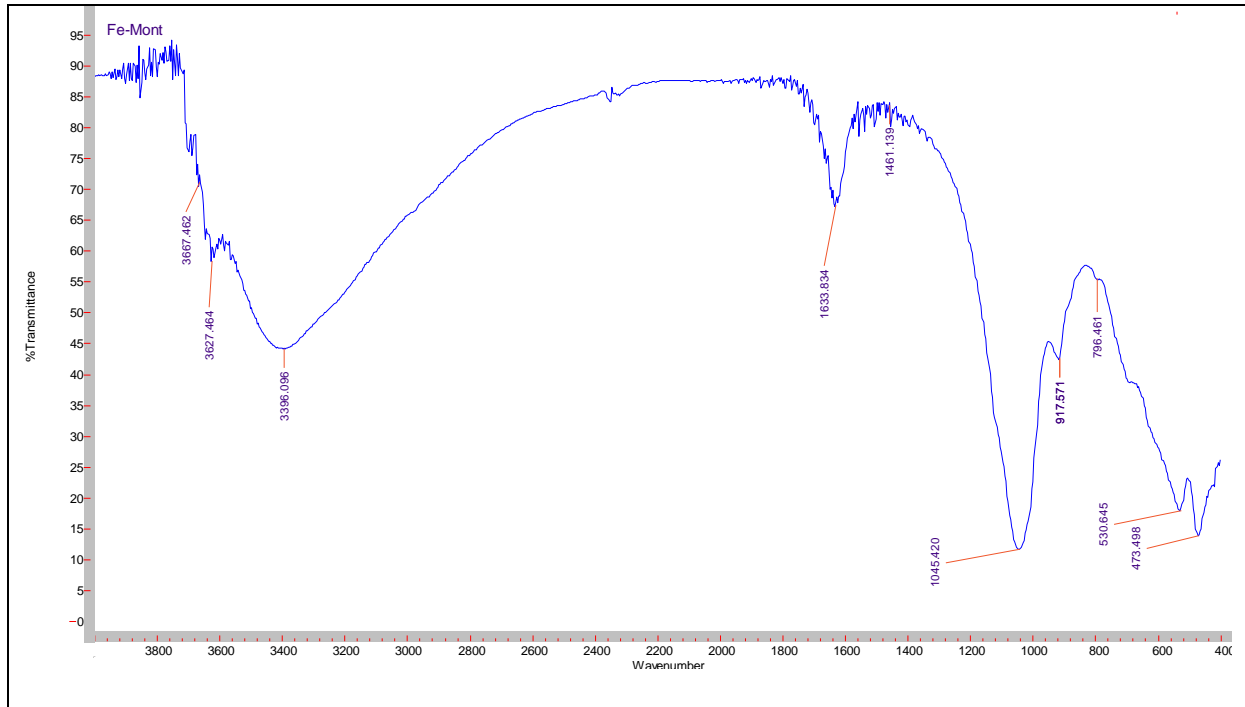


Figure 3: Spectre IRTF de solide Fe-Mont

L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit [5]:

3.3.1. 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.

Groupements OH

Le spectre montre deux bandes d'absorption situées entre 3200-3800 cm^{-1} et entre 1600-1700 cm^{-1} .

- la bande qui s'étale entre 1600-1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution plus les vibrations de liaison de l'eau adsorbée.

- la bande située dans l'intervalle 3200-3800 cm^{-1} , avec un pic intense et des épaulements à 3628 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 (3648 cm^{-1}) soit à 2 Al (3628 cm^{-1}).

- les vibrations de déformation des molécules H₂O sont caractérisées par la bande 3396 cm^{-1} .

- la bande centrée vers 1634 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets.

Liaisons Si-O

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

- la bande intense située entre $900\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers 1015 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O.

- les bandes situées à 530 , et 473 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiOAl, SiOMg.

Liaisons M(VI)-OH (M=Al, Mg, Fe)

Les bandes d'absorption entre 917 cm^{-1} et 796 cm^{-1} , liées à la vibration de Al-Al-OH, Al-Fe-OH et Al-Mg-OH, qui confirment la présence d'une smectite dioctahédrique ^[6].

3.3.2. Bandes d'absorption caractéristiques au fer intercalé à la montmorillonite

Sur la figure 3, nous constatons également l'apparition des nouvelles bandes d'absorption relatives aux molécules de fer dans l'échantillon, confirmant la réalité de l'insertion des molécules de fer dans l'argile étudiée. Elles sont attribuées aux vibrations d'oxyde de fer (Fe-O) à 470 cm^{-1} et aux vibrations de l'hydroxyde de fer (Fe-O-H) à 1000 cm^{-1} ^[7].

3.3.3. Bandes d'absorption caractéristiques des impuretés cristallines

Dans le spectre infrarouge, on remarque la présence d'un faible pic de vibration à 1461 cm^{-1} caractérisant la calcite (CaCO_3) ^[7].

3.4. Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF

A l'état brut, les sites acides de la bentonite qui sont considérés comme faibles se résument aux groupements hydroxyles structuraux. Ces groupements sont des acides faibles de Brönsted. Les groupements Al-OH et Mg-OH peuvent aussi être formés aux bords des couches et se comportent comme centres acides de Lewis.

Pour les argiles pontées, l'acidité est principalement liée aux piliers et non pas à la nature de l'argile. L'acidité de Lewis et l'acidité de Brönsted ont été mises en évidence par les méthodes classiques, telle que la thermo désorption de la pyridine observée par spectroscopie

IR [8]. 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} [8b].

L'adsorption de la pyridine sur le solide Fe-Mont a été suivie in situ par IRTF. Ce matériau a été évacué à plusieurs températures de 50 °C jusqu'à 350 °C. Après soustraction du spectre à blanc, les différents spectres sont regroupés dans la figure 4.

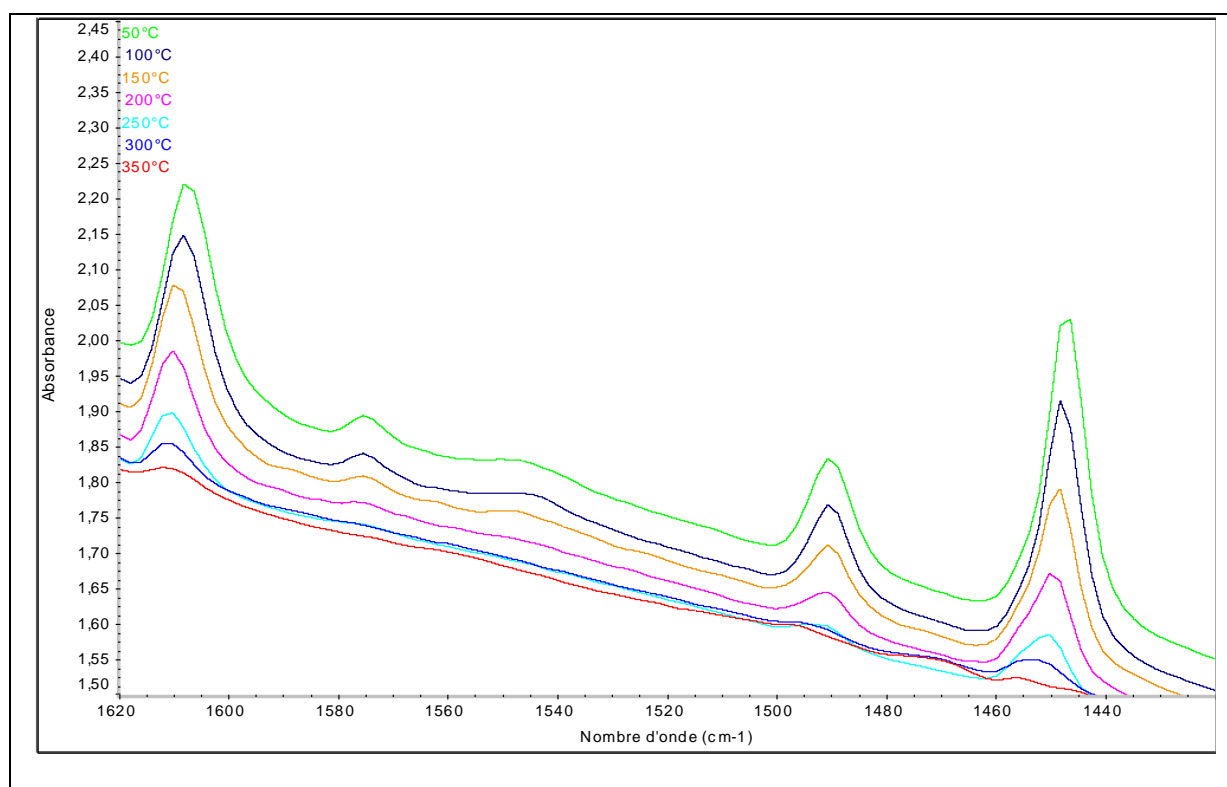


Figure 4: Spectres IRTF in situ de l'adsorption de la pyridine pour Fe-Mont à différentes températures d'évacuation

Ces spectres montrent l'existence des sites acides de Lewis et de Brønsted. La quantification de ces sites a été calculée à partir de la surface des pics pour chaque site en tenant compte du coefficient d'adsorption de la pyridine ($\epsilon = 1,3$ pour les sites de Brønsted et $\epsilon = 1,28$ pour les sites de Lewis). Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3: *Quantité des sites acides de Lewis et de Brønsted après évacuation de la pyridine à 50 °C.*

Echantillon	Quantité des sites acide de Lewis ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Quantité des sites acide de Brønsted ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
Fe-Mont	404	26

D'après la littérature l'acidité du Fe-Mont augmente trois fois que l'argile initiale, due principalement à la formation des piliers de fer et à la porosité ^[9].

La source principale de l'acidité de Lewis est trouvée dans les piliers, elle dépend du type et de la quantité d'espèces pontantes. Elle provient de la création par activation thermique de lacunes de coordinence de métal. Ce type d'acidité de la montmorillonite pontée augmente proportionnellement avec l'augmentation de la densité des piliers ^[10].

L'origine de l'acidité de Brønsted dans les argiles pontées 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.

3.5. Analyse Structurale

3.5.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) nous a permis de caractériser les phases minéralogiques présentes dans la bentonite et de préciser la nature des minéraux argileux. Le spectre de diffraction des rayons X des phases de la bentonite brute et purifiée sont montrés sur [la figure 5](#) et [figure 6](#).

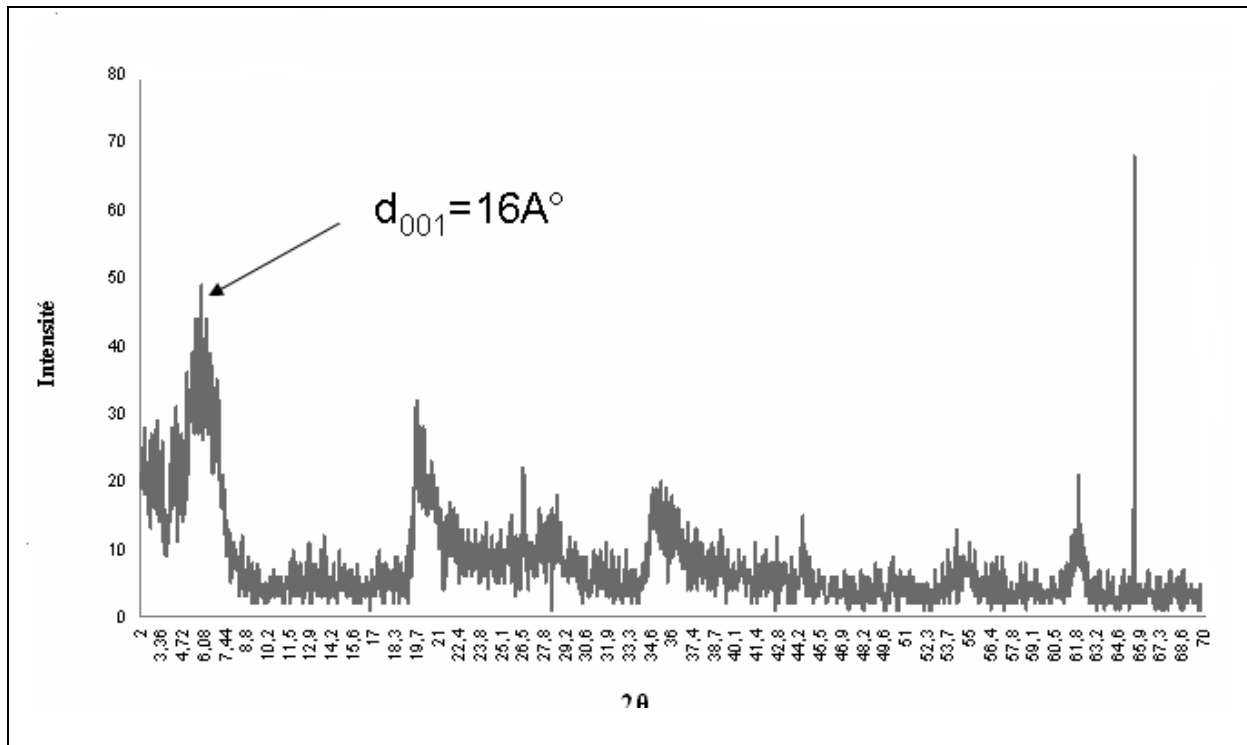


Figure 5: Diffractogramme de la bentonite naturelle

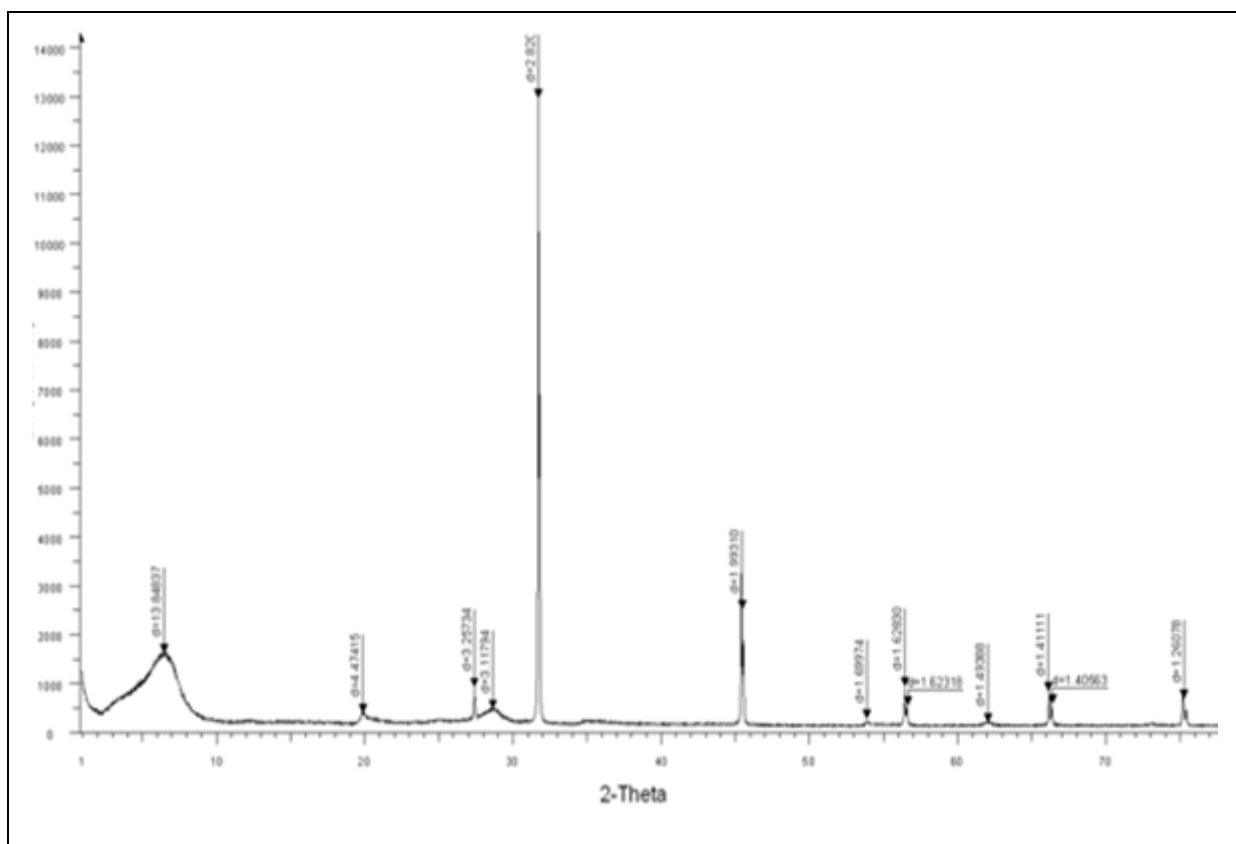


Figure 6: Diffractogramme de la bentonite purifiée

L'examen préliminaire du diffractogramme de la bentonite brute révèle la présence des minéraux suivants : Montmorillonite (M), Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C).

Le [tableau 4](#) montre les angles de diffraction et les distances inter réticulaires des différentes phases minéralogiques présentes dans la bentonite brute et purifiée.

Tableau 4 : Angles de diffraction et distances inter réticulaires des phases argileuses et des impuretés de la bentonite brute et purifiée ^[11].

Montmorillonite brute	Matériaux	Angles de diffraction (°)	distance inter réticulaire (Å)	Plan
Montmorillonite brute	Montmorillonite	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	021
		54,08	1,69	133
	Quartz	20,89	4,23	320, 221
		26,53	3,35	101
		36,55	2,45	117
		40,34	2,23	111
		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
	Calcite	29,97	2,99	104
		39,58	2,27	113, 119
	Montmorillonite purifiée	Montmorillonite	6,5	13,84
20			4,470	110, 020
27,5			3,26	114
32			2,82	111
62			1,49	060
45,5			1,99	009
Illite		54	1,7	133
Calcite		28,9	3,12	104

Les diffractogrammes des bentonites précurseurs (bentonite naturelle et bentonite sodée) présentés sur les figures 5 et figure 6, confirment réellement une bonne purification de la bentonite avec:

- une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz ;
- une apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz vers $2\theta = 32^\circ$ et $45,5^\circ$ correspondant à la montmorillonite.

Pour les faibles 2θ (0° - 20°), la bentonite présente deux réflexions qui correspondent à la montmorillonite ; la première à une distance réticulaire élevée, et la deuxième à une faible distance réticulaire, attribuées au plan (001), (020) respectivement. La bentonite purifiée a subi une baisse dans la valeur élevée de la distance réticulaire, (elle passe de 16 \AA dans la bentonite naturelle à $13,84 \text{ \AA}$ dans la bentonite purifiée). Cette baisse est due aux cations Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ , qui sont remplacés par Na^+ de rayon atomique plus petit.

Le spectre de diffraction des rayons X des phases de l'échantillon argile intercalée par le fer est montré sur la figure 7. Les indices (hkl) des différents pics sont résumés sur le tableau 5.

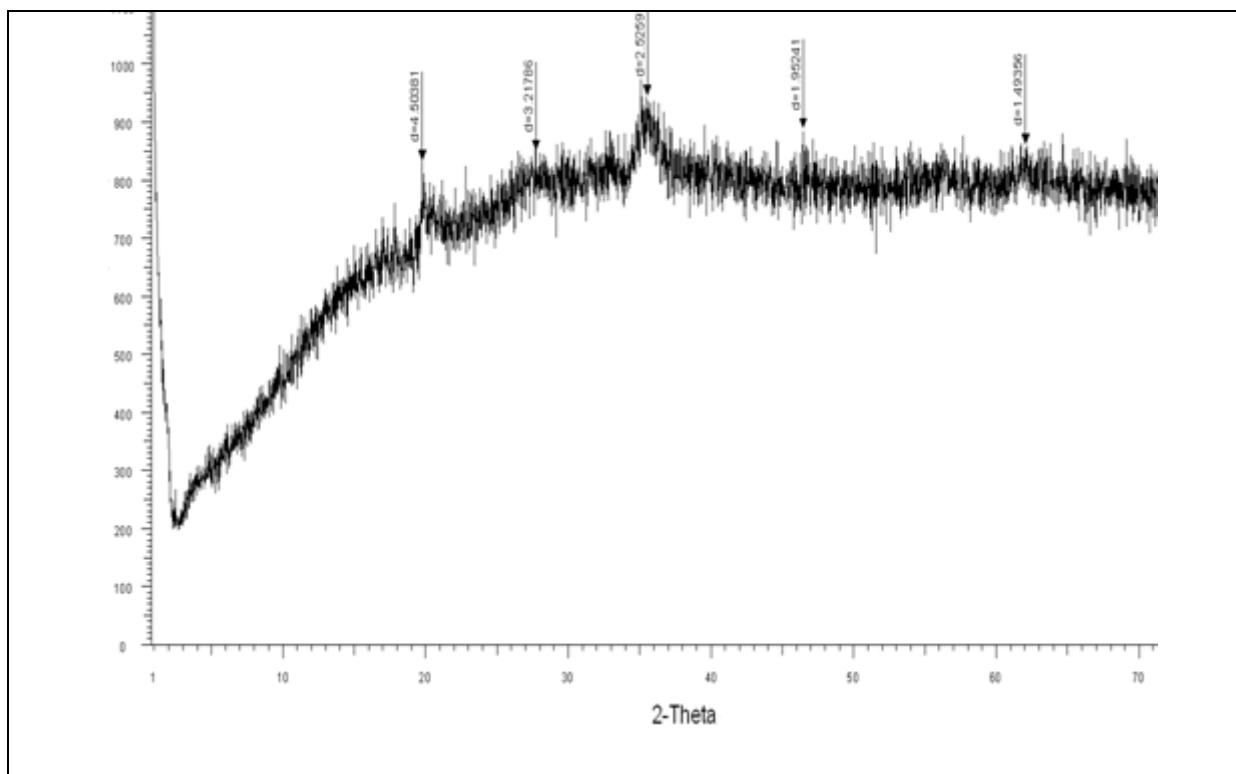


Figure 7: Diffractogramme de l'argile intercalée par le fer

Tableau 5: Angles de diffraction et distances inter réticulaires des phases de l'argile intercalée par le fer ^[11].

Matériaux	Angles de diffraction (°)	distance inter réticulaire (Å)	Plan
Montmorillonite	20	4,50	110, 020
Calcite	28	3,22	104
Fe ₂ O ₃ : Hématite	36	2,52	110
Fe ₃ O ₄ : Magnetite	47	1,95	133
Fe ₂ O ₃ : Hématite	62	1,49	214

Nous constatons pour les faibles 2θ (figure 7), une diminution remarquable de l'intensité de premier pic qui correspond au plan (001), par rapport à l'argile purifiée, Ce résultat est comparable avec celui de Mandalia et al, Clinard et al ^[12], ces auteurs ont proposés que ce pic, n'est pas attribué à une simple intercalation, mai il correspond à une structure poreuse désordonnée, qui a été observée dans plusieurs solides poreux ^[13]. Peng Yuan ^[7], qui a étudié l'intercalation du fer, a obtenu le même résultat. En plus, il a montré avec l'analyse TEM l'intercalation des espèces isolées ou des petits clusters de fer, dans l'espace inter feuillet des particules d'argile. Puisque les tailles des hydrocations, de notre matériau, ne sont pas uniformes, tel que nous avons remarqué par l'analyse UV-visible l'existence des espèces de fer sous forme isolées, des petits clusters et des polycations. Donc, peut être nous avons aussi intercalé les petites particules de fer. Il reste à vérifier ça plus tard par le MET, que nous n'ayant pas eu la chance de le faire dans ce travail.

De plus, nous pouvons clairement voir, l'apparition de deux pics à $2\theta = 36^\circ$ et $2\theta = 62^\circ$, dans les plans (110) et (044) respectivement, du à la formation d'oxyde de fer, de type Fe₂O₃. Et un pic à $2\theta = 47^\circ$, dans le plan (133), qui correspond à la formation de Fe₃O₄. Ces espèces de fer sont déjà détectées par l'UV-Vis.

3.5.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les photomicrographies prises au cours de l'observation au microscope électronique à balayage sont représentées sur la figure 8. On remarque, un assemblage d'agrégats de

différentes formes. En parallèle, la microscopie électronique à balayage nous a permis de réaliser une microanalyse chimique semi-quantitative de la composition de ces matériaux par dispersion d'énergie des rayons X (EDX: Energy Dispersive analysis by X Rays). Dans le [tableau 6](#), sont représentées les compositions de la montmorillonite et la montmorillonite intercalées par le fer, les spectres EDX correspondant sont représentés sur [la figure 8](#).

Nous constatons une apparition de fer pour le matériau Fe-Mont avec un pourcentage massique élevé.

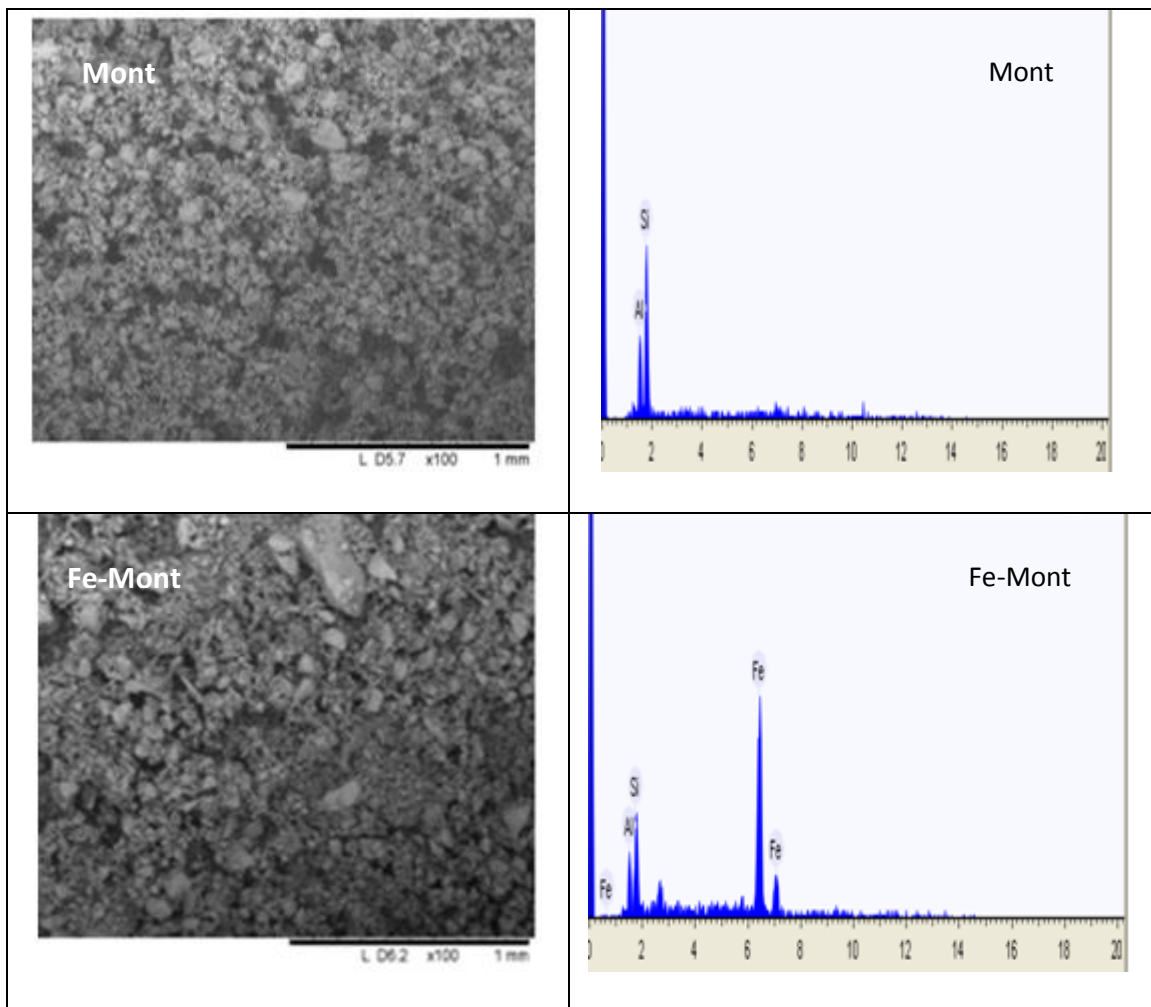


Figure 8: Image de MEB avec EDX pour les matériaux Mont et Fe-Mont

Tableau 6: Résultats d'analyse EDX

Mont	
Elément	% massique
Aluminium	24,1
Silicium	75,9
Fe-Mont	
Aluminium	6,6
Silicium	8,6
Fer	84,8

3.6. Analyse Texturale

L'isotherme d'adsorption, désorption de N₂ et α s- plot, d'échantillon Fe-Mont calcinés sous air à 500 °C sont représentées sur les figures 9 et 10.

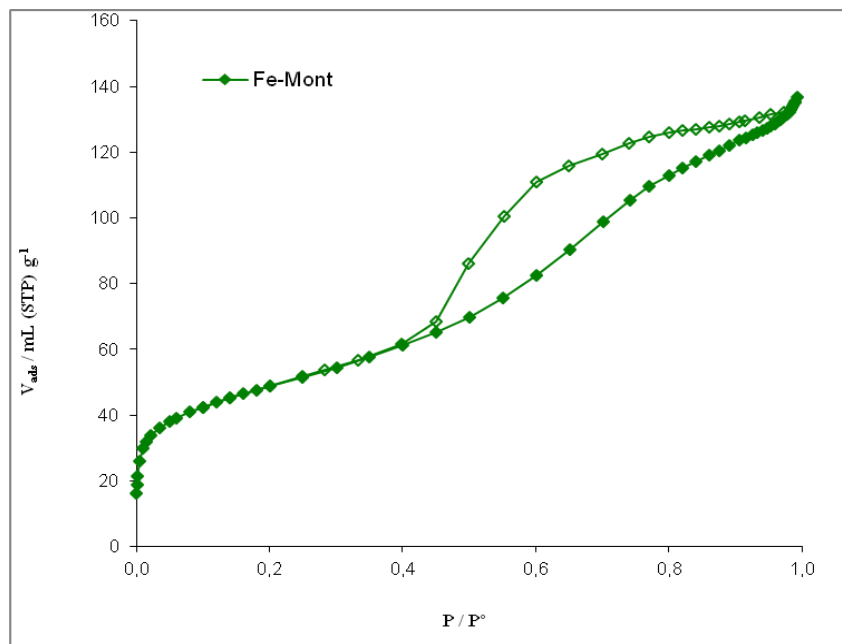


Figure 9: Isotherme d'adsorption de N₂ pour l'échantillon Fe-Mont

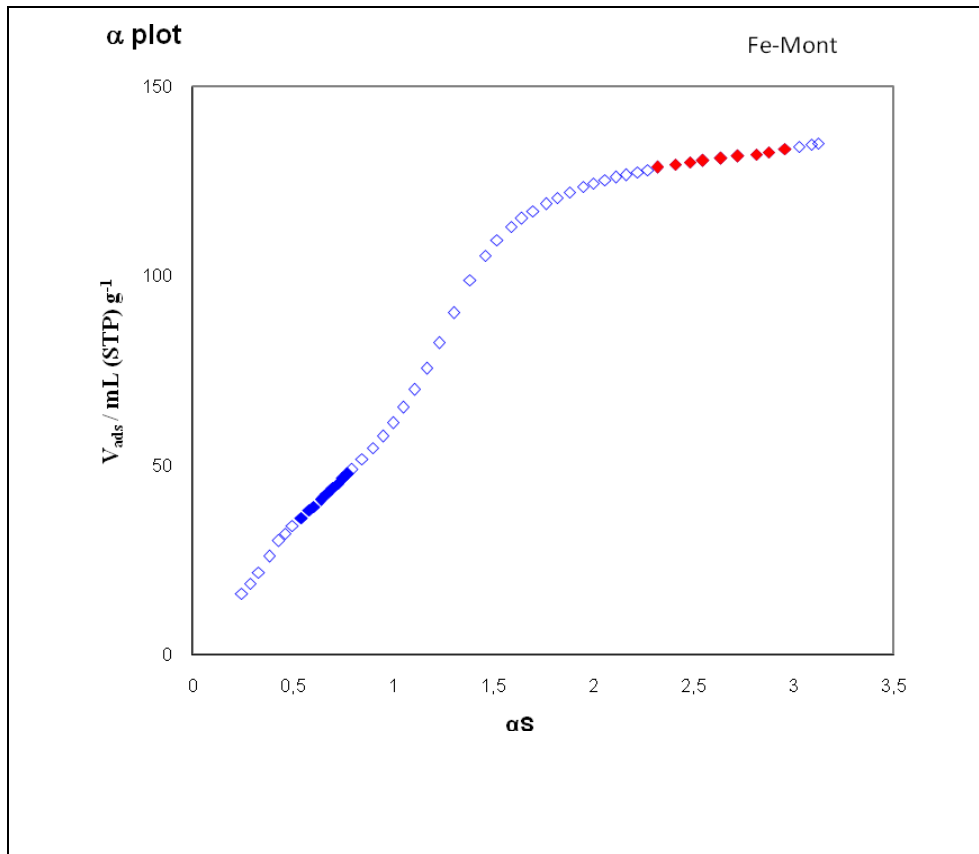


Figure 10: αS -plot pour l'échantillon Fe-Mont

L'allure des isothermes d'adsorption physique est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales du matériau étudié.

La figure 9, montre une isotherme de type IV, Selon le classement IUPAC ^[14], avec présence d'une boucle d'hystérésis H₃. Cette boucle est observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats ; elle peut être attribuée à une condensation capillaire, s'effectuant dans une texture non rigide ; elle n'est pas caractéristique d'une mésoporosité bien définie. Ce résultat est comparable à celui de Peng Yuan ^[15], qui a étudié la synthèse de la structure délaminiée d'une argile intercalée par le fer.

Les paramètres structuraux de la structure de pore, tel que, la surface spécifique (S_{BET}), surface externe (S_{ext}), volume total poreux (V_p), volume microporeux (V_{mic}) et le diamètre du pore sont regroupés dans le tableau 7.

Tableau 7: Paramètres texturales de matériau Fe-Mont

échantillon	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	S_{ext} ($m^2 g^{-1}$)	Dia.pore (nm)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	V_{mic} ($cm^3 g^{-1}$)	$V_{més}$ ($cm^3 g^{-1}$)
Fe-Mont	172	122	4,868	0,210	0,013	0,197

Le matériau Fe-Mont présente une surface BET de $172 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (tableau 7), nettement supérieure à celle de l'argile initiale purifiée (Mont-Na) qui est égale à $88 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, indiquant, par là, la réalité de l'insertion, en parfait accord avec les résultats de DRX obtenus.

La grande surface spécifique ($172 \text{ m}^2/\text{g}$) et V_p ($0.210 \text{ cm}^3/\text{g}$) trouvés, indiquent un bon développement de porosité et de surface.

Le degré de désordre dans l'argile naturelle est dû à l'attraction entre les charges négatives qui existent dans la surface d'argile et les charges positives, pour former la structure, « house of cards » [16]. La porosité de la montmorillonite initiale, est due à cette structure « house of cards » [17]. Dans l'argile intercalée au fer, les particules d'argile et certains cations de fer hydratés, en dehors de l'espace inter lamellaire d'argile pourraient chevaucher, pour former une structure poreuse secondaire «house of cards ». En conséquence, la microporosité pourrait avoir deux sources possibles: l'une est obtenue à partir de l'intercalation des cations de fer de petite taille, et l'autre, due aux interstices entre les agrégats de fer et les particules d'argile [18], comme il est indiqué dans la figure 11.

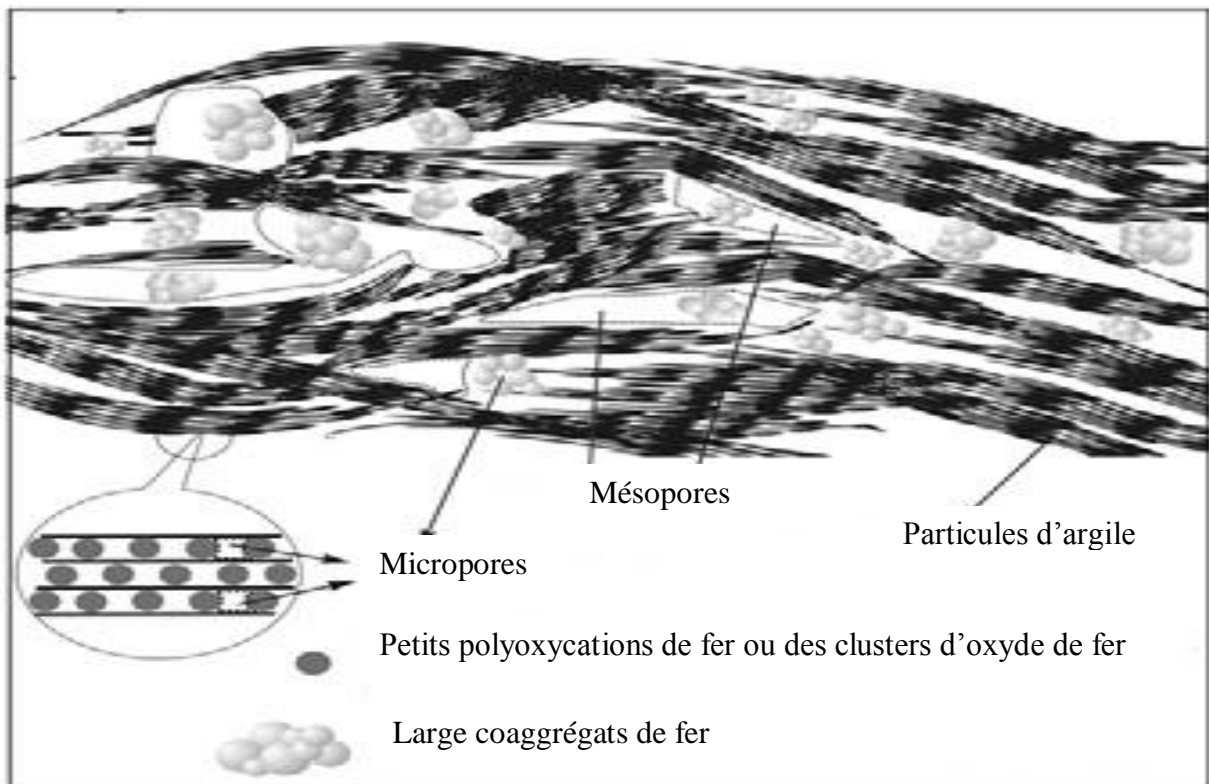


Figure 11: Représentation schématique de la structure délamérée d'argile intercalée [17]

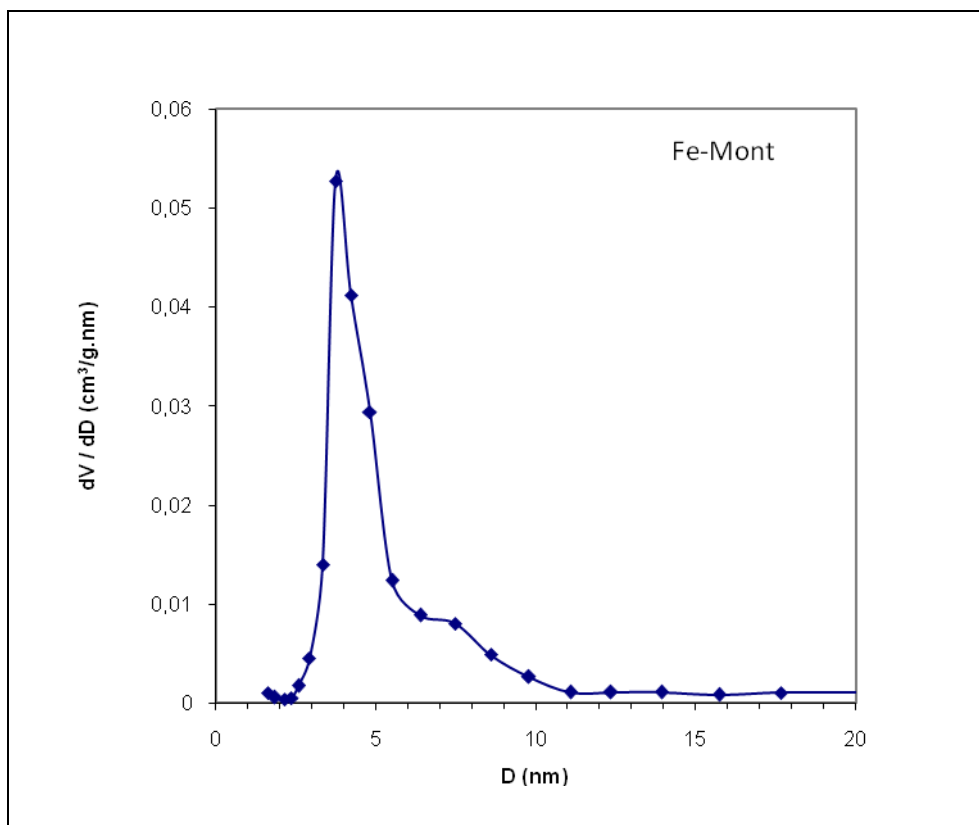


Figure 12: La distribution BJH des tailles des pores pour l'échantillon Fe-Mont

D'après la (figure12), nous remarquons que la distribution des pores calculée par la méthode de BJH indique que les formes des pores ne sont pas uniformes. Nous avons aussi calculé la taille des pores par distribution BJH. Nous avons trouvé que la taille moyenne des pores de ce système est de 4,87 nm (tableau 7).

4. Etude du système x%Ni/Fe-Mont

4.1. UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)

Les spectres UV-Vis en RD et la déconvolution des spectres des échantillons 6%Ni/Fe-Mont et 9%Ni/Fe-Mont sont représentés sur les figures 13 et 14.

La déconvolution des spectres, indiquent l'existence des bandes argileux et de fer, ainsi, elle nous montre la présence des bandes liées aux espèces de Nickel, trois bandes existant dans les deux catalyseurs, sont centrées à (338-340), (436-440), et entre 590-600 nm. La première bande est liée aux cations Ni^{2+} dans un environnement octaédrique, et est due au transitions d-d [19]. La bande située entre 436-440 nm est attribuée à la transition ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}(\text{P})$ des cations Ni^{2+} dans l'espèce $\text{Ni Fe}_2\text{O}_4$, dans un environnement octaédrique.

Alors que, la région 590 – 600 nm est caractéristique à la transition ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(P)$ des cations Ni^{2+} dans l'espèce $NiFe_2O_4$, dans un environnement tétraédrique [20]. Cependant, nous constatons, pour le catalyseur 9%Ni/Fe-Mont, l'apparition d'une nouvelle bande à 740 nm. Ceci est lié à la transition ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ des cations Ni^{2+} dans l'espèce NiO , dans un environnement octaédrique [21].

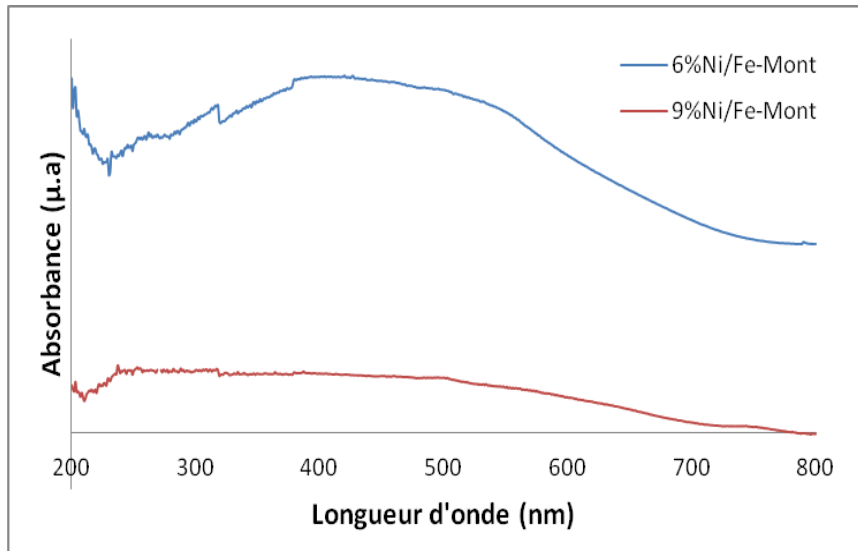


Figure 13: Spectres UV-Vis en RD des solides 6% et 9%Ni/Fe-Mont

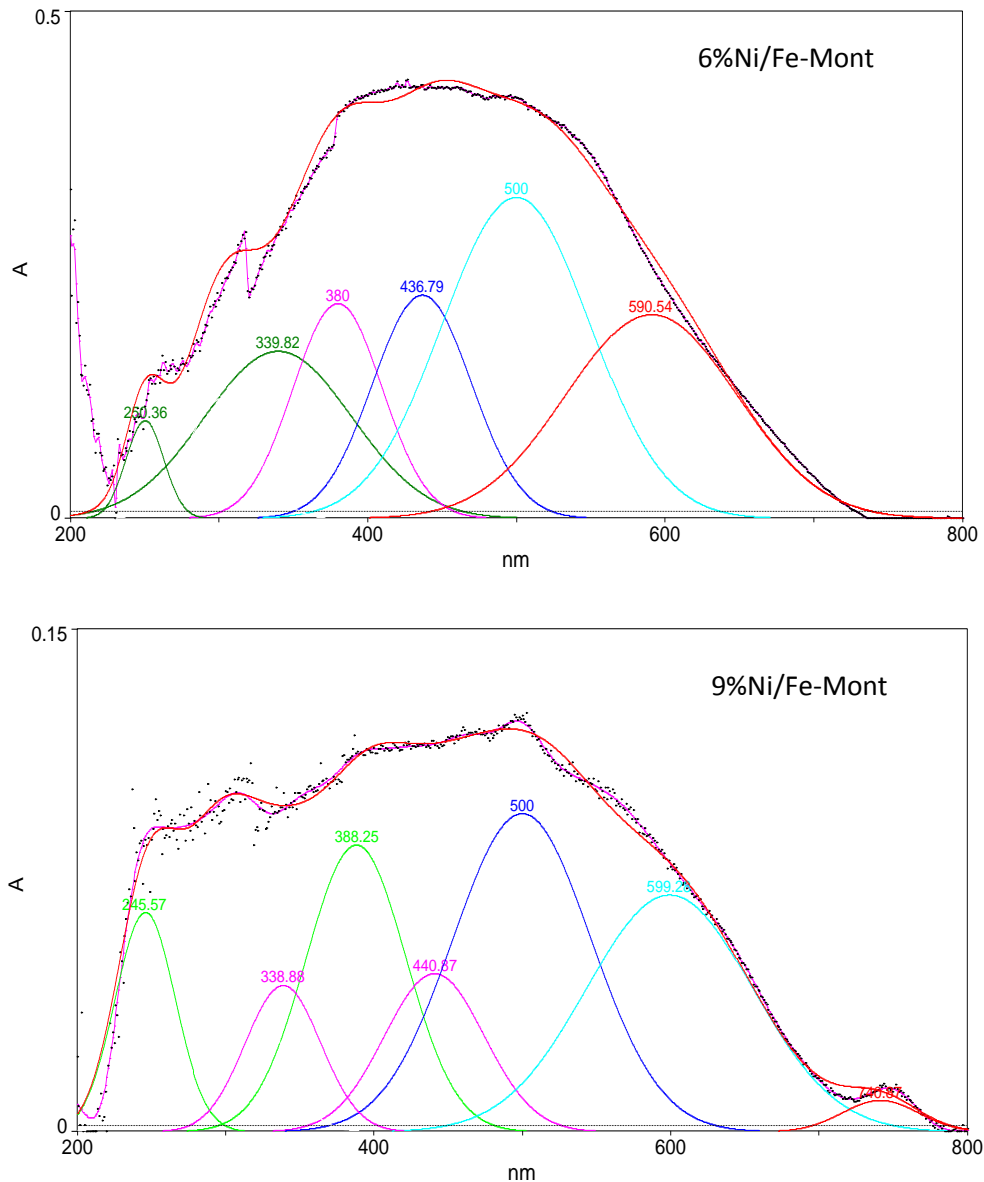


Figure 14: Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des solides 6% et 9%Ni/Fe-Mont

4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les échantillons préparés (x%Ni/Fe-Mont) sont caractérisés par IR-TF afin de vérifier l'interaction entre le Nickel et l'argile intercalée au fer.

Les bandes argileuses et les bandes caractéristiques au fer intercalé sont présentées dans les spectres (figure 15).

Nous constatons pour le catalyseur 9%Ni/Fe-Mont qu'à 669 cm^{-1} apparaît un pic lié à l'existence de Ni-O-Fe dans la structure de notre matériaux ^[22].

En plus, nous remarquons l'existence d'un pic situé à 1397 cm^{-1} correspond aux ions NO_3^- , qui peuvent être liés avec des espèces positives du fer, qui existent en dehors de l'espace interfeuillet de la montmorillonite [23].

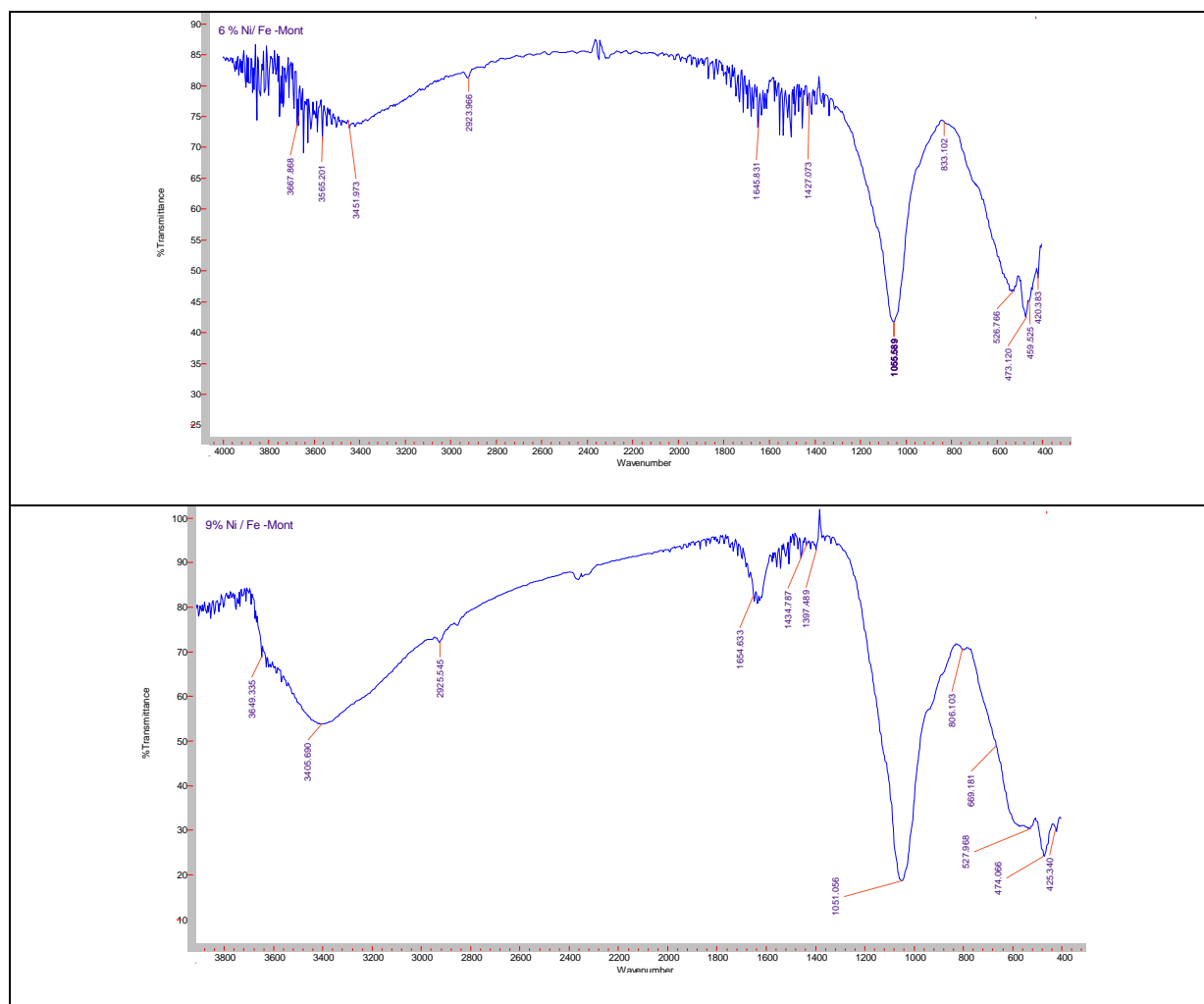


Figure 15: Spectres de IRTF des solides 6% Ni/Fe-Mont et 9% Ni/Fe-Mont

4.3. Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF

L'adsorption de la pyridine sur 6 et 9%Ni/Fe-Mont (figure 16 et 17) permet donc de bien différencier les sites de Brønsted (formation de l'ion pyridinium conduisant à deux bandes d'adsorption à 1545 cm^{-1} et 1637 cm^{-1}), et les sites de Lewis (espèces coordonnées renseignant sur la force de l'acidité de Lewis ; l'intensité de la vibration à 1450 cm^{-1} donne aussi une information sur le nombre de ces sites). La nature des sites acides (Brønsted et Lewis), est une propriété très importante pour les applications catalytiques de ces matériaux. Par exemple, l'acidité de Brønsted est nécessaire pour l'isomérisation de la double liaison du 1-butène en cis/trans-butène-2 à température inférieure à 150 °C pendant que l'activité pour d'hydrolyse du chlorure de méthylène est rapportée avec l'acidité de Lewis. Le nombre, la

force et la nature de la surface de sites acides de catalyseurs sont fonction de la structure du catalyseur qui dépend de la température de calcination [24].

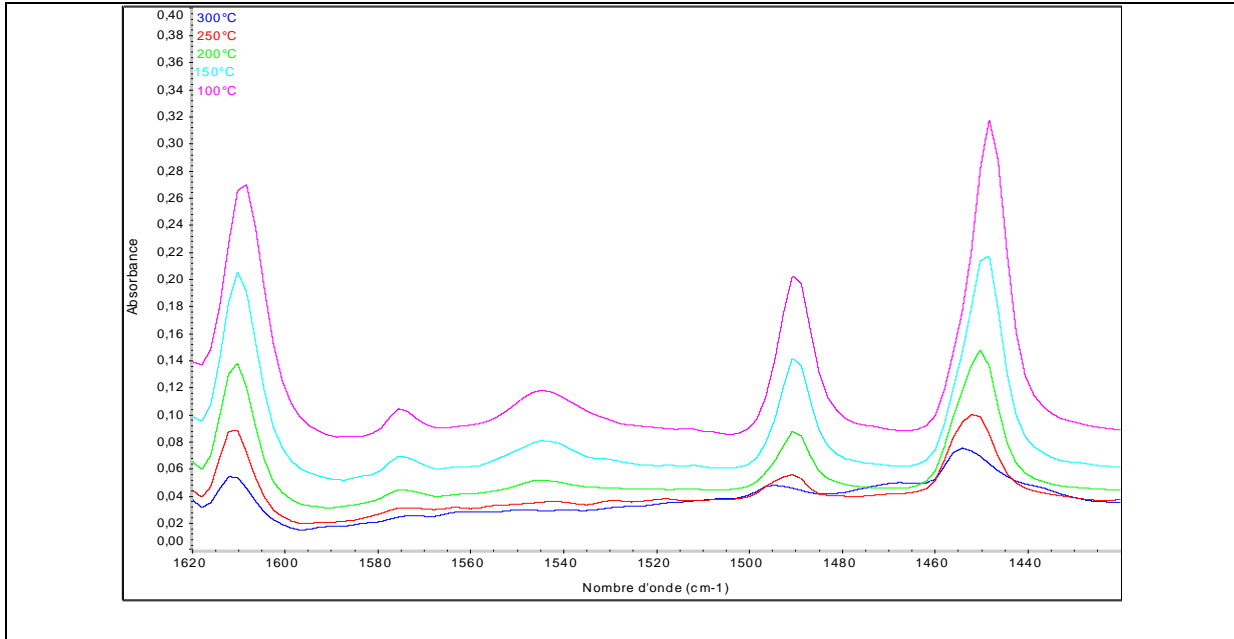


Figure 16: Spectres IRTF in situ de l'adsorption de la pyridine pour 6%Ni/Fe-Mont à différentes températures d'évacuation

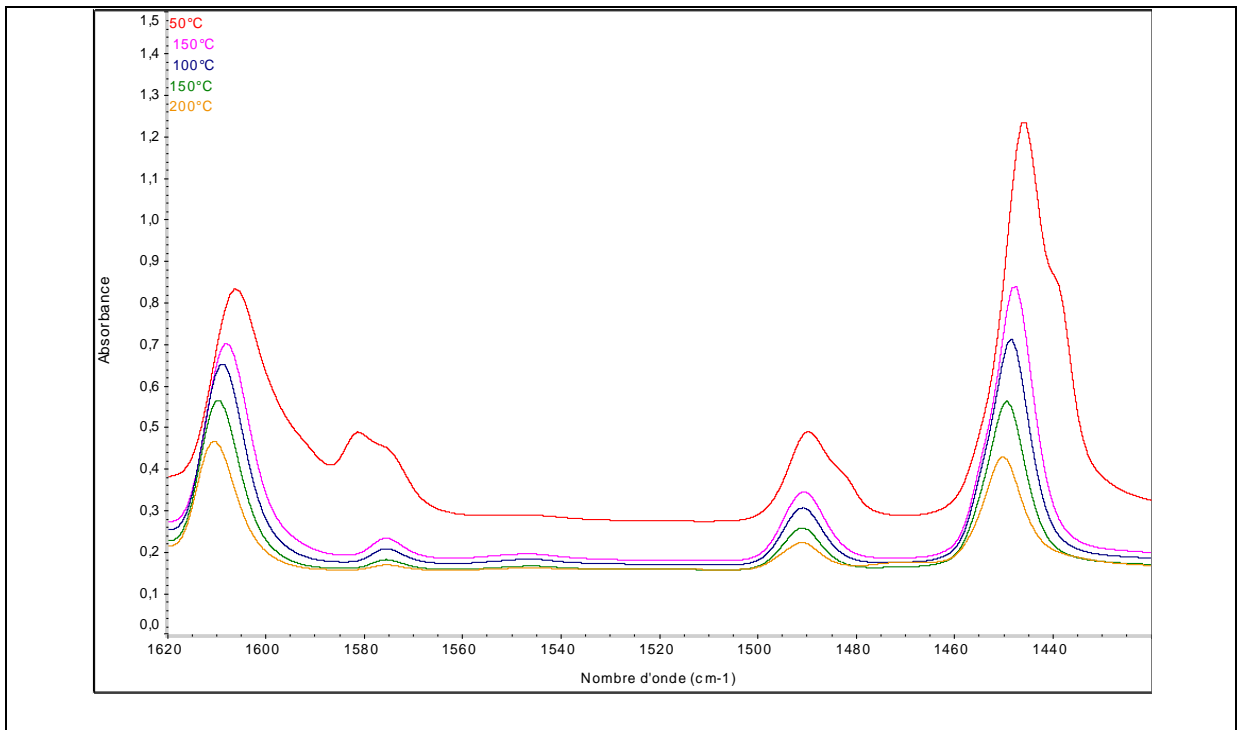


Figure 17: Spectres IRTF in situ de l'adsorption de la pyridine pour 9%Ni/Fe-Mont à différentes températures d'évacuation

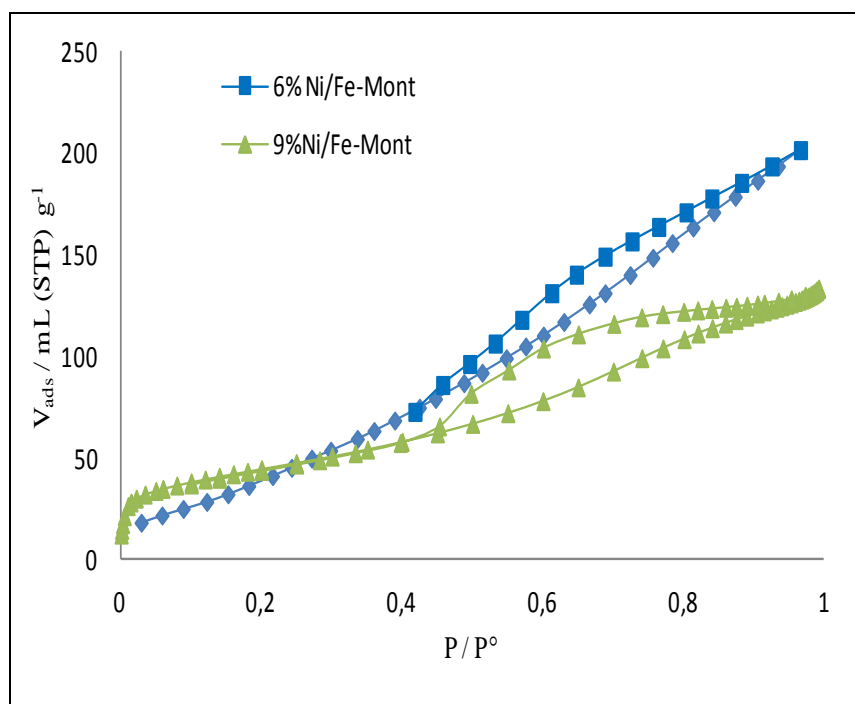
Tableau 8: *Quantité des sites acides de Lewis et de Brønsted après évacuation de la pyridine à 50 °C.*

Echantillons	Quantité des sites acide de Lewis ($\mu\text{mol/g}$)	Quantité des sites acide de Brønsted ($\mu\text{mol/g}$)
6%Ni/Fe-Mont	322	56
9%Ni/Fe-Mont	663	11

Le tableau 8 et les figures (16 et 17), montrent que le système x%Ni/Fe-Mont présente une augmentation dans les sites acides de Lewis, et une diminution dans les sites acides de Bronsted. L'augmentation des sites acides de Lewis peut être due à l'existence des espèces de Ni-O-Fe pour le catalyseur 9%Ni/Fe-Mont. Ces espèces ont déjà été mises en évidence par spectroscopie IR et UV-Visible (système x%Ni/Fe-Mont).

4.4. Analyse Texturale

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs de type x%Ni/Fe-Mont calcinés sous air à 550 °C sont représentées dans la figure 18. Toutes les courbes montrent des isothermes de type IV avec hystérésis H3. Elles sont obtenues avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire.

**Figure 18:** *Isothermes d'adsorption de N₂ pour les différents échantillons*

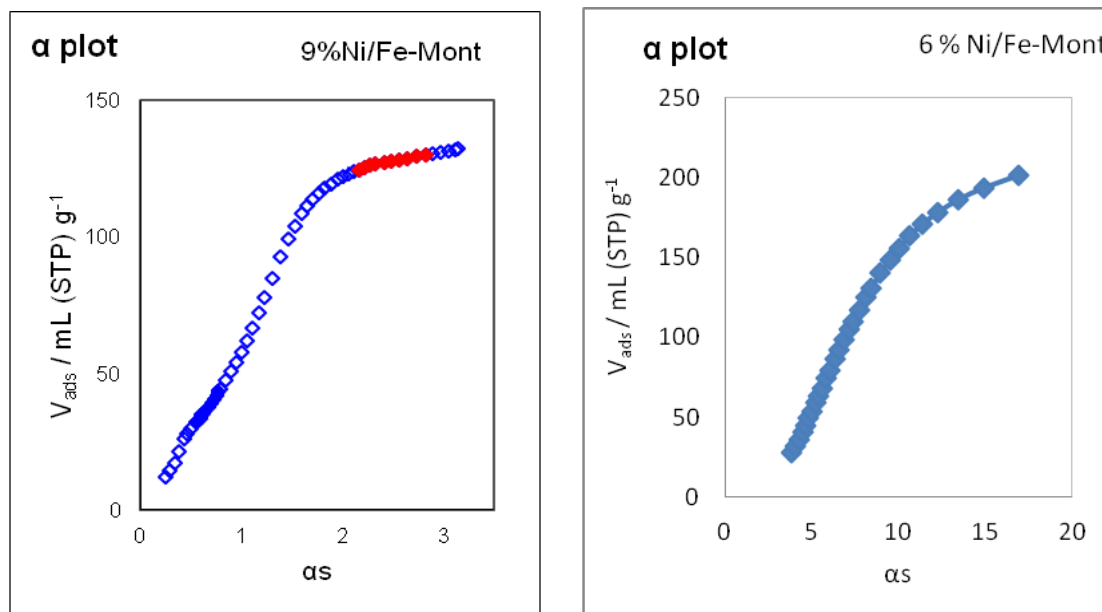


Figure 19: αs -plot pour les échantillons $x\%Ni/Fe$ -Mont

Les différentes valeurs de la surface spécifique (S_{BET}), surface externe (S_{ext}), volume total poreux (V_p), volume microporeux (V_{mic}) et le diamètre du pore sont regroupés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Paramètres texturales des matériaux $x\%Ni/Fe$ -Mont

échantillon	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	Dia.pore (nm)	V_p (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	$V_{més}$ (cm^3/g)
6%Ni/Fe-Mont	188	188,5	15,2	0,31	0	0,31
9%Ni/Fe-Mont	159	118	4,6	0,205	0,008	0,197

Les surfaces (spécifique (S_{BET}) et externe (S_{ext})), diminuent avec l'augmentation du Nickel. Ce résultat laisse supposer que le Nickel bloque les pores de la surface de notre matériau. Ces résultats sont pratiquement identiques à ceux de Manju Kurian, S. Sugunan [25], qui ont étudié la déposition de Vanadium, Nickel et de cobalt, séparés sur une argile intercalée par le fer, et G. Mata [21], qui a étudié la déposition de Nickel sur une argile intercalée par l'aluminium. Nous observons aussi une diminution dans les autres paramètres indiqués dans le tableau 9, sauf le volume microporeux, qui a subi une augmentation.

La distribution des pores calculée par la méthode de BJH indique la présence des pores dont les formes ne sont pas uniformes figure 20.

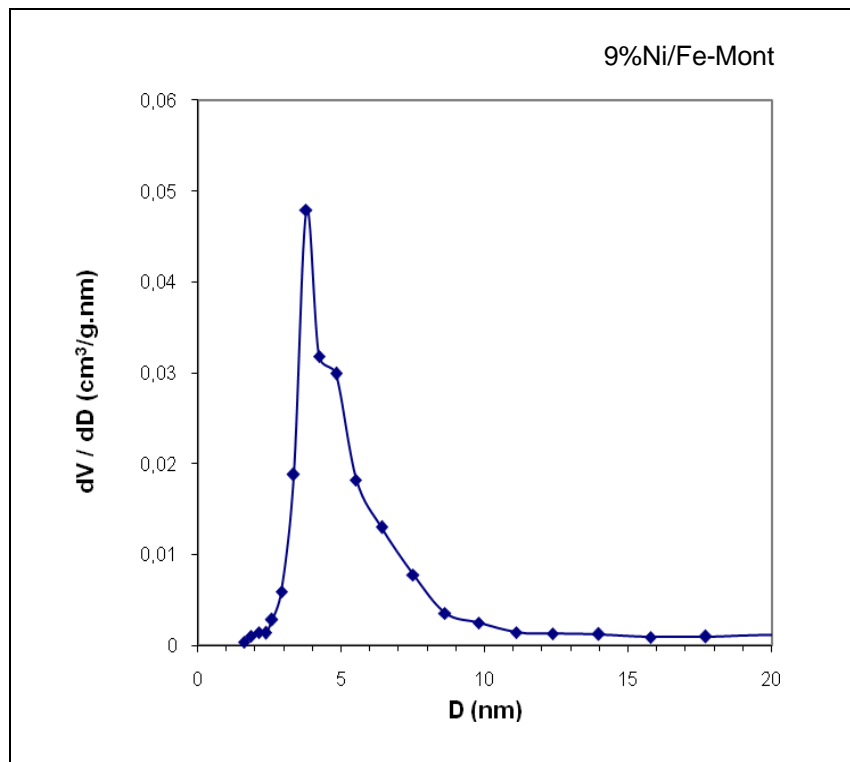
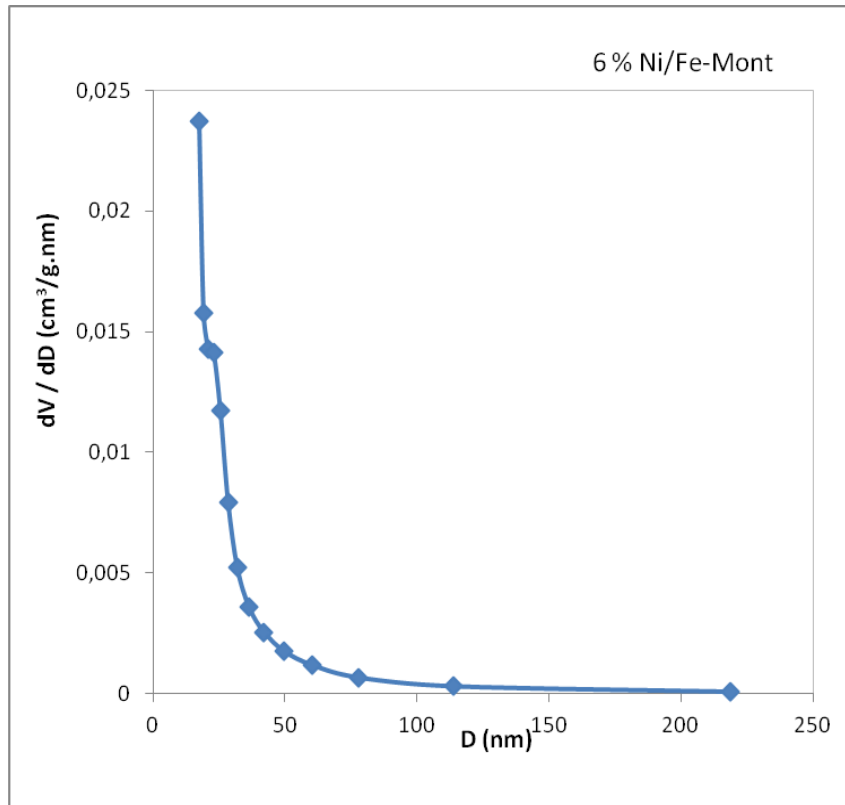


Figure 20: La distribution BJH des tailles des pores

L'existence des micropores, elle est confirmée par la méthode α -plot, représentée sur la figure 19, qui montre la présence de la déviation qui indique la présence des micropores.

5. Etude du système x%V/Fe-Mont

5.1. UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)

Les informations sur la nature des espèces actives du vanadium dans le catalyseur peuvent être obtenues par UV-Visible en réflexion diffuse [26]. Les spectres UV-Vis des ions de vanadium sont caractérisés par les transitions de transfert de charge (CT) entre l'atome central de vanadium et les ligands oxygène [27]. Les énergies de ces transitions sont influencées par le nombre et la nature des ligands qui se trouvent autour de l'ion central, ce qui renseigne sur la structure du vanadium [27].

Les différentes bandes caractéristiques des oxydes de vanadium sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 10: Bandes caractéristiques de l'oxyde de vanadium par UV-Vis en RD trouvées dans la littérature.

Domaine (nm)	Caractéristiques	Références
240-280	Cations V^{4+} isolés dans un environnement tétraédrique.	[28]
270-300	Cations V^{5+} isolés dans un environnement tétraédrique.	[26, 28-29]
300-350	Cations V^{5+} polymériques dans environnement tétraédrique.	[26, 28-29]
350-400	Cations V^{5+} isolés dans un environnement octaédrique.	[28, 29c, 30]
400-500	Cations V^{5+} polymériques dans un environnement octaédrique.	[26, 28-29, 29d, 31]
500-550	Présence des cristaux de V_2O_5 .	[29a, 32]
550-800	Transition d-d du vanadium (IV).	[29d, 31a, 32a]

La figure 21, présente les spectres UV-Vis en RD des différents solides préparés x%V/Fe-Mont avec $x = 3,6$ et 9% . Pour mieux voir les différentes bandes de transition, nous avons utilisé la déconvolution de ces différents spectres figure 22.

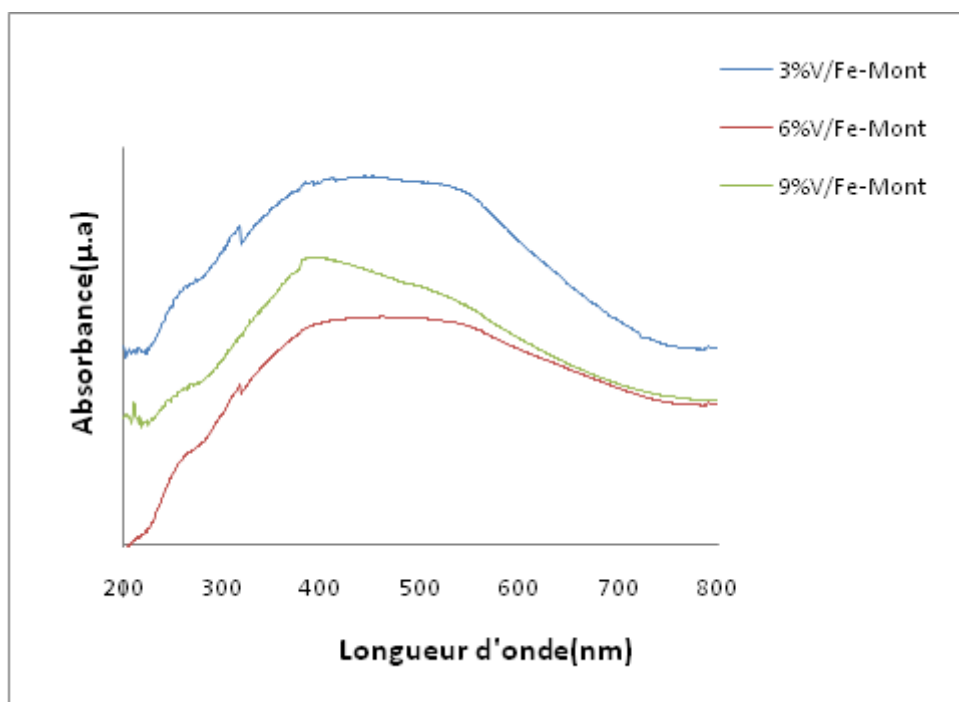


Figure 21: UV-Vis en RD des solides (3 %, 6 % et 9%V/Fe-Mont)

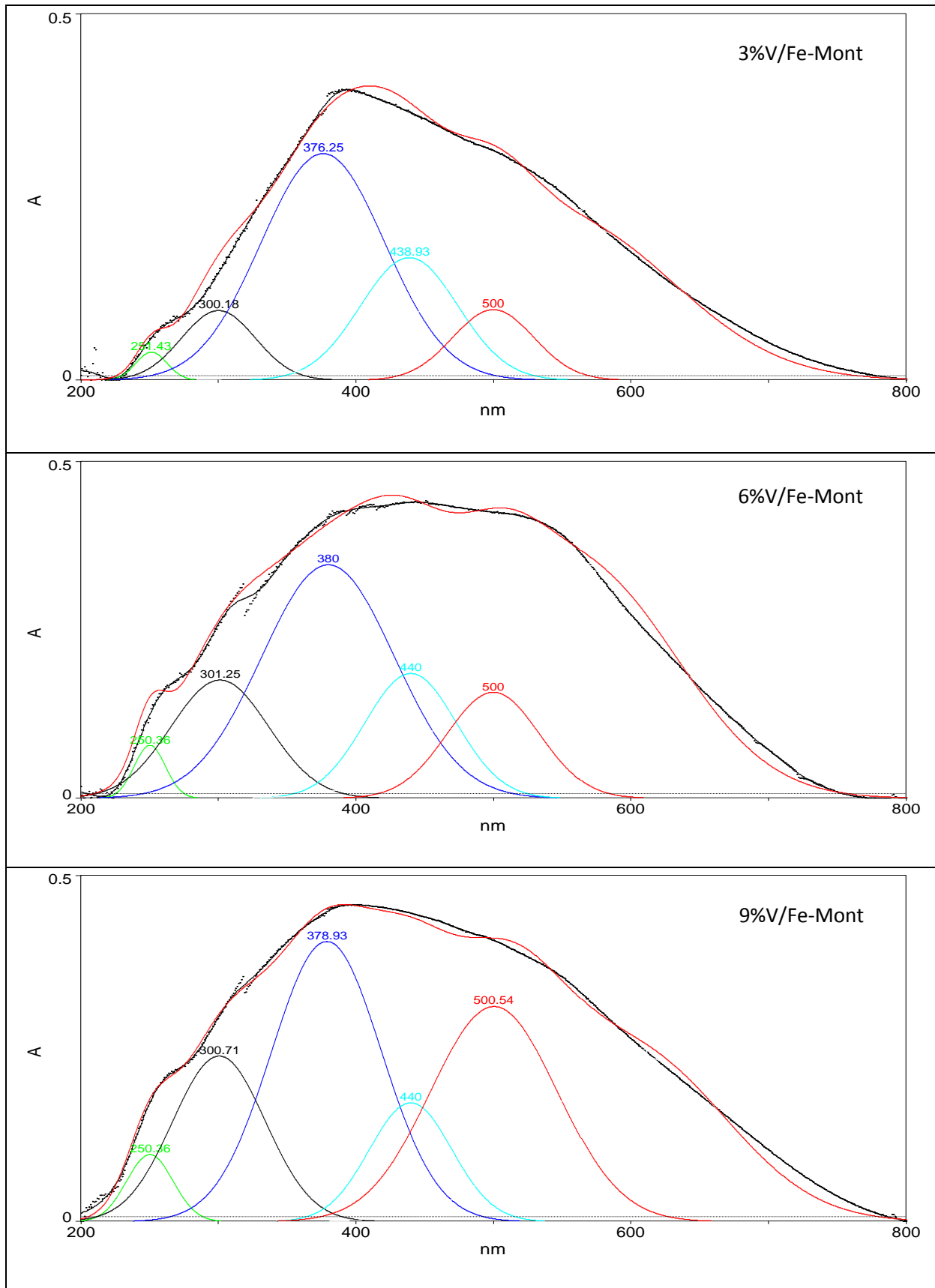


Figure22: Déconvolution des spectres UV-Vis en RD des solides (3 %, 6 % et 9%V/Fe-Mont)

D'après la figure 22, en plus des bandes qui caractérisent la montmorillonite et le fer, une nouvelle bande est constatée à environ 300 nm attribuée à la transition de transfert de charge (CT) entre l'oxygène et le vanadium (IV) dans un environnement tétraédrique sous forme des espèces isolées [28]. Deux autres bandes, où la première qui se situe dans l'intervalle de 350-400 nm, qui est due à la transition CT dans un environnement octaédrique isolé [29c, 30b], et la deuxième bande qui se situe dans l'intervalle de 400-500 nm, qui est due aux cations V^{5+} polymériques dans un environnement octaédrique [26, 28-29, 29d, 31], peuvent être cachées par les bandes de fer.

5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Afin de montrer l'interaction entre le vanadium et l'argile intercalée au fer, Les échantillons préparés (x% V/Fe-Mont) sont caractérisés par IR-TF.

Les figures 23, 24 et 25 représentent les différents spectres *IR-TF* pour les matériaux x% V/Fe-Mont avec (x=3, 6 et 9 %).

Ils montrent toujours l'existence des bandes argileuses et des bandes caractéristiques au fer intercalé. Ainsi on remarque l'apparition des nouvelles bandes qui indique la présence des espèces de V_2O_5 . Les résultats révèlent que les bandes d'absorption à 533 et 668 cm^{-1} sont attribuées à la rotation plane des liaisons V-O-V [29a, 33] (schéma 1.a). Pour l'interaction entre le vanadium et l'argile, le vanadium dans la liaison V-O-V, peut être remplacé par un autre métal de support pour former une nouvelle liaison de V-O-M (schéma 1.b). La bande de la vibration de V-O dans la liaison V-O-M, n'est plus active dans IR [34]. Alors que les bandes d'Al-O, Si-O dans la liaison V-O-M (schéma 1.c et 1.d) apparaissent respectivement à 588 cm^{-1} et 421 cm^{-1} . Ces liaisons (V-O-Al et V-O-Si) sont considérées comme des centres actifs pour la réaction d'oxydation [35].

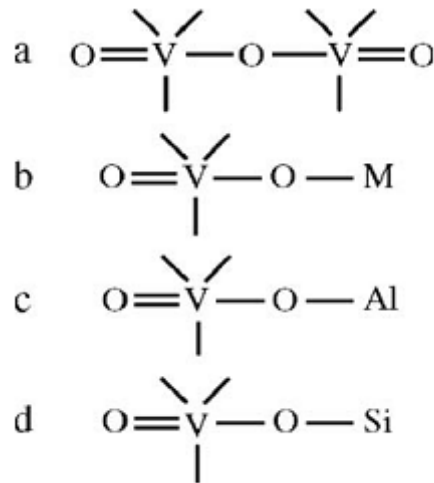


Schéma 1: L'interaction entre le vanadium et l'argile intercalée

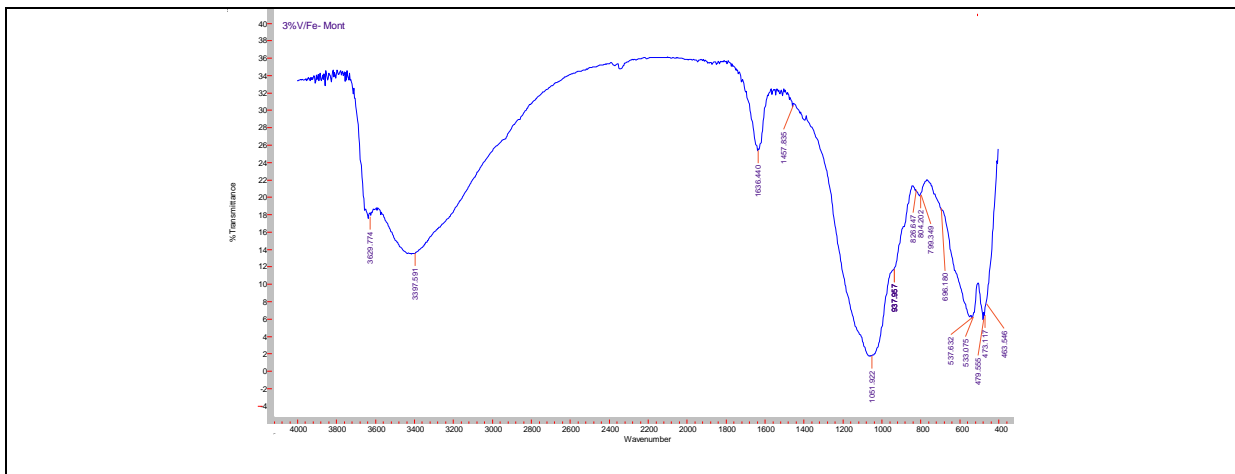


Figure 23 : Spectre IRTF de solide 3%V/Fe-Mont

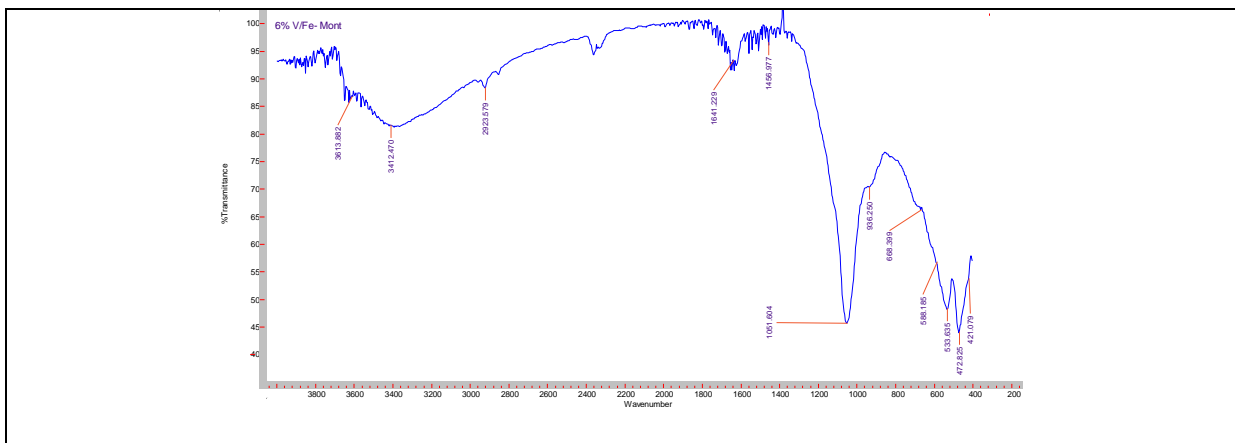


Figure 24: Spectre de IRTF de solide 6% V/Fe-Mont

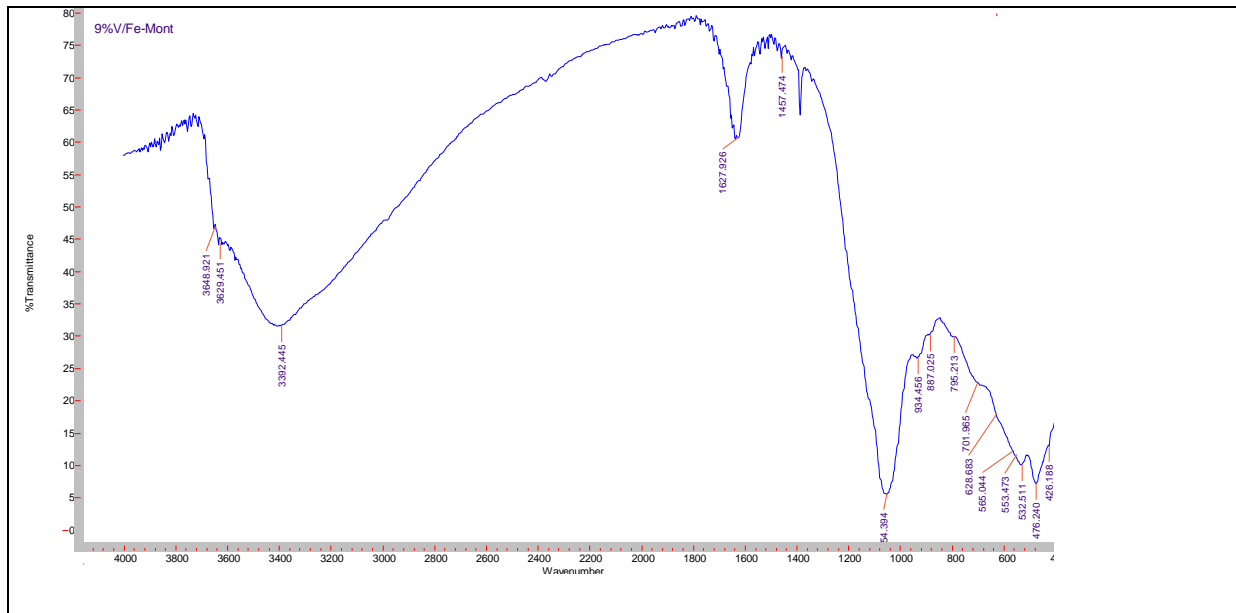


Figure 25: Spectre IRTF de solide 9% V/Fe-Mont

5.3. Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF

Nous avons analysé par FT-IR in situ en utilisant la pyridine comme molécule de sonde, pour les échantillons (3, 6 et 9 % en V_2O_5). Ces catalyseurs ont été évacués à différentes températures et après soustraction du spectre à blanc sont regroupés dans la figure 26.

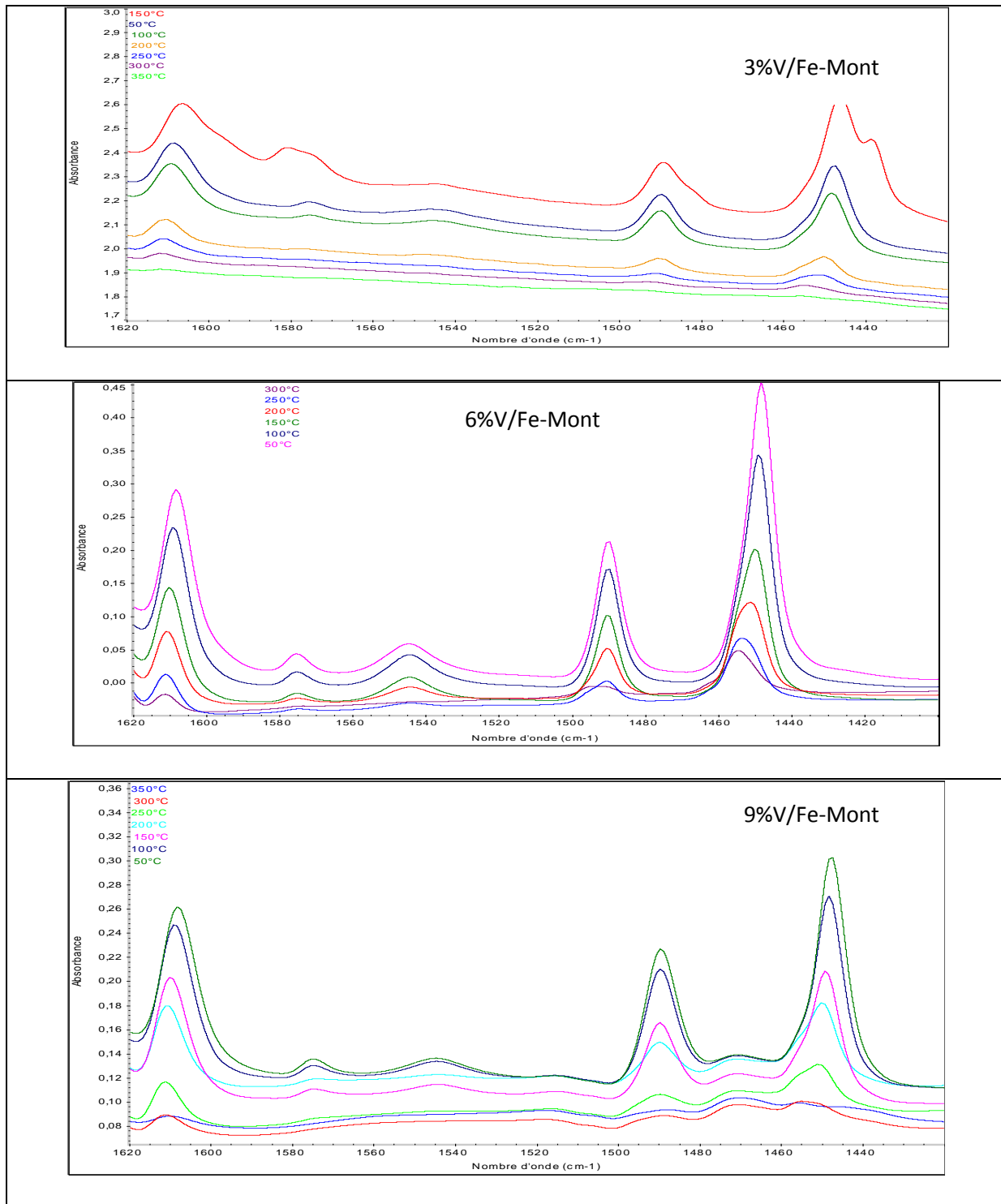


Figure 26: Spectres IRTF in situ de l'adsorption de la pyridine pour les solides $x\%V/Fe-Mont$ à différentes températures d'évacuation

Tableau 11: *Quantité des sites acides de Lewis et de Brønsted après évacuation de la pyridine à 50 °C.*

Echantillons	Quantité des sites acide de Lewis ($\mu\text{mol/g}$)	Quantité des sites acide de Brønsted ($\mu\text{mol/g}$)
3% V/Fe-Mont	302	57
6% V/Fe-Mont	165	18
9% V/Fe-Mont	141	19

D'après les résultats indiqués dans le [tableau 11](#), il est observé que l'addition du vanadium, réduit considérablement l'adsorption de la pyridine, à cause du blocage des sites acides de surface par les espèces de vanadium. Ces résultats sont en accord avec celui de R. Shamsudeen ^[36], qui a étudié aussi un catalyseur de vanadium supporté sur une argile intercalée par le fer.

Nous pouvons voir aussi, que pour un faible pourcentage de vanadium, nous avons une acidité de Bronsted élevée (57 $\mu\text{mol/g}$), cette amélioration est en accord avec la nature acide de Bronsted de V_2O_5 ^[37], attribué à l'espèce V-OH de V_2O_5 cristallin ^[38]. Au delà de 3 % de vanadium déposé, l'acidité de Bronsted diminue. Nous pouvons dire que pour un faible pourcentage de vanadium nous avons une bonne dispersion de vanadium sur la surface de l'argile. Pour des pourcentages élevés, nous avons la formation de cristallites de V_2O_5 à la surface. Ces cristallites entrent dans les pores et réduisent ainsi la surface et le volume des pores ^[36].

5.4. Analyse Structurale

5.4.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Le spectre de diffraction des rayons X pour le matériau 6% V/Fe-Mont est représenté dans [la figure 27](#). Les indices (hkl) des différents pics sont résumés sur [le tableau 12](#).

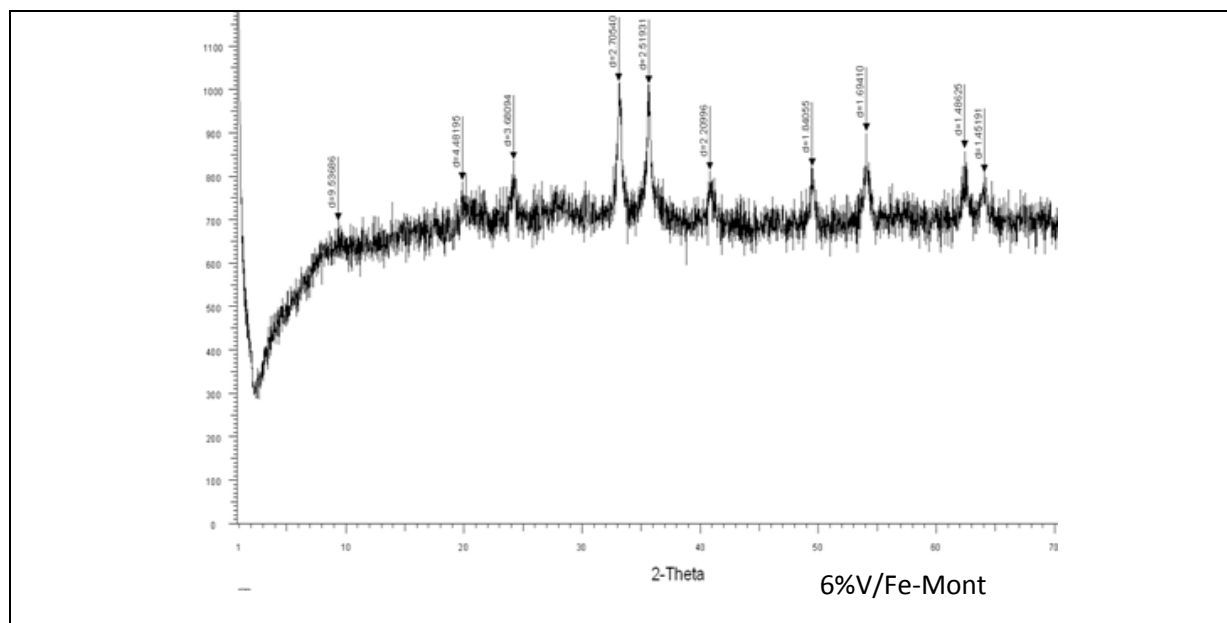


Figure 27: Diffractogramme de vanadium déposé sur argile intercalée par le fer (6%V/Fe-Mont)

Tableau 12: Correspondances entre les raies spectrales obtenues par DRX et les plans réticulaires pour le catalyseur (6%V/Fe-Mont)

Matériaux	Angles de diffraction (°)	distance inter réticulaire (Å)	Plan
Montmorillonite	10	9,5	220
Montmorillonite	20,5	4,48	020
V ₂ O ₅	33,1	2,7	111
Fe ₂ O ₃ : Hématite	36	2,52	110
V ₂ O ₅	41	2,2	002
Fe ₂ O ₃ : Hématite	50	1,84	024
V ₂ O ₅ , Illite	54	1,69	132
V ₂ O ₅ , Mont	62,2	1,48	170
V ₂ O ₅	64	1,45	152

Nous avons utilisé la méthode d'imprégnation, pour la fixation d'oxyde de vanadium sur l'argile intercalée par le fer. Cette fixation a conduit à une petite variation dans les espèces de fer, qui existent. Nous pouvons clairement voir sur les spectres DRX l'absence des espèces Fe₃O₄ (Magnetite), ils sont peut être remplacés par les particules de vanadium, comme nous voyons l'existence des raies correspondant à des oxydes de vanadium, dues à la déposition du vanadium. Les pics sont large

ce qui est, du à la mésoporosité de la structure délaminiée d'argile [12a].

5.4.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'image du MEB pour le matériau 6%V/Fe-Mont avec EDX sont présentées dans la figure 27.

Les photographies obtenues à l'aide du MEB/EDX (figure 28), montrent une image de la morphologie de la structure en feuillets. L'analyse permet de mettre en évidence la présence des polycations métalliques, mais ne pouvons pas de les distinguer. Nous constatons des agrégats distribués au hasard.

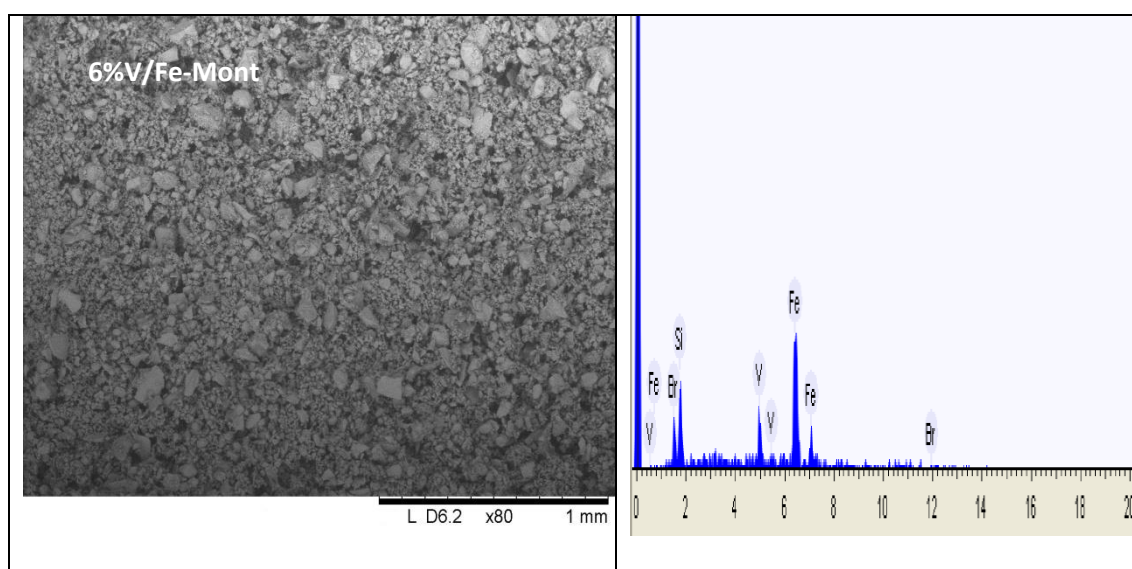


Figure 28: Image de MEB avec EDX pour le matériau 6%V/Fe-Mont

5.5. Analyse Texturale

La caractérisation par BET des catalyseurs argile intercalée par le fer puis déposée par le vanadium est effectuée dans le but de déterminer l'influence du dépôt de vanadium sur les propriétés de surfaces des catalyseurs.

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des catalyseurs de type x%V/Fe-Mont calcinés sous air à 500 °C sont représentées dans la figure 29. Toutes les courbes montrent des isothermes de type IV avec hystérésis H3. Elles sont obtenues avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire, sauf avec le catalyseur 6%V/Fe-Mont nous avons obtenus une hystérésis de type H2. Cette boucle est observée dans le cas où l'adsorbant ayant des mésopores en intercommunication.

α s-plot de tous les échantillons x%V/Fe-Mont, (x=3, 6 et 9) qui sont représentés sur la [figure 30](#), indiquent la présence des micropores.

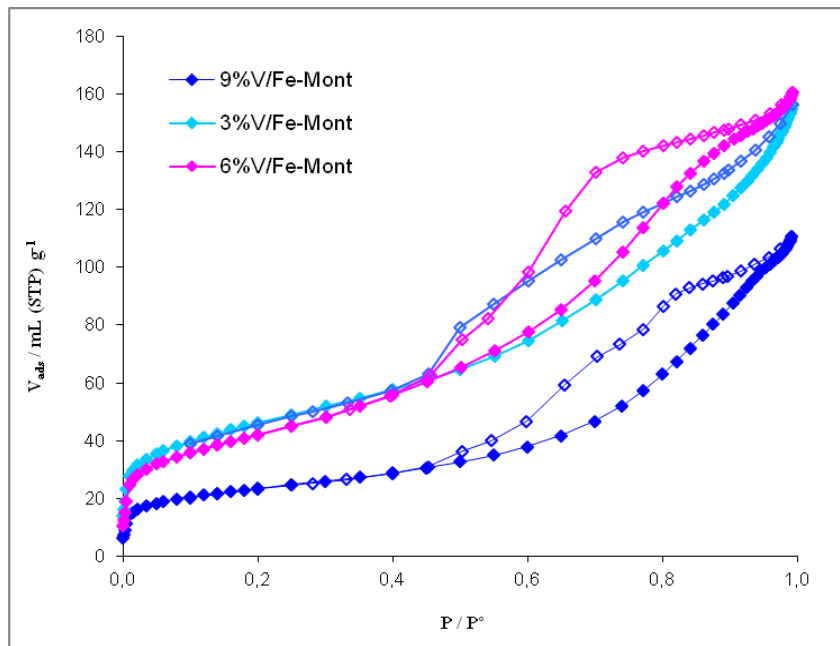


Figure 29: Isothermes d'adsorption de N_2 pour les différents échantillons

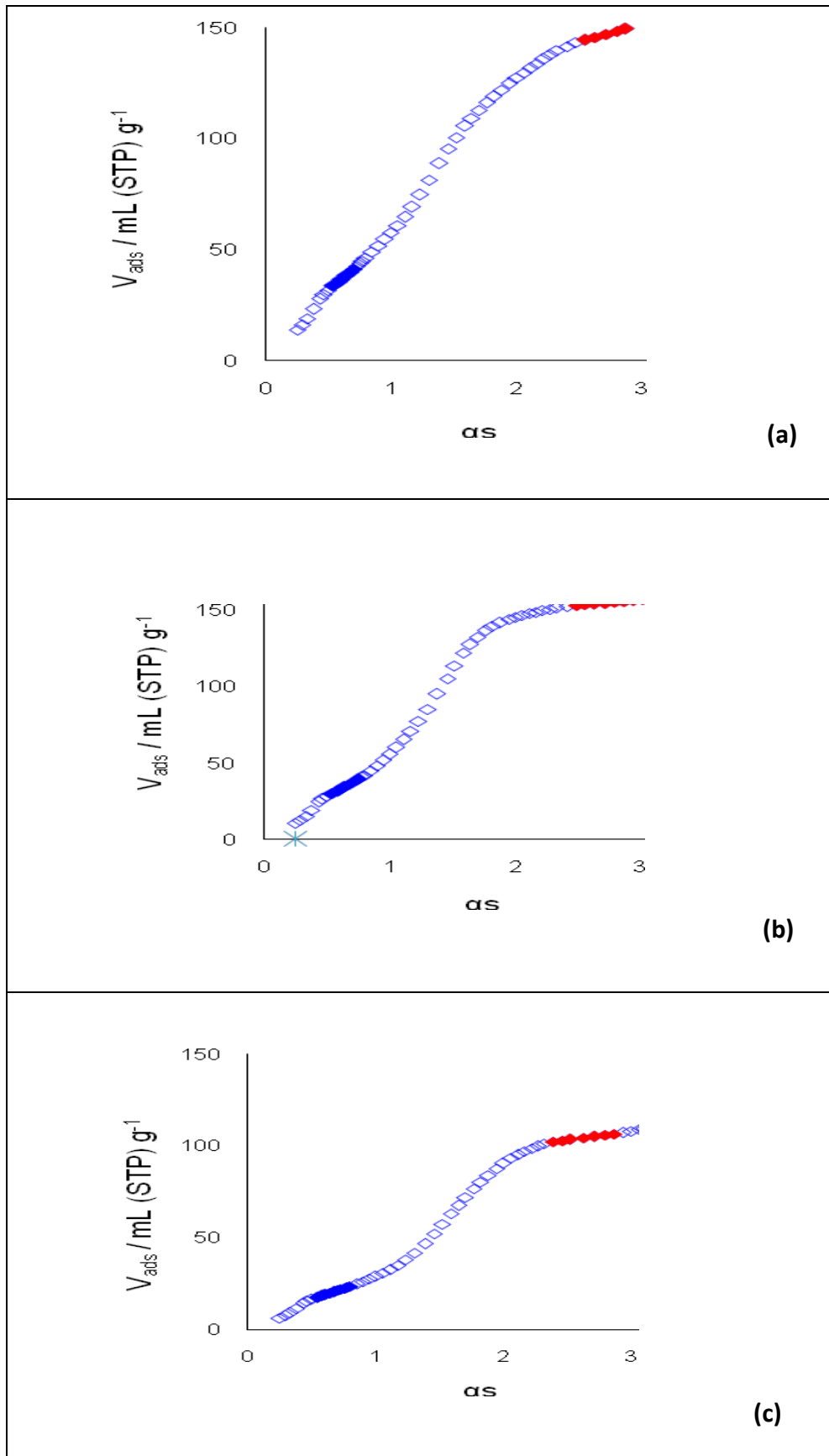


Figure 30: as -plot pour les échantillons $x\%V/Fe\text{-Mont}$ (a : 3 %, b : 6 % et c : 9 %)

Le Tableau 13, récapitule les propriétés texturales des catalyseurs, tel que ; la surface spécifique (S_{BET}), surface externe (S_{ext}), volume total poreux (V_p), volume microporeux (V_{mic}) et le diamètre du pore.

Tableau 13: Paramètres texturales des matériaux x%V/Fe-Mont

Echantillons	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	Dia.pore (nm)	V_p (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	$V_{\text{més}}$ (cm^3/g)
3% V/Fe-Mont	164	116	5,9	0,239	0,012	0,227
6% V/Fe-Mont	150	108	5,4	0,246	0,009	0,237
9% V/Fe-Mont	83	59	7,2	0,170	0,007	0,164

Les surfaces spécifique (S_{BET}), surface externe (S_{ext}), diminuent avec l'augmentation du vanadium. Ce résultat laisse supposer que le vanadium bloque les pores de la surface de notre matériau ^[39]. Ces résultats sont pratiquement identiques à ceux de Manju Kurian et S. Sugunan ^[25], qui ont étudié la déposition de Vanadium, Nickel et du cobalt, séparés sur une argile intercalée par le fer. Nous observons aussi une diminution dans le volume microporeux calculé par la méthode α -plot, [figure 30](#). Par contre nous avons une augmentation dans le volume poreux total, cette augmentation de V_p , elle est maximal pour un pourcentage de 6 %, puis il commence à diminuer, ce catalyseur (6% V/Fe-Mont) possède le diamètre de pore le plus petit.

La distribution des pores calculée par la méthode de BJH indique que les formes des pores ne sont pas uniformes [figure 31](#).

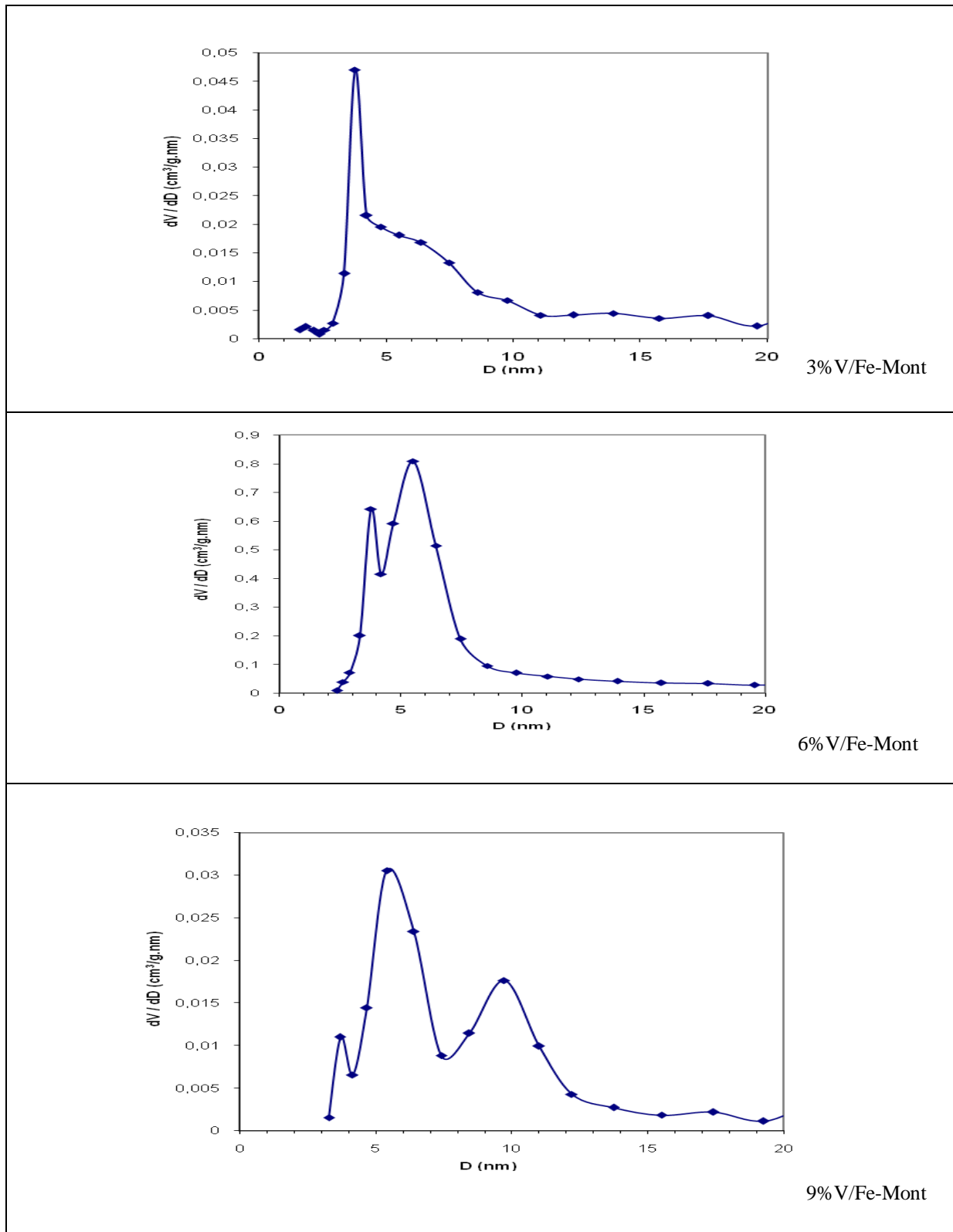


Figure 31: La distribution BJH des tailles des pores pour les différents matériaux

6. Etude du système Fe-Mont (acide)

6.1. Absorption atomique à flamme (AAF)

Nous avons utilisé l'absorption atomique pour déterminer la quantité du fer intercalée dans la montmorillonite activée par acide, pour cela nous avons mesuré la concentration initiale de fer (avant l'ajout d'argile) et les concentrations de fer qui restent dans les solutions de lavages, la différence c'est la quantité du fer intercalée. Dans le [tableau 14](#), nous présentons les résultats de l'analyse.

Tableau 14: Analyse par *Absorption atomique du matériau Fe-Mont (acide)*

Echantillons	Concentration du fer (10^3 mg.L^{-1})
Solution de fer sans argile	3,111
1 ^{ier} lavage (Fe –Mont (acide))	0,983
2 ^{ier} lavage (Fe –Mont (acide))	0,663
3 ^{ier} lavage (Fe –Mont (acide))	0,01

D'après les résultats trouvés ([tableau 14](#)), nous avons conclu que la quantité de Fer intercalée est 46,77 %.

6.2. UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)

Le spectre UV-Vis en RD et sa déconvolution sont reportés sur [les figures 32 et 33](#).

La comparaison de spectre d'échantillon Fe-Mont (acide) ([figure 33](#)) avec le spectre du Fe-Mont ([figure 2](#)) montre que ces derniers présentent la même bande à 380 nm qui correspond au transfert de charge du Fe^{3+} -O. Cependant, nous constatons, dans la région 400-500 nm, que les deux bandes ont disparu pour le spectre de l'échantillon Fe-Mont (acide). Ceci est certainement lié à la formation des espèces d'oxyde de fer de type isolées, de petits clusters.

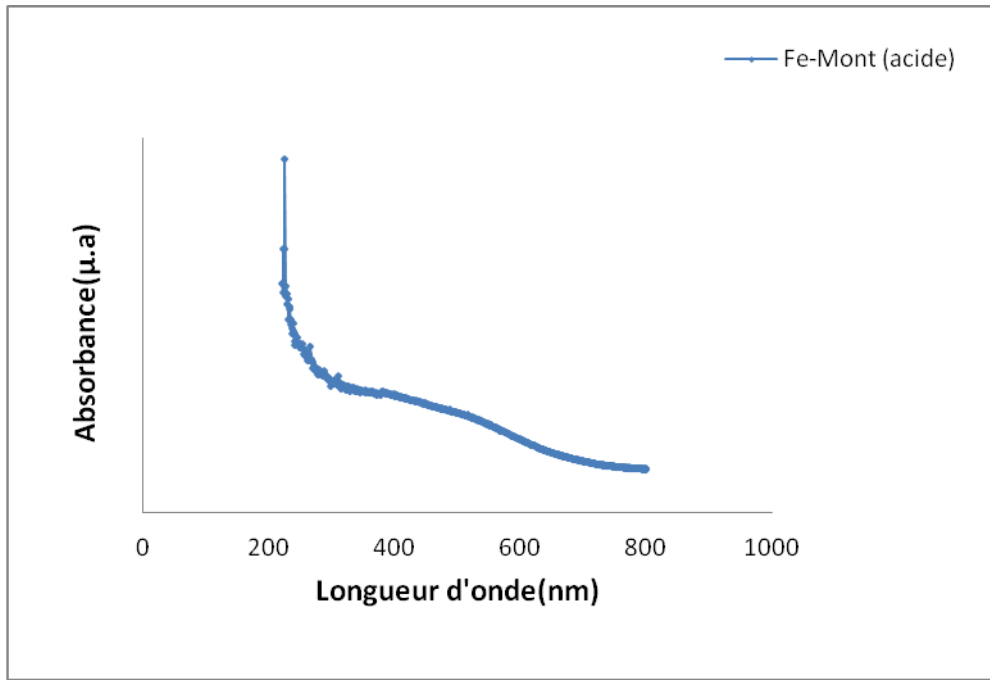


Figure 32: UV-Vis en RD de solide Fe-Mont (acide)

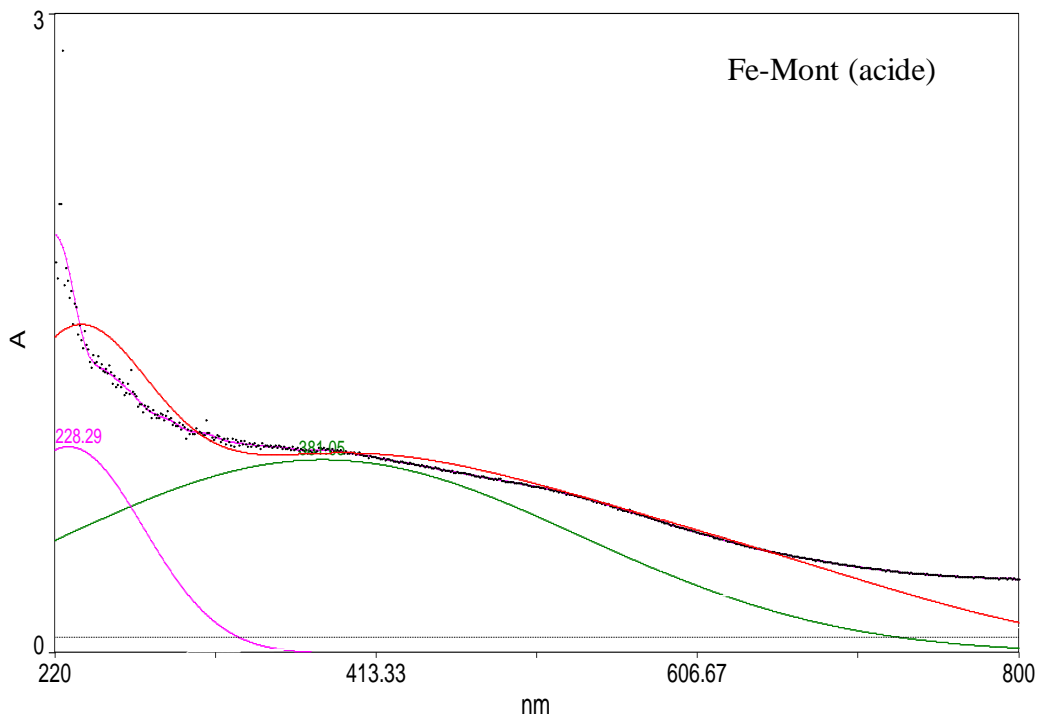


Figure 33: Déconvolution du spectre UV-Vis en RD de solide Fe-Mont (acide)

6.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

D'après le spectre IR du matériau préparé (figure 34), l'effet de l'activation par acide de la montmorillonite utilisée, peut être observé par l'élimination des bandes de vibration de Al-Al-

OH, Al-Fe-OH et Al-Mg-OH environ de 917 cm^{-1} , par rapport à l'échantillon Fe-Mont. Ces résultats sont en accord avec celui de Salah A. Hassan qui a étudié la caractérisation des matériaux à base du fer sur une argile intercalée par le vanadium [40].

Nous remarquons aussi l'apparition d'une bande à 694 cm^{-1} de la vibration plane des liaisons Al-O et Si-O, et une autre bande à 798 cm^{-1} , qui correspond au silica (OCT) paracrystalline, qui confirme la déformation de la structure octaédrique [41].

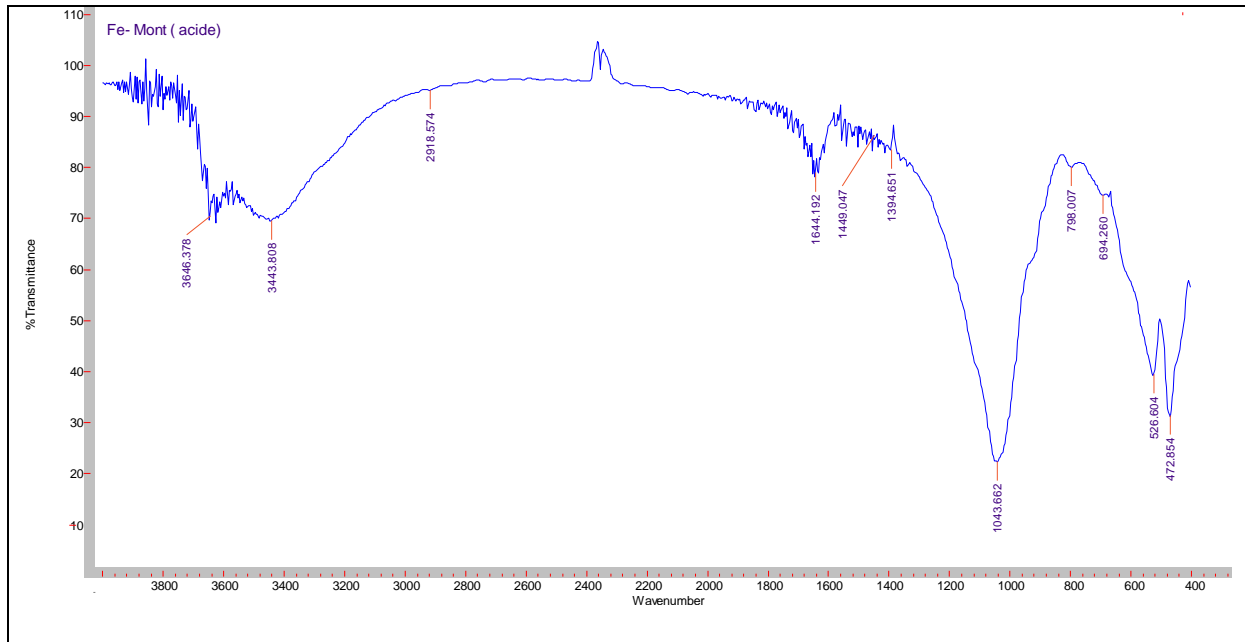


Figure 34: Spectre IRTF de solide Fe-Mont (acide)

6.4. Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF

Les spectres d'adsorption de la pyridine sont représentés sur la figure 35 après évacuation à différentes températures ($50^{\circ}\text{C} - 350^{\circ}\text{C}$).

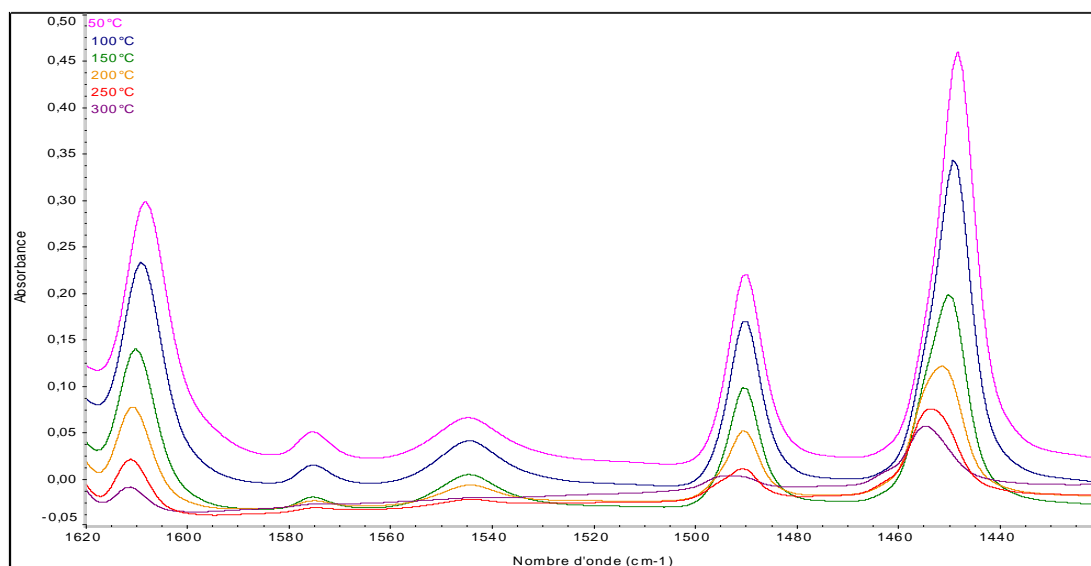


Figure 35: Spectres IRTF in situ de l'adsorption de la pyridine pour Fe-Mont (acide) à différentes températures d'évacuation

Tableau 15: Quantité des sites acides de Lewis et de Brønsted après évacuation de la pyridine à 50 °C.

Echantillon	Quantité des sites acide de Lewis ($\mu\text{mol/g}$)	Quantité des sites acide de Brønsted ($\mu\text{mol/g}$)
Fe-Mont (acide)	426	59

Les sites acides mesurés (tableau 15) possèdent de meilleurs résultats, en comparaison avec l'échantillon préparé à partir d'une montmorillonite sodée, nous constatons une augmentation légère dans les sites de Lewis, et une augmentation élevée dans les sites de Bronsted. (tableau 15).

Ces résultats sont en accord avec celui de T. Michra [42]. Donc, on peut dire comme conclusion que l'utilisation d'argile activée par acide, augmente l'acidité, en particulier l'acidité de Bronsted, qui sera totale à une température de calcination, 500 °C [43], et avec un temps de contact de l'argile avec l'acide de 2 heures jusqu'à 4 heures, puis au delà de cette valeur, l'acidité commence à diminuer. Ces résultats sont représentés par N.Besbes [44], qui a étudié des différents paramètres qui peuvent influencer sur la structure de l'argile activée par acide. D'autre part, il a montré que l'attaque acide se traduit par l'extraction des cations structuraux Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , traduisant la dissolution progressive de la couche octaédrique,

et le taux d'extraction augmente avec la durée du traitement. L'ordre de libération des ions $Mg \gg Fe \gg Al$ peut être expliqué par les forces des liaisons métal-oxygène ($E_{Mg-O} = 362,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_{Fe-O} = 408,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ et $E_{Al-O} = 507,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) [45]. Ces résultats sont aussi en bon accord avec ceux de Mathers et al [46]. C'est pour cette raison qu'on n'a pas eu une grande augmentation au niveau de l'acidité de Lewis. La petite augmentation observée peut être due à l'existence des liaisons Al-O et Si-O, indiquée dans la partie IR.

6.5. Analyse Structurale

6.5.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction des rayons X des phases des échantillons argile activée par acide et intercalée par le fer sont montrés respectivement, sur les figures 36 et figure 37. Les indices (hkl) des différents pics sont résumés sur le tableau 16.

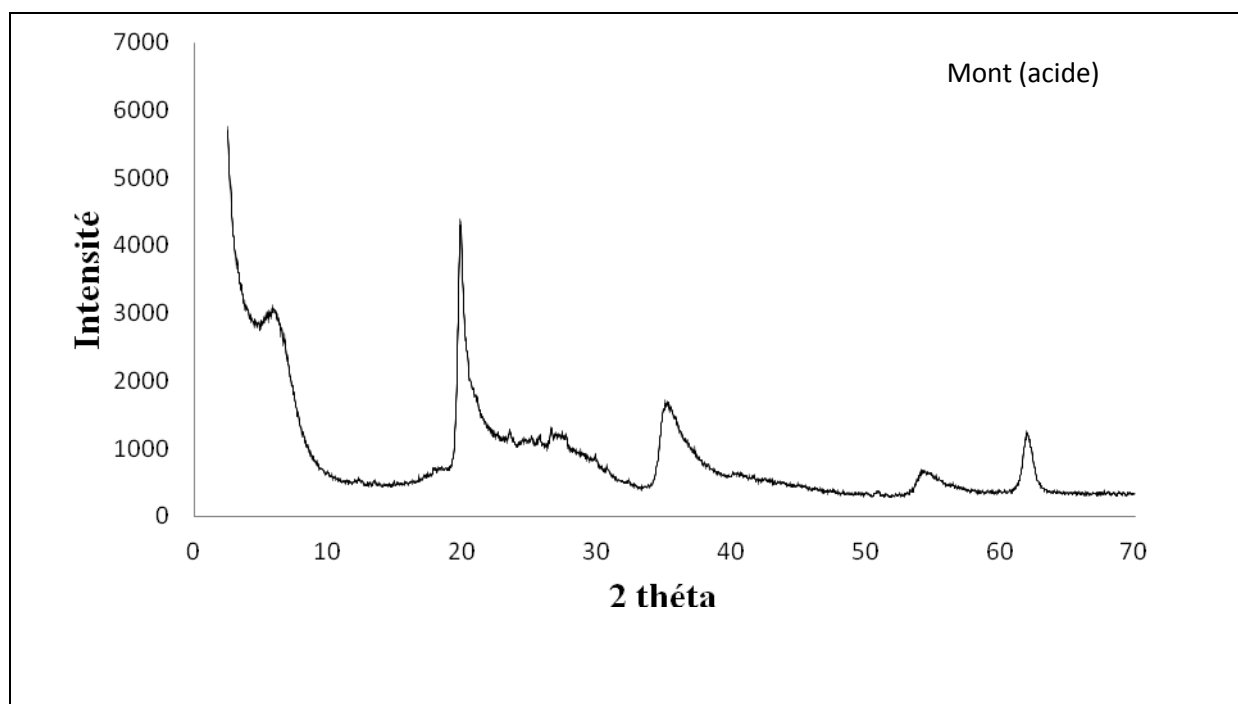


Figure 36: Diffractogramme de l'argile activée par acide

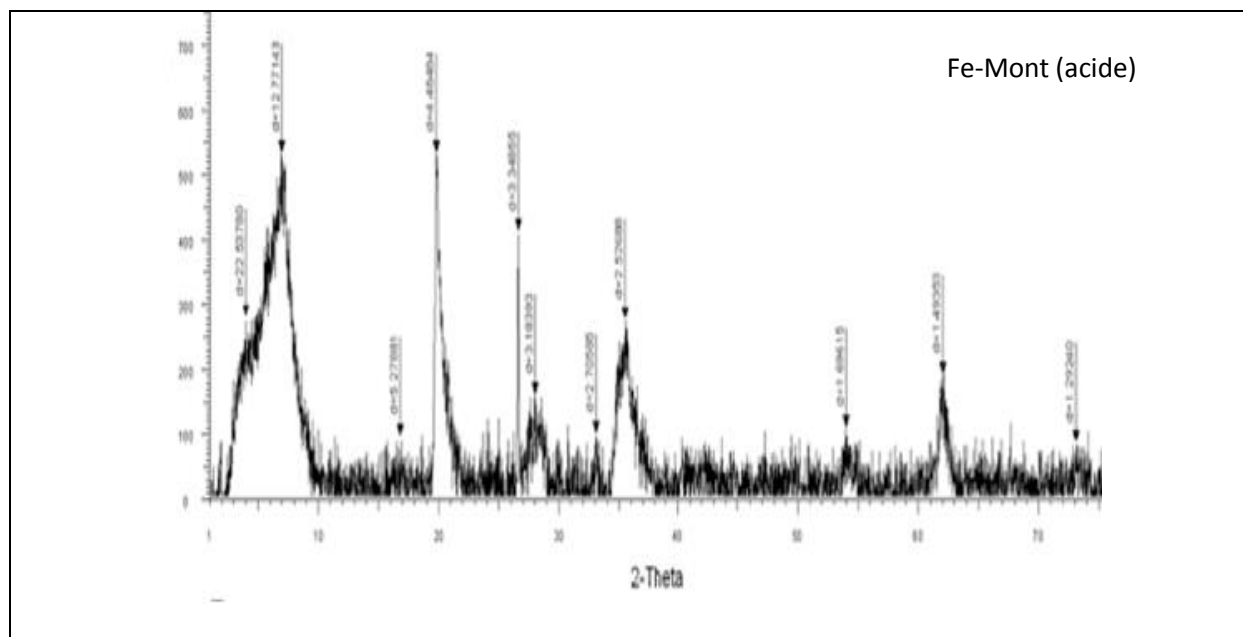


Figure 37: Diffractogramme de l'argile (acide) intercalée par le fer

Tableau 16: Angles de diffraction et distances inter réticulaires des phases de l'argile (acide) intercalée par le fer ^[11].

	Matériaux	Angles de diffraction (°)	distance inter réticulaire (Å)	Plan
Argile activée par acide	Montmorillonite	6	14,71	001
	Montmorillonite	20	4,45	110, 020
	Illite	36	2,56	131
	Illite	56	1,7	133
	Montmorillonite	62	1,49	060
Fe-Mont (acide)	Montmorillonite	5	22,54	001
	Montmorillonite	7,5	12,77	001
	Illite	17	5,27	004
	Montmorillonite	20	4,48	110, 020
	Montmorillonite	27	3,34	114
	Fe ₂ O ₃ : Hématite	33	2,7	104
	Fe ₂ O ₃ : Hématite	36	2,52	110
	Fe ₂ O ₃ : Hématite	54	1,69	116
	Fe ₂ O ₃ : Hématite	62	1,49	214
Fe ₃ O ₄ : Magnetite	73,5	1,29	335	

Le diffractogramme RX de l'argile activée par acide (figure 36) met en évidence une dominance des raies caractéristiques de la Montmorillonite (14,7; 4,45 et 1,49 Å) et de l'illite (1,7 et 2,56 Å) [47]. La formation de la silice amorphe peut être vérifiée par l'augmentation du bruit de fond dans l'intervalle de 2θ entre 22 et 30 ° [43, 48]. Il est à signaler néanmoins que dans le cas de la matrice Fe-Mont (acide), nous obtenons un pic massif dans le plan (001), qui montre une intercalation par des espèces de différentes dimensions [49], tel que l'examen de ces raies, montre une distance interituculaire jusqu'à 22,54 Å. De plus nous observons des raies qui correspondent à la présence des oxydes de fer.

6.6. Analyse Texturale

L'isotherme d'adsorption, désorption de N₂, et α -plot d'échantillon Fe-Mont (acide) calcinés sous air à 500 °C sont représentées sur les figures 38 et 39.

Tableau 17: Paramètres texturales de matériau Fe-Mont (acide)

Echantillon	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	Dia.pore (nm)	V _p (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	V _{méso} (cm ³ /g)
Fe-Mont (acide)	157	79	11,2	0,16	0,03	0,13

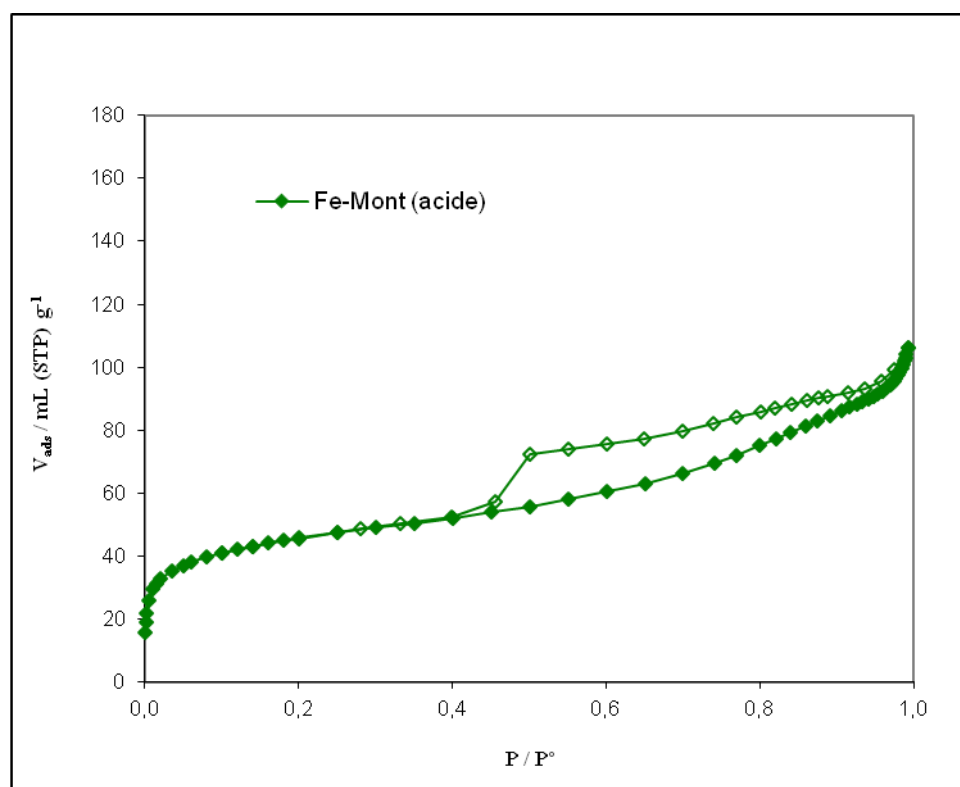


Figure 38: Isotherme d'adsorption de N₂ pour l'échantillon Fe-Mont (acide)

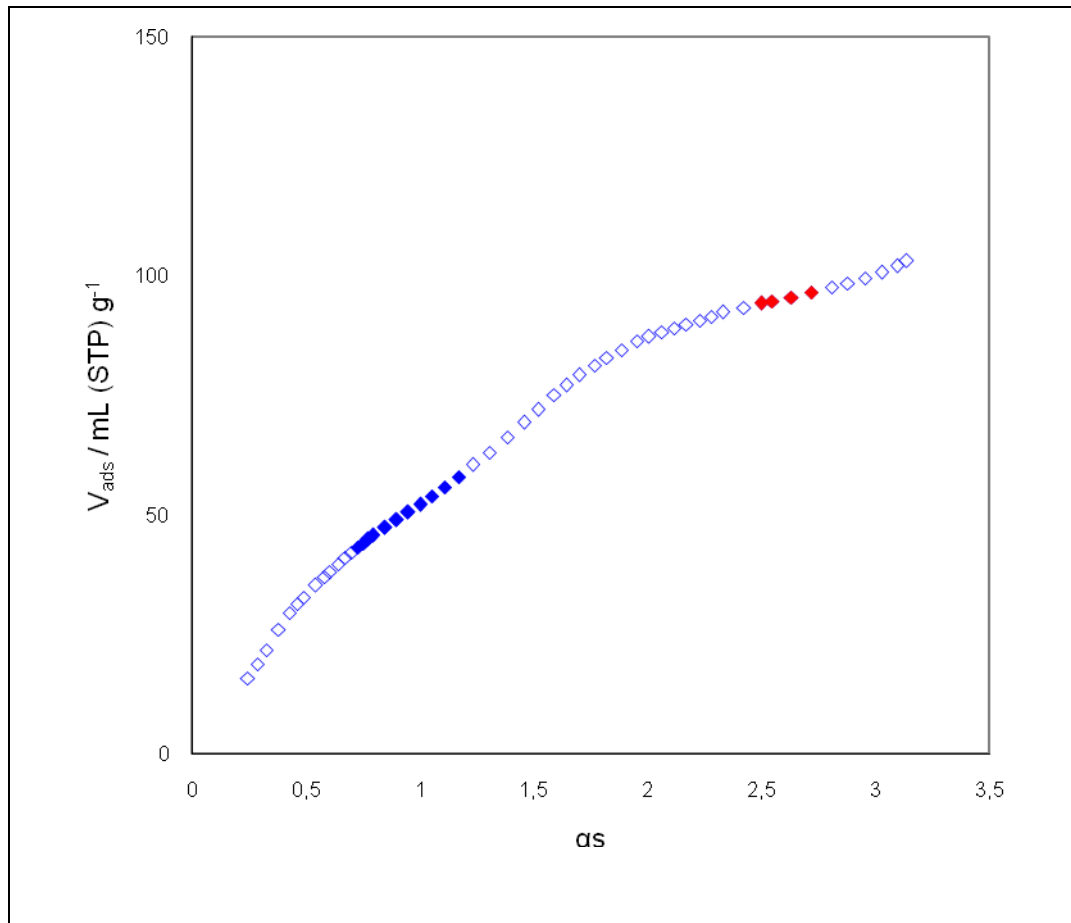


Figure 39: *as*-plot pour l'échantillon Fe-Mont (acide)

La figure 38, montre une isotherme de type IV, Selon le classement IUPAC ^[50]. Ce résultat est en accord à celui de Denis Lima Guerra ^[51], qui a étudié l'influence de l'activation par acide sur les argiles intercalées. Nous remarquons aussi la présence d'une boucle d'hystérésis de type H2. Cette boucle est observée dans le cas où les adsorbants ont des mésopores en intercommunication.

Les paramètres structuraux de la structure de pore, tel que, la surface spécifique (S_{BET}), surface externe (S_{ext}), volume total poreux (V_p), volume microporeux (V_{mic}) et le diamètre du pore sont regroupés dans le tableau 17. Si nous comparons les résultats trouvés avec ceux de Fe-Mont (tableau 7), nous observons, une diminution dans les surfaces BET et externe, ainsi que une diminution dans le volume poreux. Par contre, nous avons une augmentation dans le diamètre du pore jusqu'à 11,2 nm, qui indique la formation des macropores. Donc, nous pouvons dire, que le développement de la porosité est meilleur pour l'intercalation du fer sur une argile saturée en sodium.

La distribution des pores calculée par la méthode de BJH indique la présence de plusieurs types des pores [figure 40](#).

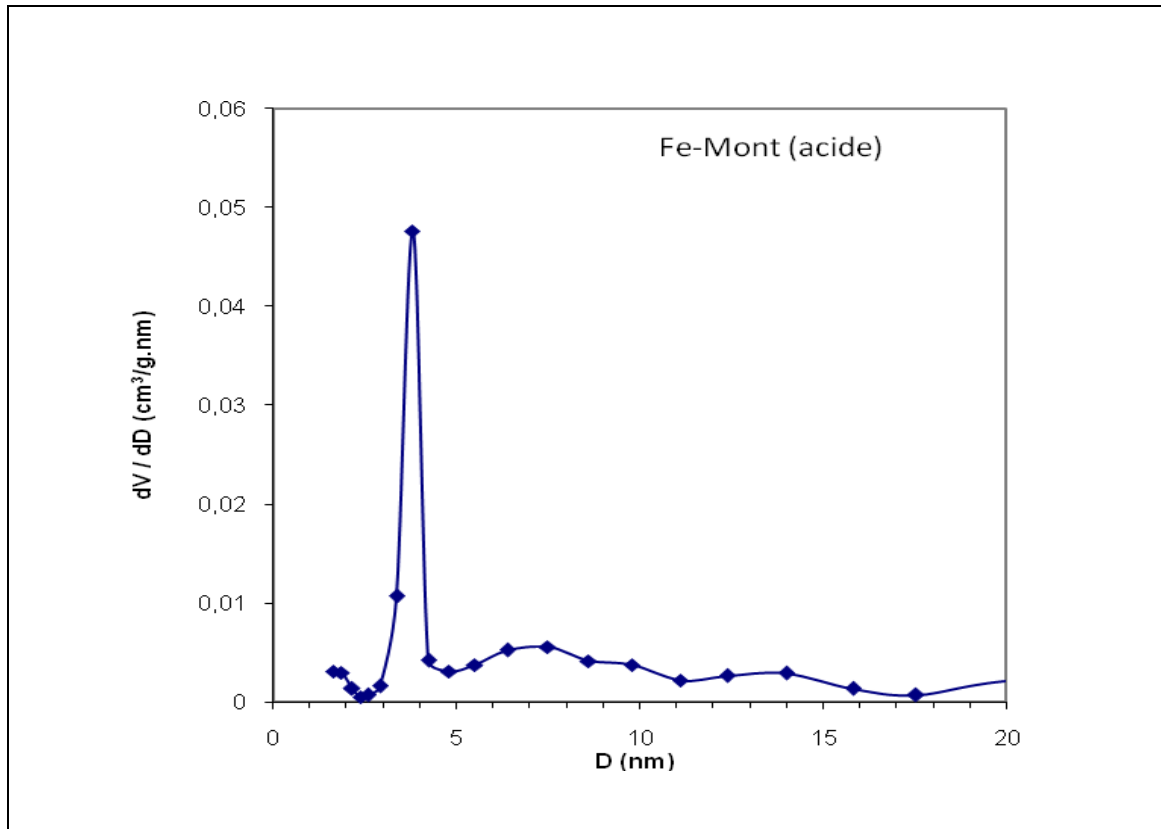


Figure 40: La distribution BJH des tailles des pores

L'existence des micropores, est confirmée par la méthode α -plot, représentée sur [la figure 39](#), qui montre la présence de la déviation.

7. Etude du système 6% V/Fe-Mont (acide)

7.1. UV- Visible en réflexion diffuse (UV-Vis en RD)

[Les figures 41](#) et [42](#), présentent respectivement, le spectre UV-Vis en RD et la déconvolution de spectre de 6% V/Fe-Mont (acide).

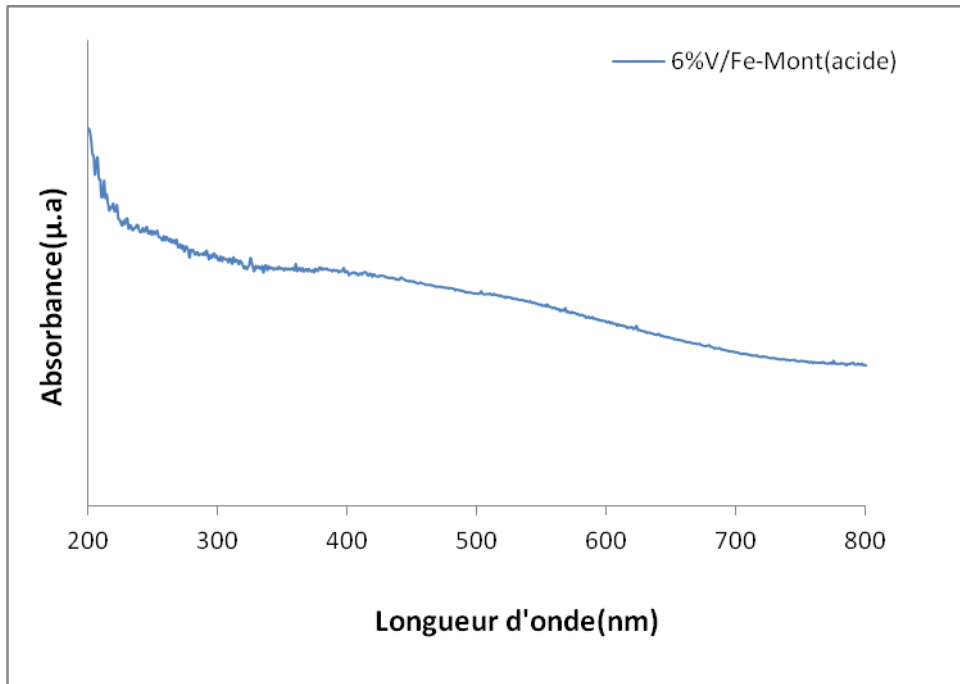


Figure 41: UV-Vis en RD de solide 6%V/Fe-Mont (acide)

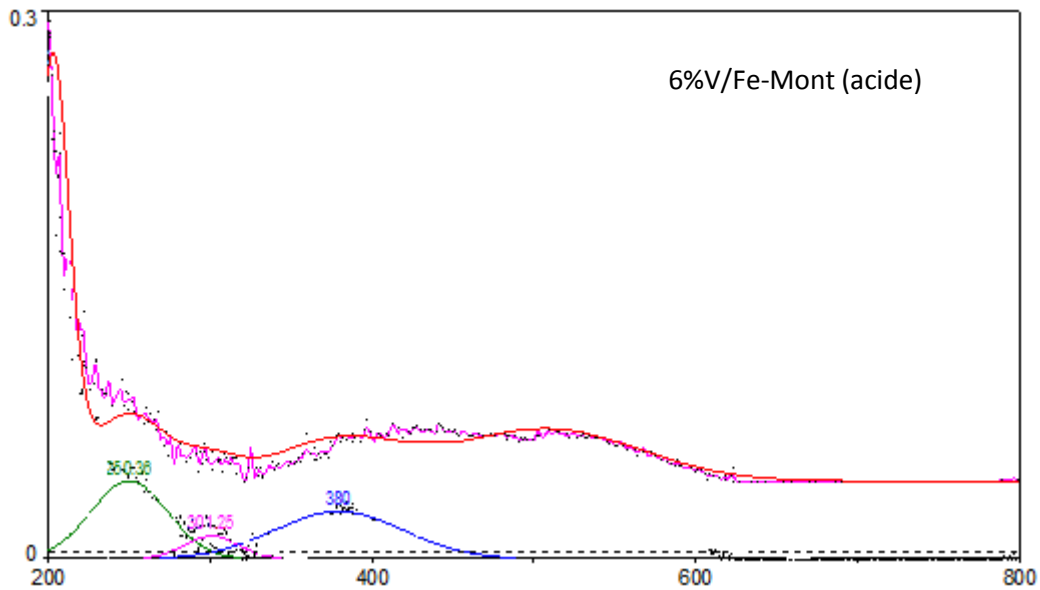


Figure 42: Déconvolution du spectre UV-Vis en RD de solide 6%V/Fe-Mont (acide)

Nous constatons toujours l'apparition des bandes qui caractérisent l'argile à 250 nm, le fer à 380 nm, le vanadium à 301 nm.

7.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Nous remarquons l'élimination de la bande à 917 cm^{-1} , indiquée dans la partie du système Fe-Mont (acide) et qui correspond aux liaisons Al-Al-OH ^[6], donnant la probabilité

d'interaction de vanadium avec l'argile. L'existence de la bande à 804 cm^{-1} , indique la vibration de la liaison V-O-V [41].

En comparant ce spectre avec celui de 6% V/Fe-Mont (sodée), on remarque aussi l'absence des bandes 588 cm^{-1} et 421 cm^{-1} , ce qui confirme l'absence des liaisons V-O-Al et V-O-Si.

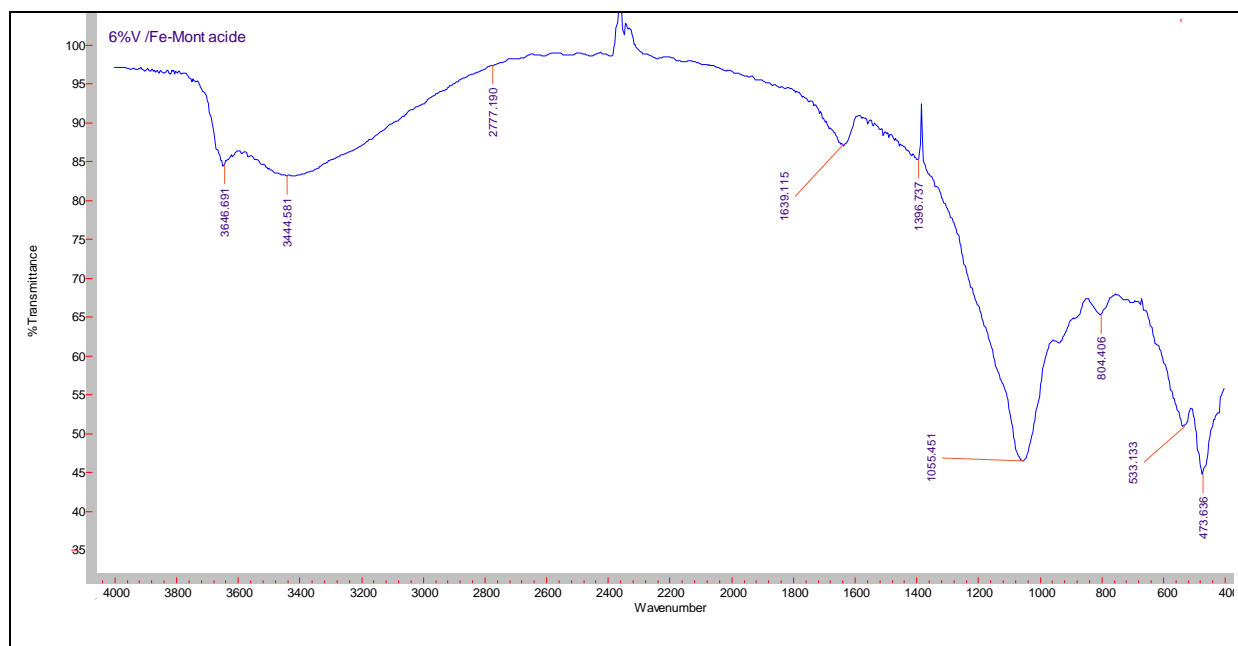


Figure 43: Spectre IRTF de solide 6%V/Fe-Mont (acide)

7.3. Mesure de l'acidité de surface par adsorption de la pyridine suivie par IRTF

L'analyse par FT-IR in situ en utilisant la pyridine comme molécule de sonde, pour l'échantillon (6 % en V_2O_5 avec une montmorillonite activée par acide), indique une diminution dans les deux sites d'acidités (Lewis et Brønsted) (tableau 18).

Tableau 18: Quantité des sites acides de Lewis et de Brønsted après évacuation de la pyridine à $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Echantillon	Quantité des sites acide de Lewis ($\mu\text{mol/g}$)	Quantité des sites acide de Brønsted ($\mu\text{mol/g}$)
Fe-Mont (acide)	426	59
6% V/Fe-Mont (acide)	158	12

Cette diminution des sites acides est due au blocage des sites acides de surface par les espèces de vanadium.

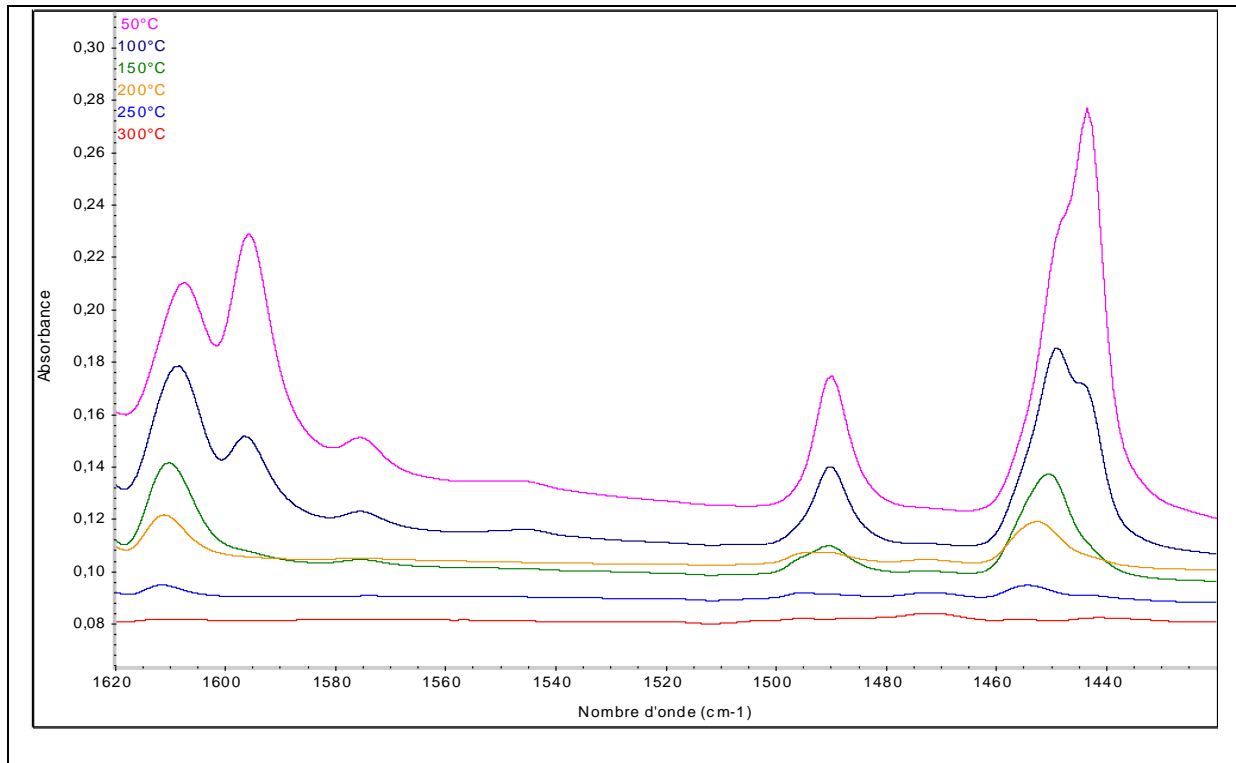


Figure 44: Spectres IRTF in situ de l'adsorption de la pyridine pour 6%V/Fe-Mont (acide) à différentes températures d'évacuation

7.4. Analyse Texturale

L'isotherme d'adsorption et α s- plot d'échantillon 6% V/Fe-Mont (acide) calcinés sous air à 500 °C sont représentés sur [les figures 45 et 46](#).

L'isotherme est de type IV; avec une boucle hystérésis H2; ce type d'hystérésis est constaté dans le cas des solides ayant des mésopores en intercommunication.

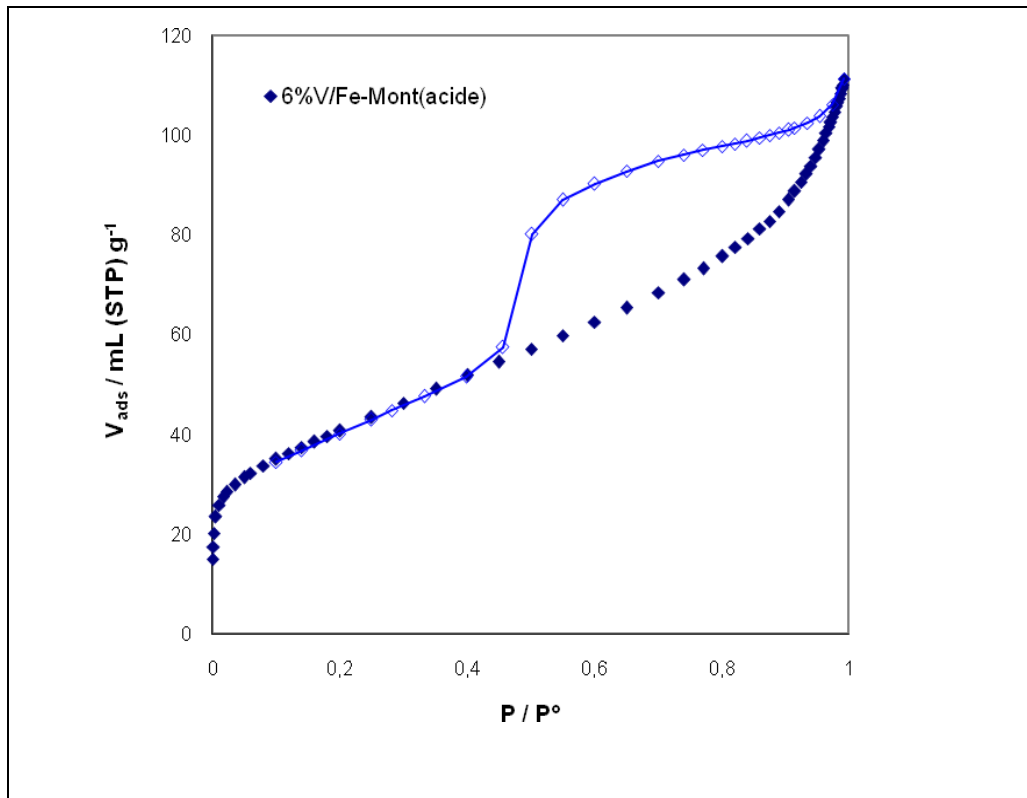


Figure 45: Isotherme d'adsorption de N_2 pour l'échantillon 6%V/Fe-Mont (acide)

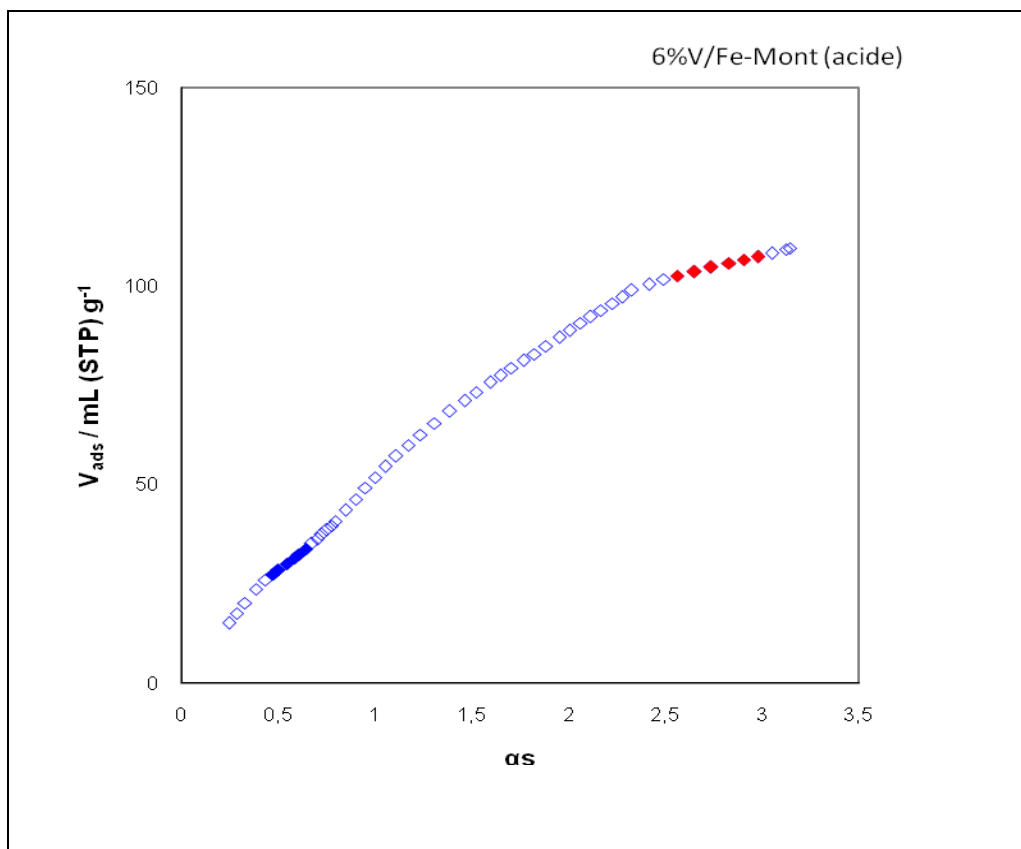


Figure 46: α_s -plot pour l'échantillon 6%V/Fe-Mont (acide)

Les paramètres structuraux de la structure de pore, tel que, la surface spécifique (S_{BET}), surface externe (S_{ext}), volume total poreux (V_p), volume microporeux (V_{mic}) et le diamètre du pore sont regroupés dans le [tableau 19](#).

Tableau 19: Paramètres texturales de matériau 6%V/Fe-Mont (acide)

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	Dia.pore (nm)	V_p (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	$V_{més}$ (cm^3/g)
6% V/Fe-Mont (acide)	145	90	7	0,17	0,015	0,15

La surface spécifique (S_{BET}), diminue après la déposition du Vanadium (par rapport à la surface (S_{BET}) de Fe-Mont (acide), indiquée dans le [tableau 19](#)). Ce résultat laisse supposer que le Vanadium bloque les pores de la surface de notre matériau. Ces résultats sont pratiquement identiques à ceux de Manju Kurian et S. Sugunan ^[52], qui ont étudié le dépôt du Vanadium, Nickel et de cobalt, séparés sur une argile intercalée par le fer.

La distribution des pores calculée par la méthode de BJH indique que les tailles et les formes des pores ne sont pas uniformes [figure 47](#).

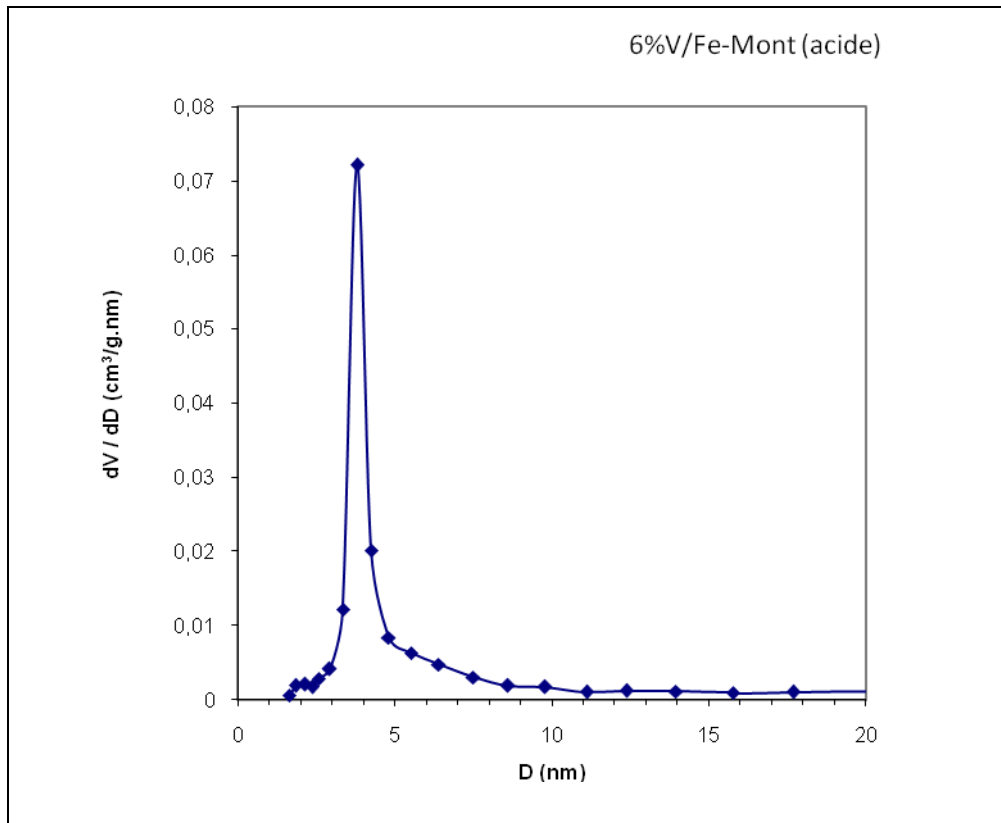


Figure 47: La distribution BJH des tailles des pores

L'existence des micropores, est confirmée par la méthode α -plot, représentée sur la [figure 46](#), qui montre la présence de la déviation. Si nous comparons les valeurs des volumes des micropores pour tout les catalyseurs, nous remarquons que les catalyseurs à base d'argile activée par acide, possèdent les valeurs les plus élevées.

8. Résultats et discussion

D'après la caractérisation du système Fe-Mont, nous constatons que l'analyse DRX révèle une structure poreuse désordonnée, avec apparition des pics caractéristiques des espèces d'oxyde de fer. Selon les résultats obtenus par l'analyse UV-Vis, ces derniers sont de types isolés, petits clusters, considérés comme des espèces fortes pour la réaction d'oxydation, et de type polymérisés qui sont faibles pour la réaction d'oxydation ^[53] ([schéma 2](#)).

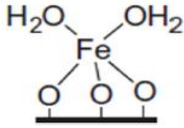
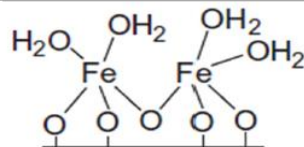
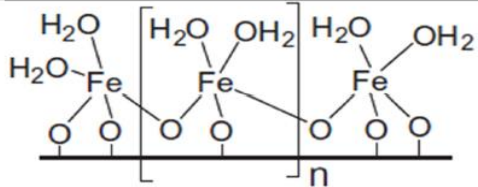
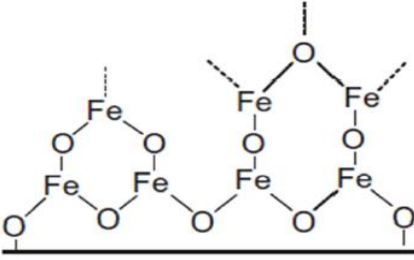
Espèces de surface	Pouvoir oxydant
 <p data-bbox="502 1008 622 1041">Ions isolés</p>	Fort
 <p data-bbox="486 1220 630 1254">Petits clusters</p>	Fort
  <p data-bbox="446 1769 670 1803">Espèces polymérisés</p>	Faible

Schéma 2: Influence de la structure des espèces de fer présentes sur le pouvoir oxydant de ces espèces ^[53]

L'hydrolyse du sel de fer peut fournir un chemin différent pour obtenir une structure mésoporeuse ou microporeuse^[54]. La mésoporosité, correspond à la structure délaminée d'argile intercalée par le fer, où les mésopores résultent principalement de l'espace entre les particules formées par co-agrégation tridimensionnel du polyoxydation du fer. D'autre part, l'interaction des petites particules des espèces de fer, isolées, ou des petits clusters, qui sont intercalée dans l'espace inter feuillet de l'argile, peuvent former des micropores. Ce résultat a été montré par Peng Yuan^[7], qui a étudié l'intercalation du fer. Les micropores possèdent aussi une origine d'interstices microporeuses qui existent entre les agrégats de fer^[18], indiqués sur la figure 11.

L'analyse FT-IR in situ en utilisant la pyridine comme molécule sonde, montre la présence des sites acides de Lewis et une faible quantité des sites acides de Brønsted. D'après la littérature l'acidité du Fe-Mont augmente trois fois que l'argile initiale, due principalement à la formation des piliers de fer et de la porosité^[9].

Pour les échantillons x%Ni/Fe-Mont et x%V/Fe-Mont, l'analyse DRX montre toujours une structure poreuse désordonnée, avec l'apparition des pics caractéristiques des espèces d'oxyde de fer et d'oxyde de métal. Les isothermes de différents échantillons sont de type IV, avec hystérésis H3. Elles sont obtenues avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire, sauf avec le matériau 6%V/Fe-Mont nous avons obtenu une hystérésis de type H2. Cette boucle est observée dans le cas où l'adsorbant a des mésopores en intercommunication. Tous les échantillons possèdent un bon développement de porosité. Le meilleur volume poreux est trouvé avec le matériau, 6%V/Fe-Mont.

L'analyse IR de notre matériau, a montré la présence des sites actifs pour la réaction d'oxydation, nous avons observé l'existence d'oxyde de Nickel (NiO) pour l'échantillon 9%Ni/Fe-Mont et les liaisons (V-O-Al et V-O-Si)^[35].

Pour le système Fe-Mont (acide), les techniques d'analyse DRX, UV-Vis et l'IR permettent de mettre en évidence les modifications structurales qui sont la conséquence d'un changement de la composition chimique durant le processus d'activation acide^[43, 47-48, 55]. L'analyse DRX de notre matériau montre une intercalation par des espèces de différentes dimensions, tel que l'examen des raies obtenu montre un élargissement interfoliaire jusqu'à 22,54 Å. L'analyse UV-Vis indique la disparition des espèces de fer de types polymérisés, et l'analyse IR montre l'élimination des bandes de vibration de Al-Al-OH, Al-Fe-OH et Al-Mg-OH environ de 917 cm⁻¹, et l'apparition d'une bande à 694 cm⁻¹ de la vibration plane des liaisons Al-O et Si-O, et

une autre bande à 798 cm^{-1} , qui correspond au silica (OCT) paracrystalline, qui confirme la déformation de la structure octaédrique [56].

9. Conclusion

Nous avons intercalé le fer sur deux types d'argile; sodée et traitée par acide, puis nous avons préparé les solides Ni/Fe-Mont et V/Fe-Mont ayant 6 et 9 % en teneur en Nickel et 3, 6 et 9 % en teneur en vanadium par imprégnation. Comme nous avons préparé aussi le solide 6%V/Fe-Mont (acide). Les différentes caractérisations ont montré que:

- Les pourcentages du fer intercalé sont de 44,94 % et 46,77 % avec la montmorillonite sodée et activée par acide respectivement.
- L'existence des oxydes de fer sous forme isolés, petits clusters et polymérisés avec le matériau Fe-Mont, et l'absence des espèces polymérisés avec le matériau Fe-Mont (acide).
- L'existence de V_2O_5 avec l'apparition des liaisons de types V-O-Al et V-O-Si pour les matériaux x%V/Fe-Mont, ces liaisons sont considérées comme des centres actifs pour la réaction d'oxydation, et l'existence de NiO pour le matériau 9%Ni/Fe-Mont.
- L'analyse FT-IR in situ en utilisant la pyridine comme molécule sonde, montre la présence des sites acides de Lewis et de Brønsted. L'augmentation de la teneur en Nickel augmente l'acidité de Lewis, par contre l'augmentation de la teneur en vanadium diminue l'acidité de Lewis.
- Les diffractogrammes de DRX ont montré une structure délaminiée pour le matériau Fe-Mont, et une intercalation par des espèces de différentes dimensions pour le matériau Fe-Mont (acide), tel que l'examen des raies obtenus montre un élargissement interfoliaire jusqu'à $22,54\text{ \AA}$.
- Les isothermes de différents matériaux sont de type IV, et tous les échantillons possèdent un bon développement de porosité. Le meilleur volume poreux est trouvé avec le matériau, 6%V/Fe-Mont.

10. Références

- [1] D. Aran, A. Maul and J.-F. Masfaraud, *Comptes Rendus Geoscience* **2008**, 340, 865-871.
- [2] a) B. Gopal Mishra and G. Ranga Rao, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 70, 43-50; b) J. Arfaoui, L. K. Boudali and A. Ghorbel, *Applied Clay Science* **2010**, 48, 171-178.
- [3] E. A. Cloutis, K. A. McCormack, J. F. Bell Iii, A. R. Hendrix, D. T. Bailey, M. A. Craig, S. A. Mertzman, M. S. Robinson and M. A. Riner, *Icarus* **2008**, 197, 321-347.

- [4] a) F. Arena, F. Frusteri, L. Spadaro, A. Venuto and A. Parmaliana, *Design, preparation and testing of effective FeO x/SiO 2 catalysts in methane to formaldehyde selective oxidation*, **2000**, p. 1097-1105; b) C. Nozaki, C. G. Lugmair, A. T. Bell and T. D. Tilley, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 13194-13203; c) S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola and G. Vlaic, *Journal of Catalysis* **1996**, *158*, 486-501; d) A. Parmaliana, F. Arena, F. Frusteri, A. Martínez-Arias, M. López Granados and J. L. G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* **2002**, *226*, 163-174.
- [5] P. Salerno, M. B. Asenjo and S. Mendioroz, *Thermochimica Acta* **2001**, *379*, 101-109.
- [6] F. Ayari, E. Srasra and M. Trabelsi-Ayadi, *Desalination* **2005**, *185*, 391-397.
- [7] P. Yuan, F. Annabi-Bergaya, Q. Tao, M. Fan, Z. Liu, J. Zhu, H. He and T. Chen, *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *324*, 142-149.
- [8] a) F. Figueras, *Catalysis Reviews* **1988**, *30*, 457-499; b) L. Storaro, M. Lenarda, R. Gazerla and A. Rinaldi, *Microporous Materials* **1996**, *6*, 55-63.
- [9] A. de Lucas, P. B. García, A. Garrido, A. Romero and J. L. Valverde, *Applied Catalysis A: General* **2006**, *301*, 123-132.
- [10] C. Volzone, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *49*, 197-202.
- [11] B. Makhoukhi. *Doctorat université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen*, **2008**.
- [12] a) T. Mandalia, M. Crespin, D. Messad and F. Bergaya, *Chemical Communications* **1998**, 2111-2112; b) C. Clinard, T. Mandalia, D. Tchoubar and F. Bergaya, *Clays and Clay Minerals* **2003**, *51*, 421-429.
- [13] P. Levitz and D. Tchoubar, *J. Phys. I France* **1992**, *2*, 771-790.
- [14] W. Steele, *Journal of Colloid and Interface Science* **1983**, *94*, 597-598.
- [15] P. Yuan, H. He, F. Bergaya, D. Wu, Q. Zhou and J. Zhu, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *88*, 8-15.
- [16] M. E. Harward, *Science* **1964**, *143*, 1023-1024.
- [17] T. J. Pinnavaia, M.-S. Tzou, S. D. Landau and R. H. Raythatha, *Journal of Molecular Catalysis* **1984**, *27*, 195-212.
- [18] J. Y. Bottero, A. Manceau, F. Villieras and D. Tchoubar, *Langmuir* **1994**, *10*, 316-319.
- [19] E.-J. Oh, T. W. Kim, K. M. Lee, M.-S. Song, A.-Y. Jee, S. T. Lim, H.-W. Ha, M. Lee, J.-H. Choy and S.-J. Hwang, *ACS Nano* **2010**, *4*, 4437-4444.
- [20] K. Utchariyajit, E. Gulari and S. Wongkasemjit, *Applied Organometallic Chemistry* **2006**, *20*, 81-88.

- [21] G. Mata, R. Trujillano, M. A. Vicente, S. A. Korili, A. Gil, C. Belver, K. J. Ciuffi, E. J. Nassar, G. P. Ricci, A. Cestari and S. Nakagaki, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *124*, 218-226.
- [22] a) M. Kermarec, J. Y. Carriat, P. Burattin, M. Che and A. Decarreau, *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 12008-12017; b) P. Burattin, M. Che and C. Louis, *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 7060-7074.
- [23] I. Langmuir, *Journal of the American Chemical Society* **1916**, *38*, 2221-2295.
- [24] H. Zou and J. Y. Shen, *Thermochim Acta* **2000**, *351*, 165.
- [25] M. Kurian and S. Sugunan, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *83*, 25-34.
- [26] R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, A. Sorrentino, E. Santacesaria and G. Colon, *Appl. Catal. A: Gen* **2001**, *214*, 203-212.
- [27] D. C. M. Dutoit, M. Schneider, P. Fabrizioli and A. Baiker, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 271-278.
- [28] V. Murgia, E. M. F. Torres, J. C. Gottifredi and E. L. Sham, *Appl. Catal. A: Gen* **2006**, *312*, 134-143.
- [29] a) V. Iannazzo, G. Neri, S. Galvagno, M. Di Serio, R. Tesser and E. Santacesaria, *Appl. Catal. A: Gen* **2003**, *246*, 49-68; b) P. Concepcion, M. Navarro, T. Blasco, J. Lopeznieto, B. Panzacchi and F. Rey, *Catal. Today* **2004**, *96*, 179-186; c) F. Ke-gong, W. Bin and S. Yu-han, *Chem. Res. Chin. Univ* **2009**, *26*, 924-928; d) A. Held, J. Kowalska-Kuś and K. Nowińska, *Catal. Comm* **2012**, *17*, 108-113.
- [30] a) T. Blasco, A. Galli, J. M. L. Nieto and F. Trifiro, *J. Catal* **1997**, *169*, 203-211; b) K. V. R. Chary, C. P. Kumar, D. Naresh, T. Bhaskar and Y. Sakata, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2006**, *243*, 149-157.
- [31] a) M. A. Figueiredo, A. Luis de Faria, M. das D. Assis and H. P. Oliveira, *J. Non-Crys. Sol* **2005**, *351*, 3624-3629; b) F. Adam, T-S. Chew and J. Andas, *Chin. J. Catal* **2012**, *33*, 518-522; c) L. Dong, C. Sun, C. Tang, B. Zhang, J. Zhu, B. Liu, F. Gao, Y. Hu, L. Dong and Y. Chen, *Appl. Catal. A: Gen* **2012**, *431-432*, 126-136.
- [32] a) D. E. Keller, T. Visser, F. Soulimani, D.C. Koningsberger and B. M. Weckhuysen, *Vib. Spect* **2007**, *43*, 140-151; b) F. M. Bautista, J. M. Campelo, D. Luna, J. Luque and J. M. Marinas, *Appl. Catal. A: Gen* **2007**, *325*, 336-344.
- [33] a) A. Comite, A. Sorrentino, G. Capannelli, M. Di Serio, R. Tesser and E. Santacesaria, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2003**, *198*, 151-165; b) G. N. Barbosa and H. P. Oliveira, *J. Non-Crys. Sol* **2006**, *352*, 3009-3014; c) K. V. Bineesh, D.-K. Kim, D.-W. Kim, H.-J. Cho and D.-W. Park, *Energy & Environmental Science* **2010**, *3*, 302-310.

- [34] I. E. Wachs, *Catalysis Today* **1996**, 27, 437-455.
- [35] X. Gao and J. Xu, *Applied Clay Science* **2006**, 33, 1-6.
- [36] R. Shamsudeen, K. Nisha and S. Sugunan, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2004**, 81, 341-348.
- [37] a) M. Takalji, T. Qwai and M. Soma, *J phys Chem* **1976**, 80, 430; b) M. Takagi, T. Kawai, M. Soma, T. Onishi and K. Tamaru, *Journal of Catalysis* **1977**, 50, 441-446.
- [38] M. M. Khader, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1995**, 104, 87-94.
- [39] a) D. Shee and G. Deo, *Catal. Lett* **2008**, 124, 340-351; b) E. F. Aboelfetoh and R. Pietschnig, *Catal. Lett* **2008**, 127, 83-94.
- [40] S. A. Hassan, F. Z. Yehia, H. A. Hassan, S. A. Sadek and A. S. Darwish, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, 332, 93-105.
- [41] P. Kuśtrowski, Y. Segura, L. Chmielarz, J. Surman, R. Dziembaj, P. Cool and E. F. Vansant, *Catalysis Today* **2006**, 114, 307-313.
- [42] T. Mishra, K. Parida and S. Rao, *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, 183, 176-183.
- [43] G. E. Christidis, P. W. Scott and A. C. Dunham, *Applied Clay Science* **1997**, 12, 329-347.
- [44] N. Besbes, H. Jellali, M. Efrit and E. Srasra, *J. Soc. Alg. Chim* **2010**, 20, 61-71.
- [45] M. Lenarda, L. Storaro, G. Pellegrini, L. Piovesan and R. Ganzerla, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, 145, 237-244.
- [46] A. C. Mathers, S. B. Weed and N. T. Coleman, *Clays and Clay Minerals Proceedings of the Third National Conferences of Clay*.
- [47] M. Habile, P. Barlow and M. Hole, *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1992**, 69, 379-383.
- [48] M. S. Barrios, L. V. F. González, M. A. V. Rodríguez and J. M. M. Pozas, *Applied Clay Science* **1995**, 10, 247-258.
- [49] O. Bouras in *Vol. Doctorat Université de Limoges, France*, **2003**.
- [50] K. S. W. S. S.J. Gregg, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, New York, **1982**.
- [51] D. L. Guerra, V. P. Lemos, C. Airoidi and R. S. Angélica, *Polyhedron* **2006**, 25, 2880-2890.
- [52] M. Kurian and S. Sugunan, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 83, 25-34.
- [53] D. Prieto-Centurion, A. M. Boston and J. M. Notestein, *Journal of Catalysis* **2012**, 296, 77-85.

- [54] a) C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli and J. Beck, *nature* **1992**, 359, 710-712; b) H. Y. Zhu, Z. Ding and J. C. Barry, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 11420-11429.
- [55] a) J. P. Nguetnkam, R. Kamga, F. Villiéras, G. E. Ekodeck, A. Razafitianamaharavo and J. Yvon, *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 289, 104-115; b) B. Tyagi, C. D. Chudasama and R. V. Jasra, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2006**, 64, 273-278; c) P. Pushpalettha, S. Rugmini and M. Lalithambika, *Applied Clay Science* **2005**, 30, 141-153.
- [56] J. Madejová, *Vib. Spectrosc.* **2003**, 31, 1.

*Evaluations des
performances catalytiques
des matériaux*

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les performances catalytiques des matériaux précédemment préparés et caractérisés, pour la réaction d'époxydation de cyclohexène.

Généralement l'oxydation du cyclohexène donne plusieurs produits à savoir l'époxyde de cyclohexane (Epoxyde), le cyclohex-2-énol (Enol), la cyclohex-2-énone (Enone), le cyclohexanol (Ol), la cyclohexanone (One) et le cyclohexane-1,2-diol (Diol) cis et trans, comme le montre le schéma suivant.

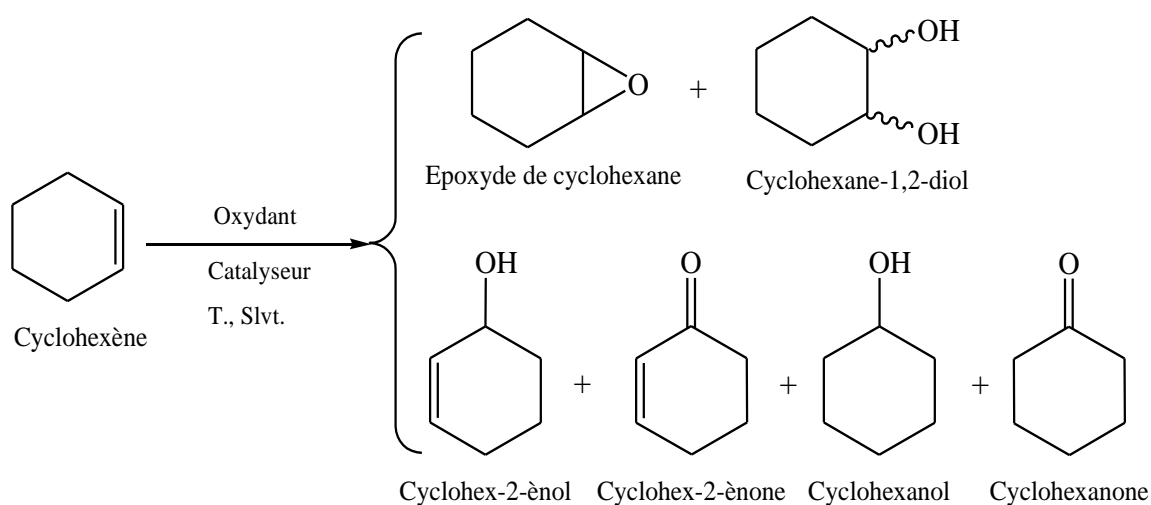


Schéma 1: Schéma réactionnel de la réaction d'oxydation du cyclohexène

Cette réaction a été choisie en particulier pour la synthèse de l'époxyde de cyclohexène. Les époxydes sont des précurseurs essentiels pour la synthèse des diverses substances organiques importantes (schéma 2). En effet, ils peuvent être ouverts par attaque nucléophile et conduisent ainsi à la formation de composés de plus haute valeur ajoutée. Ces époxydes sont utilisés, aussi bien en chimie lourde qu'en chimie fine, en parfumerie, en plastique, comme agents phytosanitaires et dans l'industrie pharmaceutique ^[1].

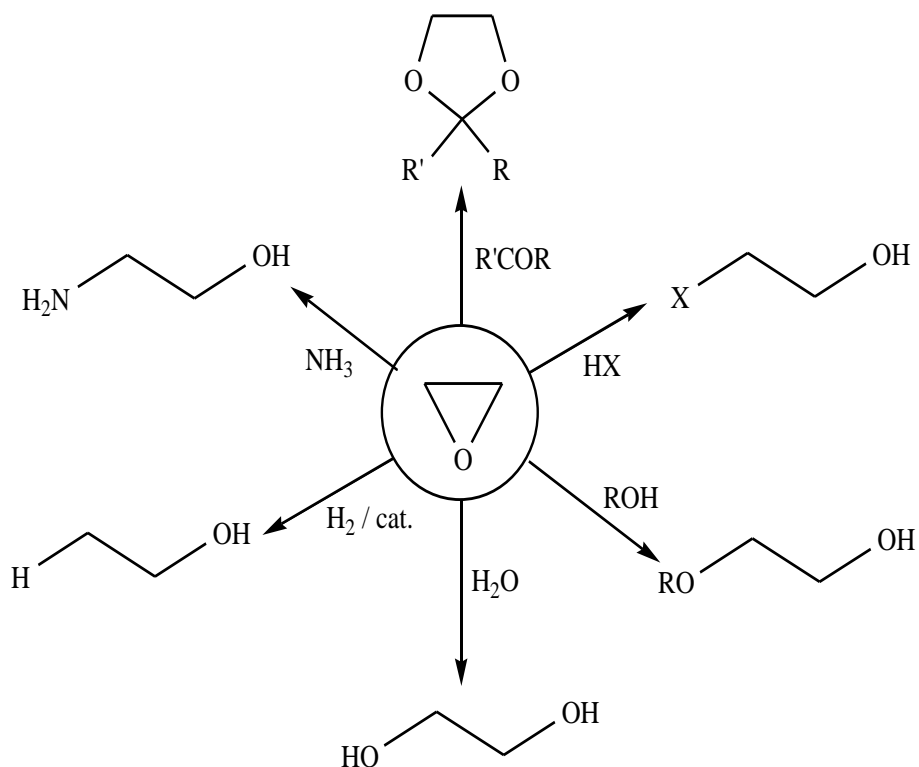


Schéma 2: Divers produits obtenus par ouverture de l'époxyde

Le principal objectif de ce travail est de synthétiser l'époxyde de cyclohexène comme un produit majoritaire avec une conversion de cyclohexène élevée. Pour cela une série des catalyseurs est utilisée puis nous avons optimisé les différents paramètres avec le catalyseur qui a donné les meilleurs résultats.

Le montage utilisé est présenté dans [la figure 1](#).

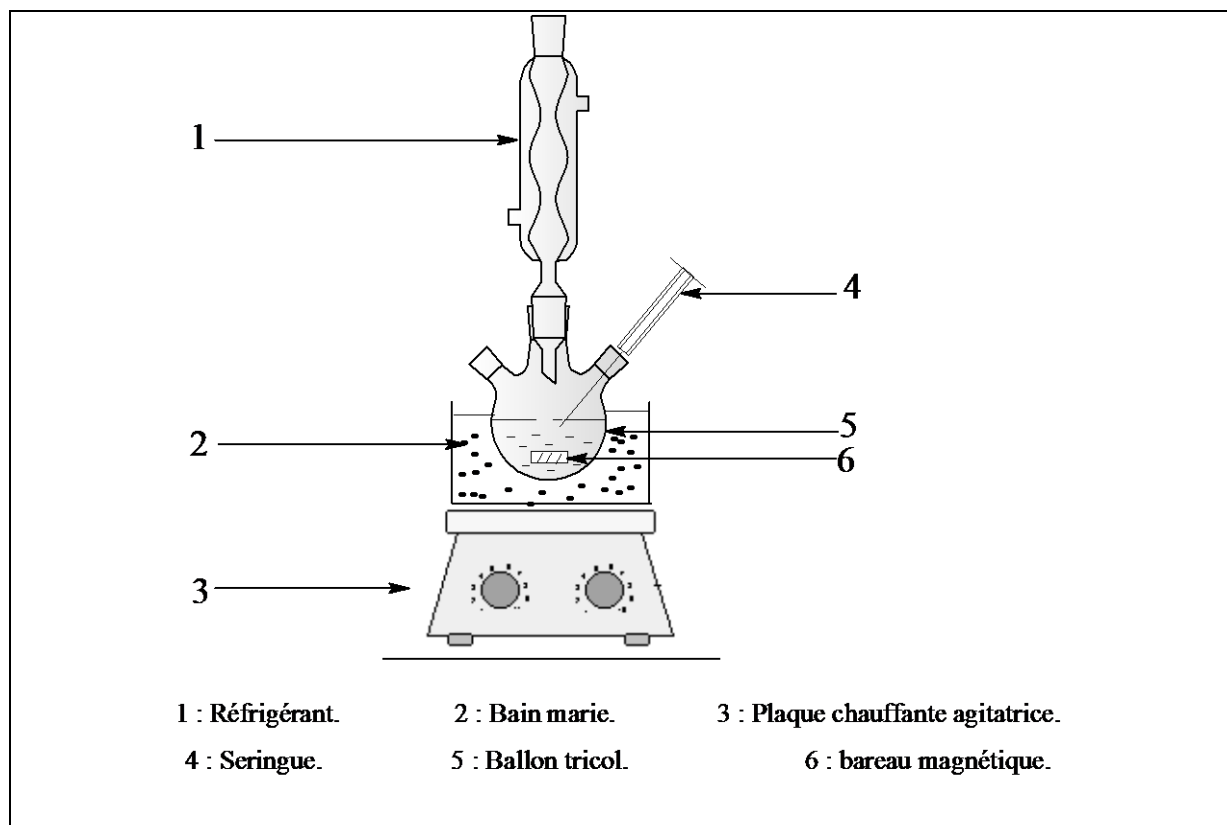


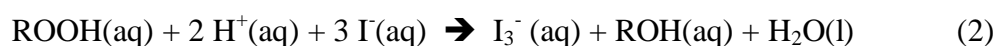
Figure 1: Schéma du montage de la réaction d'époxydation du cyclohexène en phase liquide

L'oxydant utilisé, l'hydroperoxyde de tertiobutyle (TBHP), est commercialisé en solution aqueuse avec une concentration en TBHP de 70 % en masse. Il convient donc préalablement d'éliminer la phase aqueuse en mélangeant le solvant avec le TBHP en solution aqueuse dans un erlenmeyer pendant 24 h. La phase organique utilisée pour la réaction, est séparée de la phase aqueuse à l'aide d'une ampoule à décanter. La quantité de TBHP qui se trouve dans la phase aqueuse et organique, est quantifiée par la méthode de dosage iodométrique. L'analyse par titrage iodométrique de la phase aqueuse a montré que plus de 90 % de TBHP est transféré dans le solvant.

2. Titrage iodométrique

2.1. Principe

La méthode iodométrique de titrage volumétrique est basée sur des réactions d'oxydoréduction, liées à la réduction des ions I_3^- (tri-iodure) en ion iodure I^-



Pour cela, il faut un excès de I^- et de H^+ ; nous prenons $n(I^-)/n(ROOH) > 4$ et $n(H^+)/n(ROOH) > 10$

Afin de connaître la concentration de la phase aqueuse en TBHP, le pouvoir oxydant de ce dernier est utilisé pour oxyder les ions I^- en tri-iodure I_3^- (en milieu acide) (Eq2) puis dosé avec le thiosulfate (Eq1).

2. 2. Préparation des échantillons à doser

Dans un erlenmeyer, 1,00 mL de solution de TBHP en phase organique ou en phase aqueuse, est additionné à 1 g d'iodure de potassium KI préalablement dissous dans 10 mL d'eau. 0,5 mL d'acide sulfurique dans 10 mL d'eau est ajoutée au mélange. La solution devient jaunâtre par formation des ions I_3^- . Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 min à 40 °C, puis titré avec le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

La quantité de TBHP restant est déterminée par l'équation suivante :

$$n_{(TBHP)} = \frac{[C_{(Na_2S_2O_3)} * V_{(Na_2S_2O_3)} * V_{\text{phase aqueuse}}]}{2}$$

Les produits de la réaction d'époxydation montrée dans le schéma 1, sont suivis par analyse de la chromatographie en phase gaz. Pour cela des prélèvements de 0,9 mL sont pris par la seringue à partir du mélange réactionnel en fonction du temps.

3. Analyse des produits par chromatographie en phase gaz (CPG)

3.1. Chromatographie en phase gaz (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode séparative 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. Le mélange de composés est introduit à l'aide d'une seringue de façon à ce qu'il entre dans la colonne sous forme de vapeur. La phase mobile est un gaz chimiquement inerte, appelé gaz vecteur. Celui-ci entraîne avec lui le mélange de composés à travers la colonne qui contient une phase stationnaire. Les composés du mélange traversent la colonne à des vitesses différentes. Lorsqu'ils arrivent à la sortie de la colonne, ils sont soumis à un détecteur qui transmet un signal électrique à un enregistreur. Les résultats apparaissent sur le chromatogramme sous forme de pics. Le schéma général d'un

chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID) est représenté sur la figure 2.

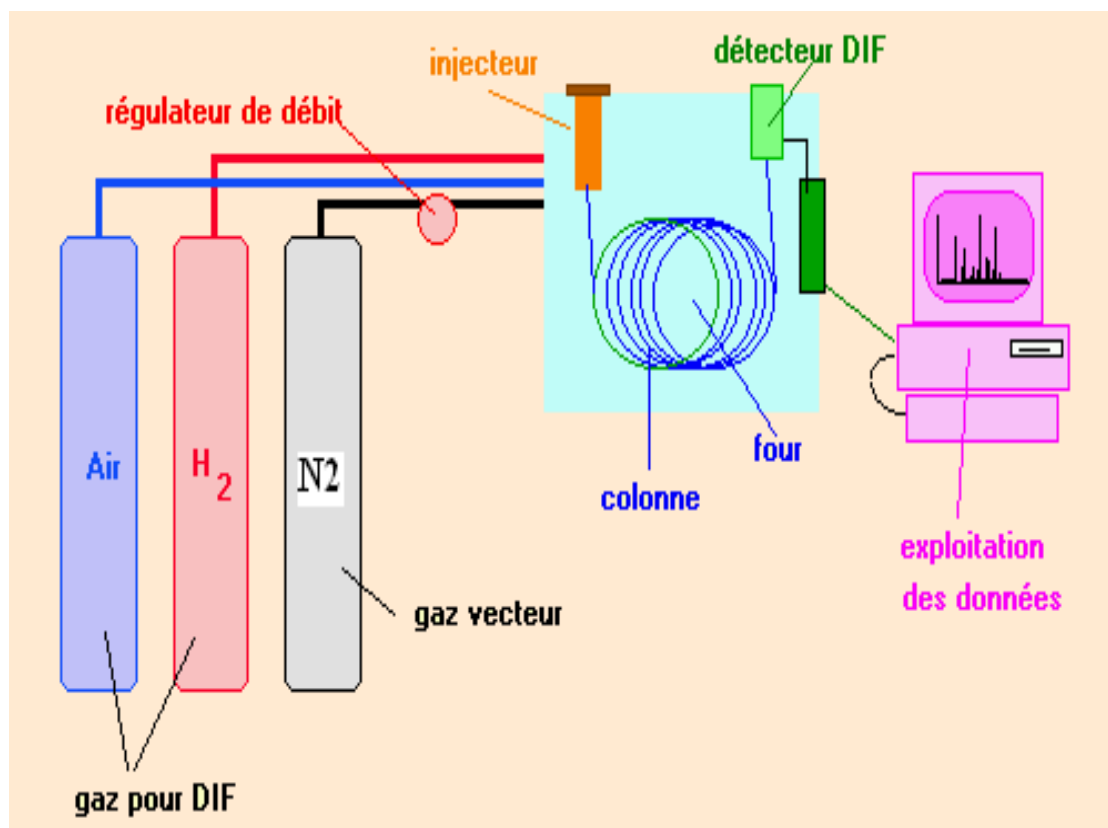


Figure 2: Schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme

3.2. Condition d'utilisation de la CPG

Le mélange réactionnel est analysé à l'aide d'un chromatographe SCHIMADZU GC14-B, équipé d'une colonne (HP-FFAP) d'une longueur de 3000 cm avec une phase stationnaire à base de polyéthylène glycol et un détecteur FID couplé à un enregistreur SCHIMADZU C-R8A. Les analyses sont effectuées dans les conditions suivantes :

1. Pressions :

- _ $P(N_2) = 25 \text{ KPa}$
- _ $P(O_2) = 20 \text{ KPa}$
- _ $P(H_2) = 40 \text{ KPa}$

2. Température de la colonne : (4 min) à 80 °C (montée de 10 °C/min) jusqu'à 120 °C (reste 12 min).

3.3. Etalonnage de la CPG

Des mélanges de compositions différentes sont préparés avec soin. Dans ce cas, il s'agit d'un mélange cyclohexène, les produits de la réaction d'époxydation du cyclohexène et l'étalon interne (pentanol). 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.

$$A_x/A_{et} = \lambda_x/\lambda_{et} \cdot n_x/n_{et}$$

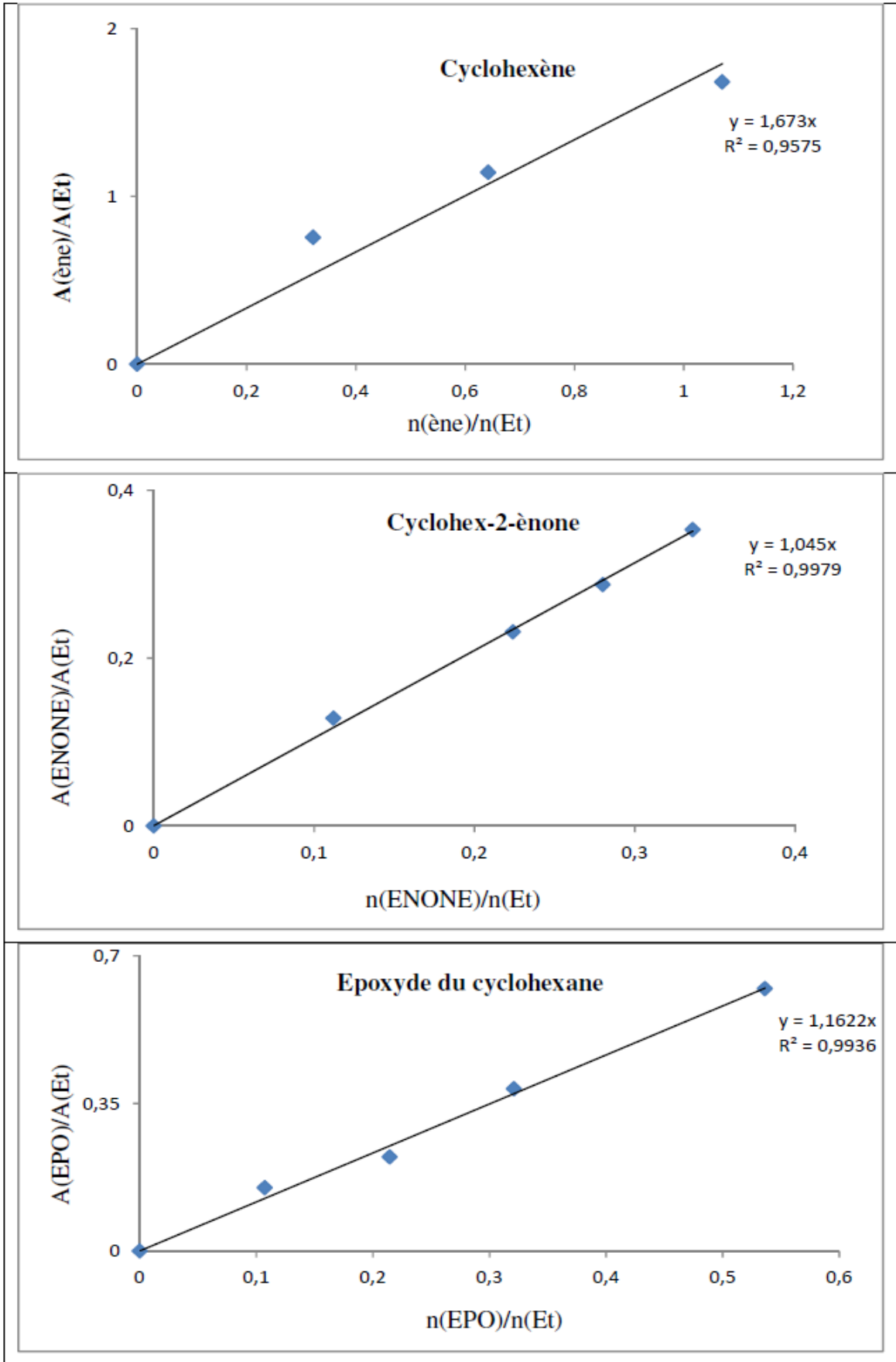
n_x et n_{et} sont respectivement, le nombre de mole de chaque constituant et de l'étalon interne.

A_x et A_{et} sont respectivement, les aires du pic chromatographique de chaque constituant et de l'étalon interne.

En traçant $n_x/n_{et} = f(A_x/A_{et})$ nous pouvons tirer le rapport des coefficients de réponse λ_x/λ_{et} .

Tableau 1: Temps de rétention et coefficient λ de chaque constituant

Composé	Temps de rétention	Coefficient λ_x
cyclohexène	2,64	1,67
cyclohexanone	6,64	1,07
cyclohexanol	8,3	1,27
cyclohexénone	9,20	1,05
cyclohexénol	9,67	1,18
Epoxyde	4,68	1,16
pentanol	5,69	/



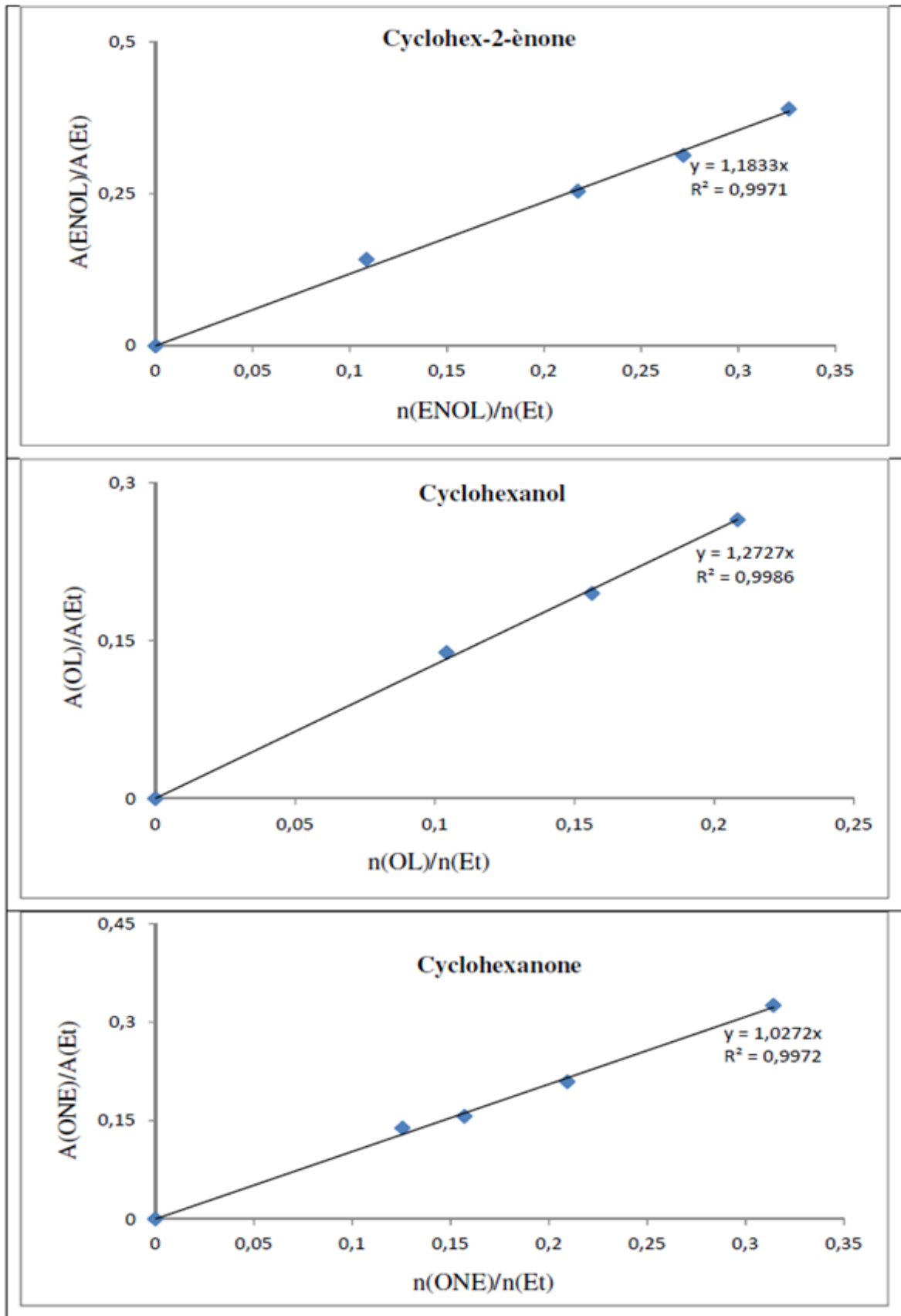


Figure 3: Courbes d'étalonnage des réactifs et produits de la réaction d'époxydation de cyclohexène

Où :

n_0 (C_6H_{10}) est la quantité de cyclohexène injectée à $t=0$,

n_t (C_6H_{10}) est la quantité de cyclohexène au temps t (c'est-à-dire celle qui n'a pas réagi),

n_i est la quantité de l'espèce i au temps t .

4. Époxydation du cyclohexène par x%Ni/Fe-Mont

Au début, la réaction à blanc (en absence du catalyseur) a été testée et aucun produit n'est obtenu avec une conversion de 12 %. Brutchey et al ^[4] et Yuan et al ^[5] n'ont pas trouvé de produit pour la réaction d'époxydation du cyclohexène par le TBHP en absence du catalyseur.

La réaction d'époxydation a été réalisée en présence de la montmorillonite intercalée par le fer puis avec le catalyseur montmorillonite intercalée par le fer sur le quel nous avons déposé du nickel.

D'après les résultats qui sont regroupés dans la Figure 5 nous remarquons une faible conversion du cyclohexène après intercalation du fer et la réaction est sélective en cyclohexénol. L'analyse UV-Vis a montré l'existence des espèces oxyde de fer de types isolés, petits clusters et de types polymérisés qui sont responsables de cette conversion ^[6]. Après le dépôt du Nickel nous observons que pour une faible valeur de pourcentage de Ni (6 %) nous avons une faible augmentation dans la conversion du cyclohexène, tandis que la sélectivité en cyclohexénol reste presque la même. Par contre si nous augmentons le pourcentage de Nickel déposé nous observons une augmentation dans la conversion de cyclohexène et la réaction devient sélective en époxyde. Ça peut être expliqué par les résultats trouvés par UV-Vis, où pour le catalyseur 9%Ni/Fe-Mont, nous avons mis en évidence la formation des espèces de type NiO, qui sont considérés comme des sites actifs pour le catalyseur. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés par G. Mata ^[7]. De plus nous avons une acidité élevée pour ce catalyseur, plusieurs auteurs ont pu déterminer l'influence de l'acidité des catalyseurs sur la réaction d'époxydation de cyclohexène. M. D. Romero et J. A. Calles ^[8] et A. Satyanarayana Reddy ^[9] ont trouvé que l'activité catalytique augmente avec l'augmentation d'acidité des matériaux.

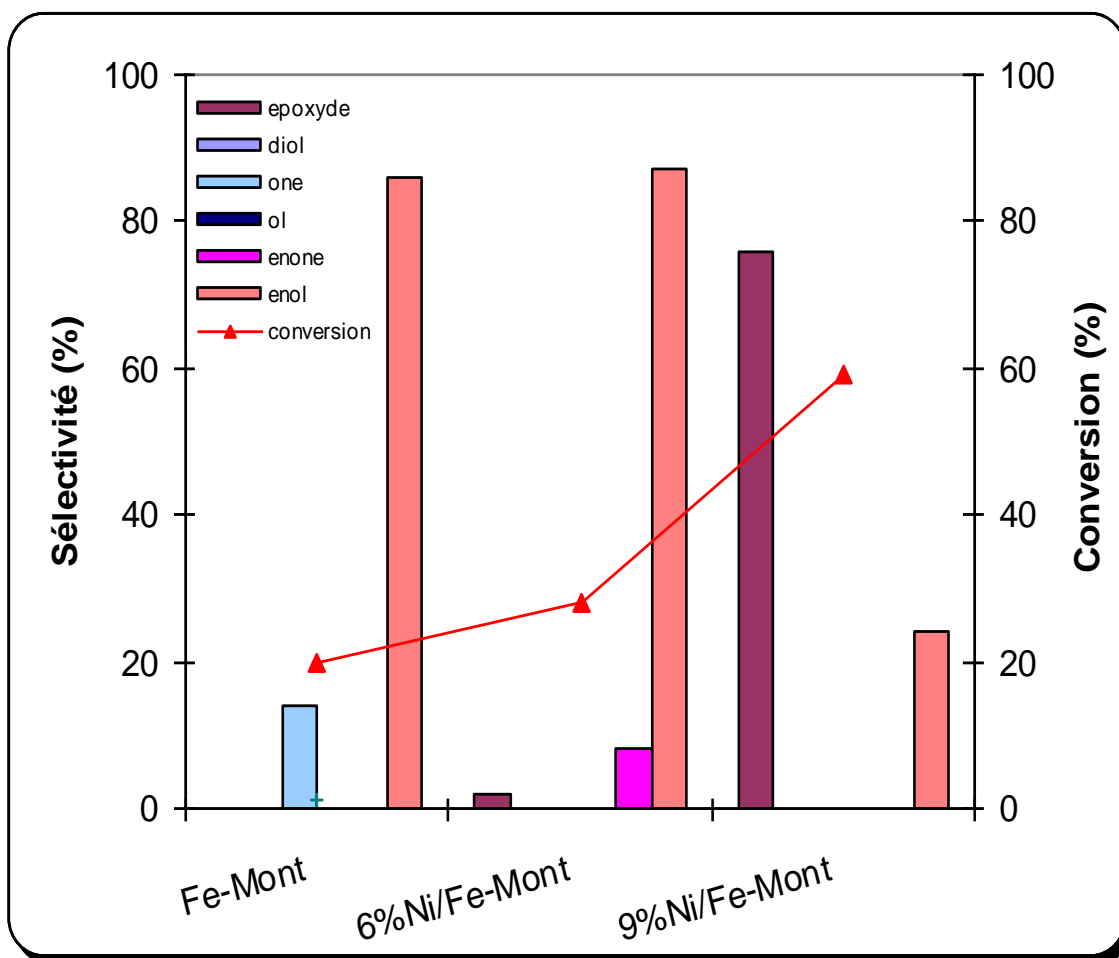


Figure 5: Epoxydation du cyclohexène par Fe-Mont et x%Ni/Fe-Mont

* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; Diol : cyclohexanediol ; One : cyclohexanone; Ol : cyclohexanol; Enone : 2-cyclohexénone ;Enol: 2-cyclohexénol ;

* Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5,5 mL de TBHP, 25 mL du solvant heptane, 0,1g de catalyseur, 70 °C, 500 tr.min⁻¹, 6h.

5. Époxydation du cyclohexène par x%V/Fe-Mont

La réaction d'époxydation du cyclohexène a été réalisée dans les mêmes conditions que la réaction précédente et en présence d'un catalyseur à base d'argile intercalée par le fer puis déposée par le vanadium avec des différents pourcentages de vanadium (x = 3 %, 6 % et 9 %). Les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 6.

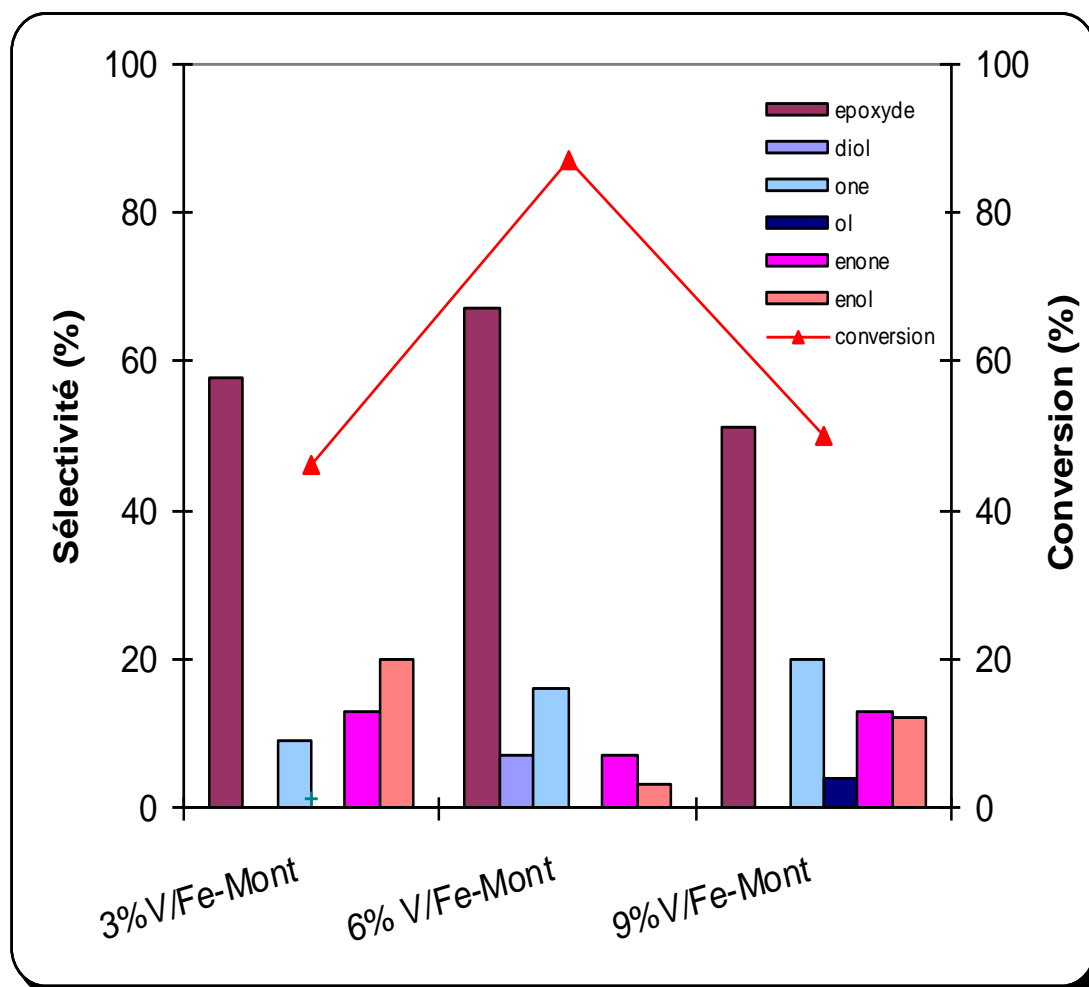


Figure 6: Epoxydation du cyclohexène par $x\%V/Fe-Mont$

* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; Diol : cyclohexanediol ; One : cyclohexanone; Ol : cyclohexanol; Enone : 2-cyclohexénone ;Enol: 2-cyclohexénol ;

* Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5,5 mL de TBHP, 25 mL du solvant heptane, 0,1g de catalyseur, 70 °C, 500 tr.min⁻¹, 6h.

Selon les résultats de la figure 6, nous constatons une bonne conversion de cyclohexène et une bonne sélectivité en époxyde. Nous pouvons expliquer ces résultats par la formation des liaisons de type V-O-Al et V-O-Si, qui sont montrées par analyse IR. Ces liaisons sont considérées comme des centres actifs pour la réaction d'oxydation [10]. Nous observons aussi que la teneur en Vanadium a un effet sur la conversion du cyclohexène. Les meilleurs résultats sont obtenus pour 6 % de vanadium (87 % conversion de cyclohexène et 67 % sélectivité en époxyde), Ce résultat peut être expliqué par la bonne dispersion avec ce matériau.

6. Époxydation du cyclohexène par 6%V/Fe-Mont (acide)

D'après la littérature l'acidité est parmi les propriétés d'argile qui lui donne une activité catalytique surtout après traitement. Plusieurs travaux ont rapporté l'activité catalytique des argiles activées par acide, nous citons les travaux de S. Bouguerra Neji ^[2] qui a préparé une argile activée par l'acide sulfurique. Le rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile a été étudié. Il a été montré que ces argiles, utilisées comme catalyseurs pour l'estérification de l'acide stéarique par l'éthanol, font associer deux types d'activité catalytique. Une activité catalytique de surface due aux échanges cationiques et une autre activité catalytique aussi importante due à l'acide sulfurique adsorbé à la surface de l'argile.

Dans le but d'améliorer l'acidité de notre argile, nous avons utilisé une montmorillonite activée par acide au lieu de celle sodée. Nous avons comparé l'activité catalytique des matériaux 6%V/Fe-Mont sodée et 6%V/Fe-Mont (acide) dans la réaction d'époxydation du cyclohexène aux mêmes conditions. Dans [la figure 7](#), nous observons que la conversion de cyclohexène pour le catalyseur 6%V/Fe-Mont sodée est supérieure à celle de 6%V/Fe-Mont activée par acide. Ce résultat peut être expliqué par l'élimination des espèces oxyde de fer de types polymérisés, observés par UV-Vis. Tandis que la sélectivité en époxyde, elle est de 100 % pour le catalyseur 6%V/Fe-Mont activée par acide, ce résultat est important aux niveaux des industries, car on n'aura pas le problème de séparation des produits secondaires.

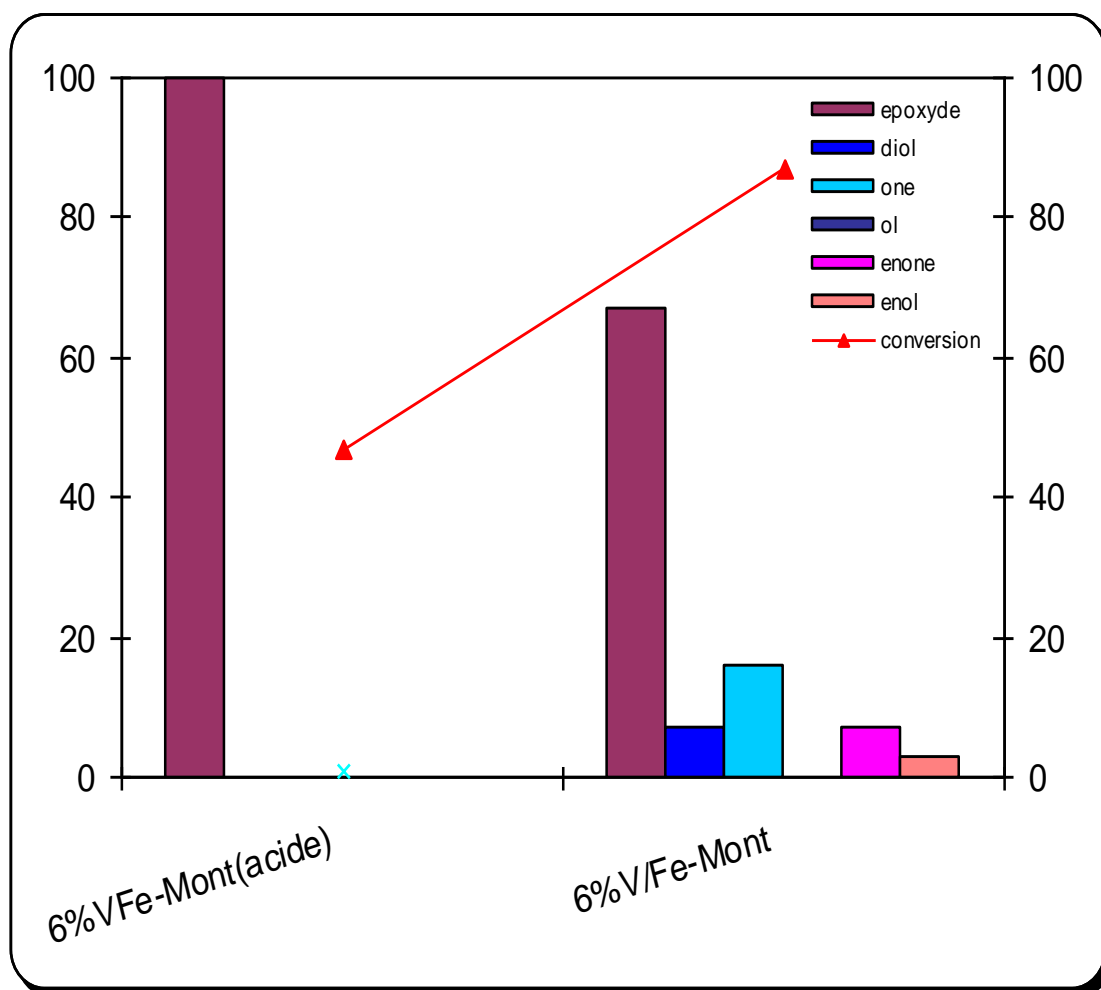


Figure 7: Epoxydation du cyclohexène par 6%V/Fe-Mont et 6%V/Fe-Mont(acide)

* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; Diol : cyclohexanediol ; One : cyclohexanone; Ol : cyclohexanol; Enone : 2-cyclohexénone ;Enol: 2-cyclohexénol ;

* Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5,5 mL de TBHP, 25 mL du solvant heptane, 0,1g de catalyseur, 70 °C, 500 tr.min⁻¹, 6h.

7. Influence de certains paramètres sur la réaction d'époxydation du cyclohexène

D'après les premiers résultats des tests catalytiques des trois systèmes, nous avons choisi l'échantillon 6%V/Fe-Mont sodée qui a donnée les meilleures valeurs de conversion de cyclohexène et sélectivité en époxyde, pour étudier l'effet de quelques paramètres liés aux conditions réactionnelles:

- effet de la masse;
- effet de solvant;
- effet d'oxydant;
- effet de rapport TBHP/cyclohexène;
- effet de la température (réaction effectuée en phase liquide).

Nous avons aussi étudié:

- ✓ la cinétique de la réaction;
- ✓ l'énergie d'activation;
- ✓ la lixiviation;
- ✓ la stabilité.

7.1. Effet de la masse

La conversion du cyclohexène et la sélectivité des produits ont été étudiées à 70 °C avec différentes masses de catalyseur (25, 50, 100, 150 et 200 mg). Nous avons présenté dans le Tableau 2, les résultats obtenus.

Tableau 2: Conversions et sélectivités pour différentes masses du catalyseur 6%V/Fe-Mont (sodée)

Masse de catalyseur (mg)	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation de TBHP (%)
		Epoxyde	Diol	One	Ol	Enone	Enol	
25	81	66	/	18	/	9	7	81
50	72	71	/	16	/	7	6	81
100	87	67	7	16	/	7	3	90
150	75	49	25	18	/	4	4	77
200	78	50	13	28	/	5	4	80

* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; Diol : cyclohexanediol ; One : cyclohexanone; Ol : cyclohexanol; Enone : 2-cyclohexénone ;Enol: 2-cyclohexénol ;

* Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5,5 mL de TBHP, 25 mL du solvant heptane, 70 °C, 500 tr.min⁻¹, 6h.

Une conversion maximale (87 %) est obtenue en présence de 100 mg de catalyseur. Ce résultat a été aussi rencontré par S. El Korso ^[11] lors de l'oxydation du cyclohexène par des catalyseurs à base de vanadium : VO₂-M_xO_y (M = Ti, Si, Al, Zr, Ce).

La sélectivité en époxyde, quant à elle, augmente légèrement avec l'augmentation de la masse telle que 50 mg donne une meilleur valeur (71 %), cette sélectivité diminue par la suite. En parallèle nous notons la formation de cyclohexanediol pour des masses élevées car l'argile

possède la possibilité d'absorber l'eau qui peut transformer l'époxyde en cyclohexanediol donc cette quantité d'eau absorbée augmente avec l'augmentation de la masse de catalyseur.

7.2. Effet de solvant

L'étude du solvant sur notre réaction a été le sujet de plusieurs travaux [12]. Dans ce travail nous avons choisi les trois solvants (heptane, acétonitrile et l'acide acétique) en fonction de la nature chimique du composé, de sa polarité, de ses propriétés physico-chimiques et de sa toxicité. Nous signalons une variation considérable de la conversion en présence des trois solvants (heptane, acétonitrile et l'acide acétique).

Tableau 3: Différents solvants en fonction de leur constante diélectrique et de leur moment dipolaire [13].

Désignation solvant	Solvant	T ^a _{ébu}	μ ^b (debye)	ε _r ^c	Constante de polarité
Protique polaire	Acide acétique	118	1,68	6,15	214,02
Aprotique polaire	Acétonitrile	82	3,45	37,5	192,28
Aprotique apolaire	n-Heptane	98	0	1,92	-

^a Température d'ébullition ; ^b Moment dipolaire (1 debye = 3,336 10⁻³⁰ C m) ; ^c constante diélectrique à 20 °C

Tableau 4: Effet de solvant sur la réaction d'époxydation du cyclohexène

solvants	Conversion (%)	Sélectivité (%)						Consommation de TBHP (%)
		Epoxyde	Diol	One	Ol	Enone	Enol	
n-heptane	87	67	7	16	/	7	3	90
Acétonitrile	36	/	/	7	11	15	67	40
Acide acétique	21	12	/	48	/	/	40	27

* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; Diol : cyclohexanediol ; One : cyclohexanone; Ol : cyclohexanol; Enone : 2-cyclohexénone ;Enol: 2-cyclohexénol ;

* Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5,5 mL de TBHP, 0,1g du catalyseur, 25 mL du solvant, 70 °C, 500 tr.min⁻¹, 6h.

Comme il est indiqué dans le tableau 4, le solvant joue aussi un rôle très important dans l'activité catalytique et la sélectivité pour la réaction d'époxydation de cyclohexène avec

x% V/Fe-Mont comme catalyseur. Dans cette étude, nous avons utilisé des solvants protiques et aprotiques avec différentes polarités (tableau 3).

Actuellement de nombreux travaux de recherche étudient la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence d'acétonitrile comme solvant [12a, 14] et la plus part du temps lorsqu'ils utilisent H₂O₂ comme oxydant.

D'après nos résultats, regroupés dans le tableau 4, on remarque une meilleure conversion de cyclohexène (87 %) et une meilleure sélectivité en époxyde (67 %) avec un solvant aprotique apolaire (n-heptane). Ce résultat est à l'opposé de ceux de Farzaneh et ses co-auteurs qui ont étudié l'époxydation du cyclohexène par H₂O₂ comme oxydant [15].

En effet dans le cas d'utilisation d'un solvant aprotique la conversion varie dans l'ordre suivant:

n-heptane (apolaire) > acétonitrile (polaire).

La distribution des produits est aussi influencée par le solvant utilisé. Lorsque n-heptane est utilisé comme solvant, la sélectivité en époxyde est de l'ordre de 67 %. Par ailleurs, dans le cas de l'acétonitrile comme solvant on remarque l'absence de la formation de l'époxyde malgré que la conversion de cyclohexène est importante (36 %), cette réaction est sélective vers l'oxydation allylique.

En présence d'un solvant Protique (Acide acétique), nous constatons un faible taux de conversion du cyclohexène (21 %) en comparaison à ceux obtenus en présence de l'heptane et l'acétonitrile. On peut ainsi noter du tableau 4, que la sélectivité en époxyde en présence de l'acide acétique est faible, cette réaction est sélective beaucoup plus vers l'oxydation allylique, elle donne comme produits majoritaires cyclohexanone et cyclohexénol.

Finalement comme conclusion on peut dire que la variation de la conversion est plus active en présence de solvants moins polaires. La polarité des trois solvants correspond à l'ordre suivant:

acide acétique > acétonitrile > heptane.

L'acide acétique augmente la sélectivité en cyclohexanone et cyclohexénol mais il diminue la sélectivité en époxyde de cyclohexène. Ce résultat peut être expliqué par une forte interaction entre l'acide acétique et le TBHP qui conduit à la formation des peracides (peroxyacétique) qui favorisent la réaction d'oxydation.

D'après les résultats de l'effet du solvant, nous constatons que le meilleur solvant est l'heptane qui donne une bonne activité catalytique et une meilleure sélectivité en époxyde.

7.3. Effet de l'oxydant

La réaction d'époxydation de cyclohexène ne peut être effectuée avec une bonne conversion et sélectivité qu'en présence d'oxydant.

Dans notre travail, nous avons choisi comme oxydant l'hydro peroxyde de tertio-butyle (TBHP) qui est l'une des sources d'oxygène préférée industriellement pour les réactions d'époxydation et présente certains avantages par rapport aux autres oxydants. C'est un oxydant doux, sélectif, peu corrosif et il est converti en tertio-butanol. Ce dernier peut être séparé et recyclé pour l'utilisation dans d'autres procédés industriels, tel que la déshydratation en isobutène ^[16]. Ceci nous empêche pas d'utiliser d'autres d'oxydants pour voir l'effet de l'oxydant sur notre réaction. Pour cela nous avons choisi l'oxygène moléculaire et le peroxyde d'hydrogène. Signalons que l'utilisation du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ comme oxydant est restreinte dans la réaction d'époxydation en raison de la co-production de l'eau. La plupart des catalyseurs à base des métaux de transition sont très sensibles à l'eau car ils entraînent la lixiviation des sites actifs métalliques ^[17].

L'étude de sélectivité de catalyseur 6%V/Fe-Mont en présence de différents oxydants est représentée dans le [tableau 5](#).

Tableau 5: Effet de l'oxydant

oxydants	Conversion (%)	Selectivité (%)						Consommation de TBHP (%)
		Epoxyde	Diol	One	Ol	Enone	Enol	
TBHP	87	67	7	16	/	7	3	90
H ₂ O ₂	11	10	/	/	/	55	35	83
O ₂	59	/	/	/	/	100	/	/

* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; Diol : cyclohexanediol ; One : cyclohexanone; Ol : cyclohexanol; Enone : 2-cyclohexénone ;Enol: 2-cyclohexénol ;

* Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5,5 mL d'oxydant, 0,1g du catalyseur, 25 mL du solvant, 70 °C, 500 tr.min⁻¹, 6h.

Les résultats reportés dans le [tableau 5](#), indiquent que la conversion de cyclohexène est meilleure avec le TBHP pour lequel la réaction est sélective vers l'époxydation de cyclohexène avec une sélectivité

en époxyde de 67 % et 26 % vers une oxydation allylique. Par ailleurs, avec H₂O₂ et O₂ la réaction est sélective vers une oxydation allylique, avec un faible pourcentage en époxyde, dans le cas de H₂O₂. La conversion de cyclohexène est moyenne dans le cas d'O₂ (59 %) et faible en présence de H₂O₂ (11 %).

7.4. Effet de rapport molaire TBHP/cyclohexène

Nous avons aussi étudié l'influence de la quantité de l'hydroperoxyde de tertiobutyle sur la réaction d'époxydation du cyclohexène. Ainsi nous avons varié le rapport oxydant/cyclohexène : 1; 1,32 et 2. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6: Effet de rapport molaire TBHP/cyclohexène

rapport molaire	Conversion (%)	Selectivité (%)						Consommation de TBHP (%)
		Epoxyde	Diol	One	Ol	Enone	Enol	
1	58	21	14	49	/	11	5	69
1,3	87	67	7	16	/	7	3	90
2	46	47	7	14	/	4	28	62

* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; Diol : cyclohexanediol ; One : cyclohexanone; Ol : cyclohexanol; Enone : 2-cyclohexénone ;Enol: 2-cyclohexénol ;

* Conditions de réaction: 0,1g du catalyseur, 25 mL du solvant, 70 °C, 500 tr.min⁻¹, 6h.

D'après les résultats qui sont indiqués dans le tableau 6, nous constatons que la conversion du cyclohexène augmente rapidement avec l'augmentation du rapport molaire TBHP/cyclohexène, puis elle diminue. La même chose pour la sélectivité en époxyde.

Lorsque le rapport molaire TBHP/cyclohexène est faible, il y'a une compétition entre le cyclohexène et le TBHP, donc plus il y'a de cyclohexène, moins le TBHP est adsorbé sur les sites actifs, car les molécules du cyclohexène occupent la plupart des sites actifs sur la surface du catalyseur laissant moins de place pour le TBHP. Par conséquent la conversion diminue, en revanche à chaque fois qu'une molécule de TBHP est adsorbée, elle réagit avec le cyclohexène adsorbé sur un site adjacent pour former l'époxyde.

Anand et al ^[18], Kumaresan ^[19], ont étudié l'époxydation de cyclohexène en présence de TBHP et un catalyseur à base de Titane. Ils ont montré une augmentation de la conversion de

cyclohexène avec le rapport TBHP/ cyclohexène, en présence d'acétonitrile comme solvant. Ils ont donné la même explication indiquée au-dessus.

Tandis que Farzaneh et ses co-auteurs qui ont étudié l'époxydation du cyclohexène par H₂O₂ comme oxydant ^[20], ont marqué une diminution de la conversion avec l'augmentation du rapport H₂O₂/ cyclohexène.

7.5. Effet de température

La température de réaction peut avoir une grande influence sur les performances des catalyseurs. En effet, les grandeurs thermodynamiques relatives à la réaction sont en fonction de la température de la réaction. De plus, la température est un facteur cinétique important. Enfin, les propriétés d'adsorption des réactifs et désorption des produits varient en fonction de la température. Ainsi, l'activité, la sélectivité mais également la stabilité des catalyseurs peuvent être modifiées par une température de réaction différente. Notre étude a porté sur l'évaluation de ces changements pour des températures de réaction de 50 °C, 60 °C et 70 °C.

Cette étude s'est portée sur le catalyseur 6%V/Fe-Mont dans les mêmes conditions opératoires.

La [figure 8](#) présente la conversion de cyclohexène et les sélectivités des produits à différentes températures.

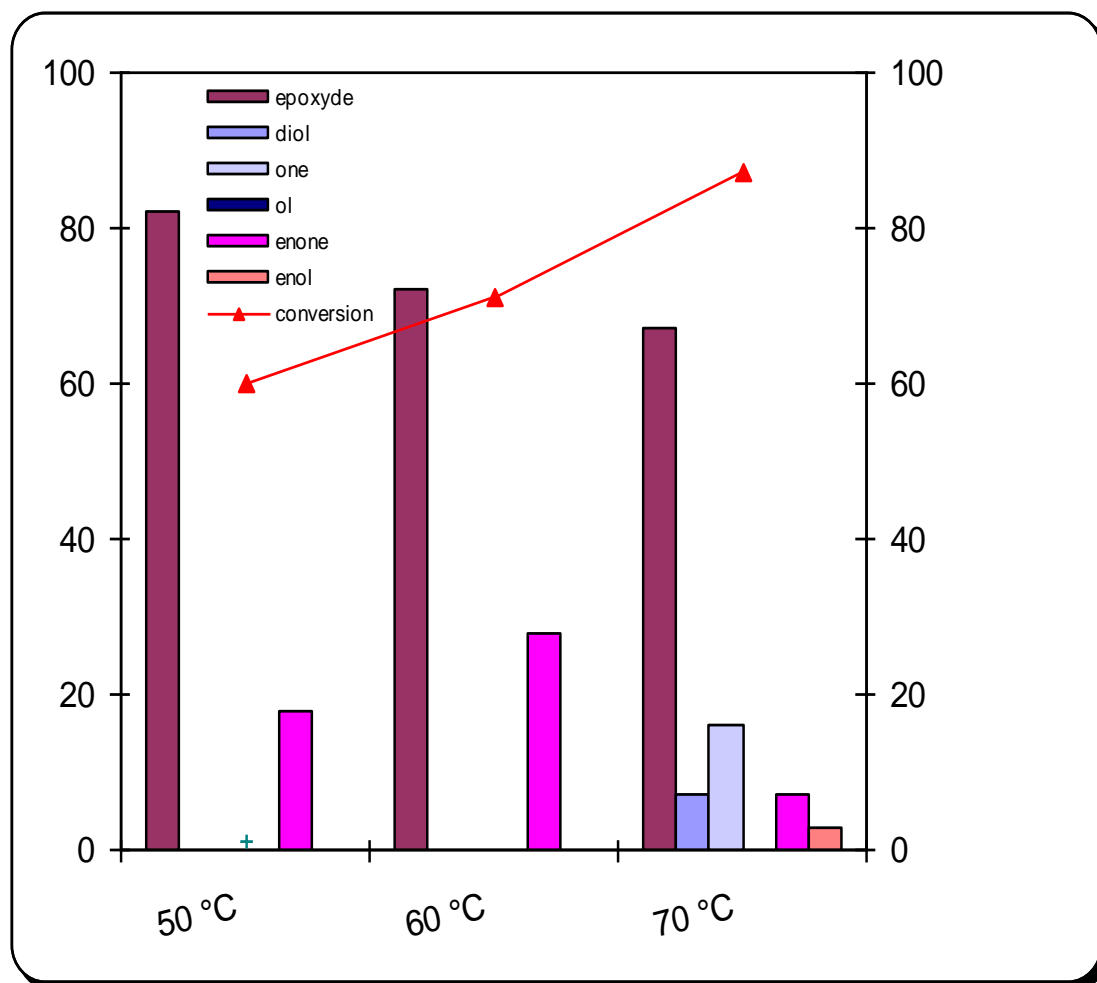


Figure 8: Conversions et sélectivités pour différentes températures avec le catalyseur 6%V/Fe-Mont (sodée)

* Epoxyde: époxyde du cyclohexène; Diol : cyclohexanediol ; One : cyclohexanone; Ol : cyclohexanol; Enone : 2-cyclohexénone ;Enol: 2-cyclohexénol ;

* Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5,5 mL de TBHP, 0,1 g du catalyseur, 25 mL du solvant, 500 tr.min⁻¹, 6h.

Comme prévu, la conversion du cyclohexène augmente de 60 à 87 % en fonction de la température, par contre la sélectivité en époxyde diminue de 82 à 67 %, nous observons la formation d'autres produits (cyclohexenol, cyclohexanone et cyclohexanediol). Thammanoon Sreethawong a étudié aussi l'influence de la température sur la réaction d'époxydation de cyclohexène, en présence de H₂O₂ comme oxydant, il a trouvé que la conversion de cyclohexène et la sélectivité en époxyde augmentent avec l'augmentation de la température [21]. Le même résultat a été montré par Anand et al [18].

8. Cinétique de la réaction

Pour déterminer l'ordre et la constante de vitesse de notre réaction, nous avons choisi les résultats obtenus avec le catalyseur 6% V/Fe-Mont qui a donné les meilleurs résultats. L'équation cinétique des réactions d'oxydation est étudiée par plusieurs chercheurs, [21-22]. Pour vérifier, à partir d'un ensemble de données expérimentales $[C] = f(t)$, que l'ordre d'une réaction est égale à 1, on trace

$$-d[\text{cyclohexène}]/d(t) = k[\text{cyclohexène}] \quad (1)$$

Où k est la constante de vitesse. L'intégration de l'expression (1) conduit à l'équation suivante:

$$-\ln(1 - X) = k(t), \quad (2)$$

X = concentration de cyclohexène après un temps t .

La courbe de $-\ln(1 - X)$ par rapport au temps est présentée dans la figure 9 pour un intervalle de temps allant de 0 min à 6 h. La relation observée linéaire est en accord avec une dépendance du premier ordre de la réaction d'oxydation. L'analyse des mêmes données pour une cinétique de réaction de second ordre conduit à un coefficient de corrélation significativement plus faible, figure 10.

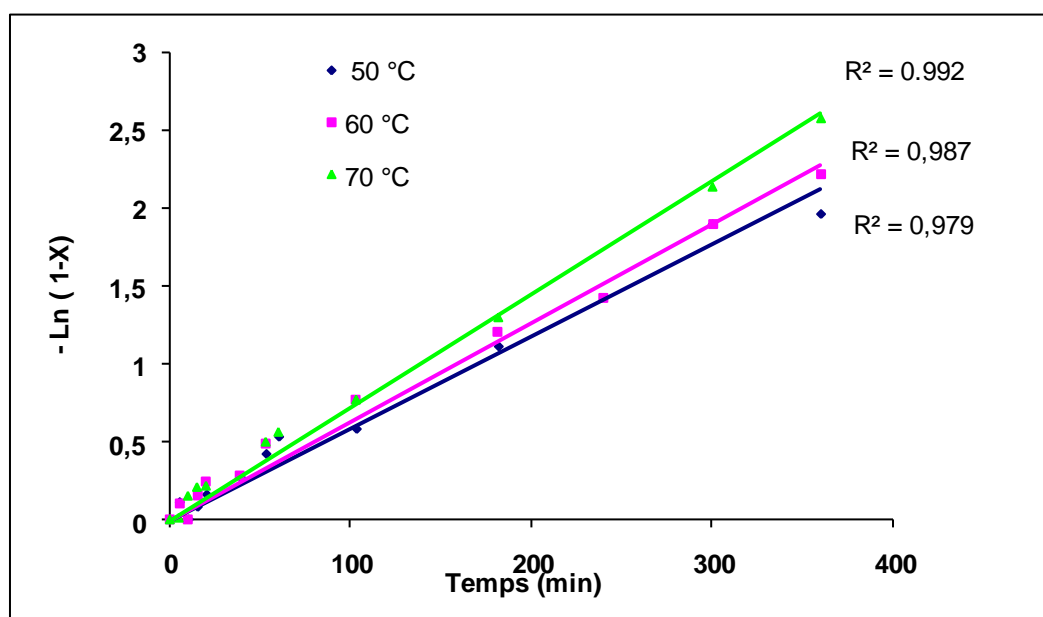


Figure 9: Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'époxydation du cyclohexène avec 0,1 g de 6% V/Fe-Mont à différentes températures après 6 h, rapport molaire 1,32, solvant, n-heptane (25mL)

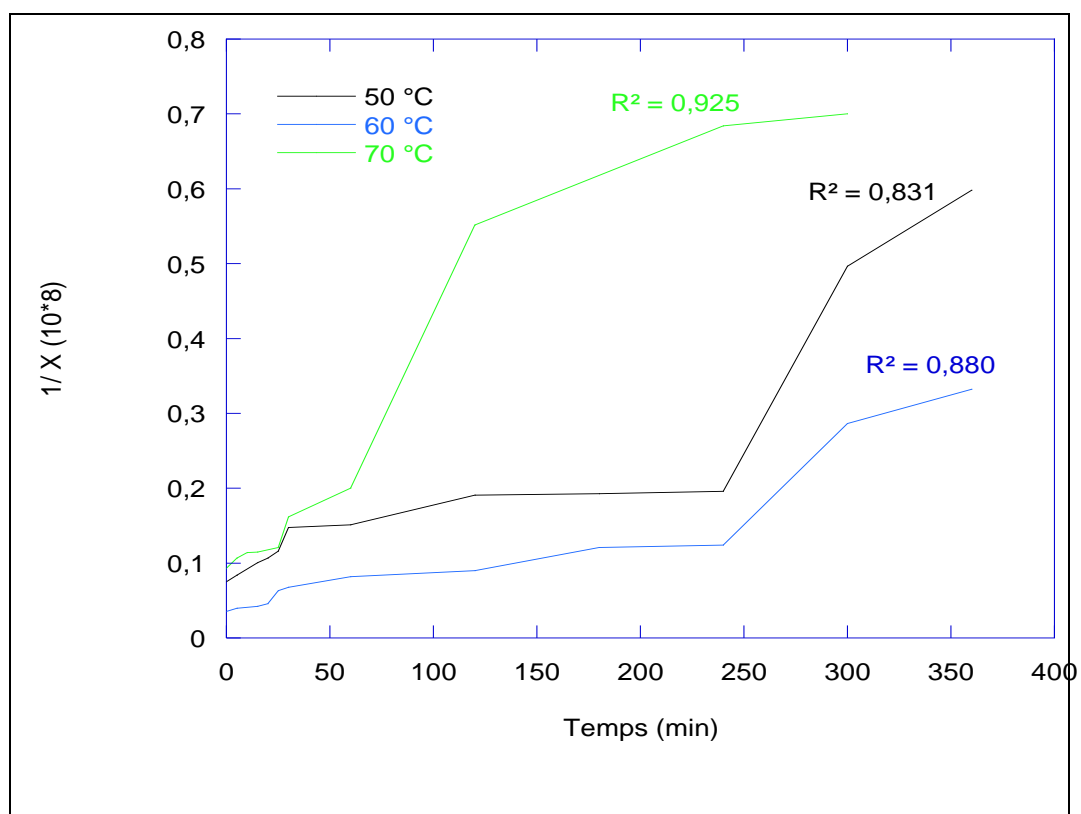


Figure 10: Cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'époxydation du cyclohexène avec 0,1 g de 6% V/Fe-Mont à différentes températures après 6 h, rapport molaire 1,32, solvant, n-heptane (25mL)

9. Détermination de l'énergie d'activation

L'étude menée nous a permis aussi de déterminer l'énergie d'activation de la réaction d'époxydation du cyclohexène catalysée par 6% V/Fe-Mont. La relation d'Arrhenius montre que la constante de vitesse d'une réaction varie exponentiellement avec la température T.

$$k = A \exp(- (Ea/RT))$$

Où k est la constante de vitesse de la réaction.

A partir de cette équation, on obtient, en prenant les logarithmes népériens

$$\ln(k) = \ln(A) - Ea/RT$$

En déterminant expérimentalement les constantes de vitesse à différentes températures, on peut tracer le graphe $\ln(k) = f(1/T)$ (figure 11) qui est une droite linéaire de pente $-(Ea/R)$ et on en déduit l'énergie d'activation Ea.

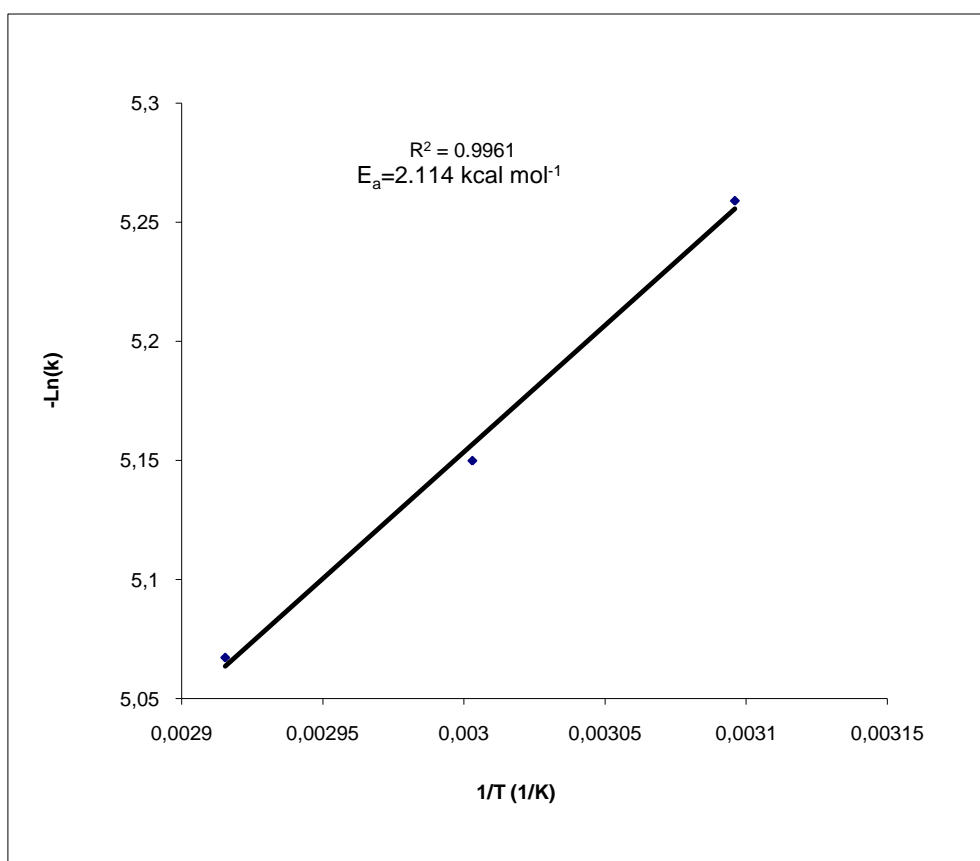


Figure 11: représentation d'Arrhenius de pseudo-premier ordre pour l'époxydation du cyclohexène avec 0,1 g de 6% V/Fe-Mont à différentes températures après 6 h, rapport molaire 1,32, solvant, n-heptane (25mL)

Nous avons pu vérifier, pour l'ensemble des résultats expérimentaux, que la réaction d'époxydation du cyclohexène est d'ordre 1 par rapport au cyclohexène. De plus, nous avons estimé l'énergie d'activation qui est de l'ordre 2,114 kcal mol⁻¹. Abrantes et al [23]; Gupta et Sutar [22b] ont rapporté le même intervalle d'énergie d'activation de la réaction d'époxydation, en présence de H₂O₂ comme oxydant.

Tableau 7: Détermination de E_a avec différents catalyseurs et différents oxydants

Catalyseur	Oxydant	E_a (kcal mol ⁻¹)	Source
MoO ₂ (SAL-SH.)DMF	O ₂	25,8	[24]
Uncatalysed		20,6	[25]
MnO ₂		13	[26]
PVMo/Hmont		3,22	[3]
Ru(III)-EDTA	H ₂ O ₂	8,6	[27]
Fe-HPHZ		2,13	[22b]
[(nBu ₃ Sn) ₂ MoO ₄]		5	[23]
Ru/Ti-PILC		10,07	[28]
Mo- Cr- α Al ₂ O ₃	TBHP	14	[29]
V/Fe-PILC		2,11	Présent travail

9. 1. Conclusion

L'énergie d'activation calculée est plus petite que les valeurs rapportées dans plusieurs travaux (tableau 7). L'utilisation de notre catalyseur a permis aux réactifs de trouver un chemin réactionnel moins difficile en abaissant la hauteur de la barrière de potentiel.

10. Lixiviation

La lixiviation a été réalisée pour voir si le passage du catalyseur vers la phase organique se fait. Pour cela la réaction d'époxydation du cyclohexène en présence de catalyseur 6%V/Fe-

Mont a été étudiée. Après 6 h de réaction, la phase organique et la phase solide ont été séparées. La solution de la phase organique a été lancée de nouveau pendant 2 heures en ajoutant une quantité de réactif et en chauffant jusqu'à la température de reflux. Les résultats de cette réaction n'ont montré aucune production d'époxyde, résultat similaire signalé par Brutchey et al ^[4] et Farzaneh et al ^[15]. De plus, nous signalons que la solution reste claire en présence de TBHP et de cyclohexène, résultat identique à celui de Das et al ^[17]. Ce résultat montre que le catalyseur n'est pas passé en solution et nous pouvons affirmer que nous sommes bien en catalyse hétérogène.

11. Etude du vieillissement du catalyseur

La réutilisation est l'un des plus grands avantages des catalyseurs hétérogènes qui peuvent également fournir des informations utiles sur la stabilité des cycles catalytiques successifs.

Dans le but de vérifier la stabilité et la régénération de notre catalyseur, nous avons utilisé trois fois le catalyseur 6%V/Fe-Mont dans la réaction d'époxydation du cyclohexène. Après chaque réaction, le catalyseur est récupéré par filtration puis réutilisé dans les mêmes conditions opératoires.

Les résultats de la stabilité de catalyseur 6%V/Fe-Mont dans la réaction d'époxydation du cyclohexène sont montrés dans le [tableau 8](#).

Tableau 8: Résultats de la stabilité du 6%V/Fe-Mont dans la réaction d'époxydation du cyclohexène avec TBHP.

Cycle	Conversion de cyclohexène (%)	Sélectivité en époxyde (%)	Consommation de TBHP (%)
1 ^{er}	87	68	90
2 ^{ème}	88	70	89
3 ^{ème}	84	63	86

* Epoxyde: époxyde du cyclohexène;

* Conditions de réaction: 3 mL de cyclohexène, 5,5 mL de TBHP, 0,1g du catalyseur, 25 mL du solvant, 70°C, 500 tr.min⁻¹, 6h.

Nous remarquons que, la conversion du cyclohexène et la sélectivité en époxyde affichent seulement de légères modifications après le deuxième et le troisième cycle. Ces résultats

suggèrent que le catalyseur est stable au cours de la réaction catalytique et donc approprié pour le recyclage.

12. Conclusion

Nous avons testé l'activité catalytique de nos matériaux en oxydation du cyclohexène en phase liquide. Nous avons étudié l'influence de la teneur en métal pour les systèmes de Nickel et de vanadium sur l'activité et la sélectivité des métaux supportés sur une argile intercalée au fer. Les principaux résultats auxquels nous sommes parvenus sont:

- la présence d'une argile intercalée au fer rend la réaction d'oxydation du cyclohexène sélective en cyclohexénoles (86 %), mais avec une faible conversion de cyclohexène (20 %);
- le dépôt du Nickel avec un faible pourcentage n'a pratiquement aucune influence sur la réaction. L'augmentation de la teneur en Nickel accroît l'activité catalytique des catalyseurs x%Ni/Fe-Mont qui est due à la formation des espèces de NiO;
- Pour le système x%V/Fe-Mont, nous observons une bonne conversion du cyclohexène et même pour la sélectivité en époxyde. Ces performances sont dues à la formation des liaisons de types V-O-Al et V-O-Si, qui sont considérées comme des centres actifs pour la réaction d'oxydation ^[10], de plus le vanadium possède les propriétés redox. La teneur en Vanadium a un effet sur la conversion du cyclohexène et la sélectivité en époxyde. Le catalyseur 6%V/Fe-Mont présente une meilleure conversion (87 %) et une meilleure sélectivité en époxyde (67 %);
- Si nous comparons l'activité catalytique des catalyseurs 6%V/Fe-Mont sodée et 6%V/Fe-Mont (acide), nous constatons que la conversion du cyclohexène pour le catalyseur 6%V/Fe-Mont sodée est supérieure que celle de 6%V/Fe-Mont activée par acide et ça peut être expliqué par l'élimination des espèces d'oxyde de fer de type polymérisé, observé par UV-Vis. Tandis que la sélectivité en époxyde, elle est de 100 % pour le catalyseur 6%V/Fe-Mont activée par acide, donc même ce résultat est important au niveau industriel, car on n'aura pas le problème de séparation des produits secondaires.

Par la suite, nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres sur l'activité et la sélectivité du catalyseur qui a donné les meilleurs résultats, dans le but d'optimiser les conditions opératoires de notre réaction. Pour les quels les résultats sont:

- ✓ masse de catalyseur 0,1 g;
- ✓ oxydant TBHP;

- ✓ solvant n-heptane;
- ✓ rapport molaire TBHP/cyclohexène 1,32;
- ✓ température 70 °C.

Finalement on peut conclure que notre catalyseur 6% V/Fe-Mont possède une performance catalytique élevée pour la réaction d'époxydation de cyclohexène.

Nous avons aussi vérifié la stabilité et la régénération des catalyseurs. Cette étude a montré que notre catalyseur est stable, utilisable plusieurs fois.

L'énergie d'activation de la réaction catalysée par 6% V/Fe-Mont est calculée par la relation d'Arrhenius, qui montre une faible valeur en comparaison avec la littérature, ce qui montre que notre système active facilement notre réaction.

13. Références bibliographique

- [1] R.G. Siemel, R. Rieth and K. T. Roubotton, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Weinheim **2003**, 12, 269.
- [2] S. Bouguerra Neji, M. Trabelsi and M. H. Frikha, *Journal de la Société Chimique de Tunisie* **2009**, 11, 191-203.
- [3] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukhou-Braham, J. Mayoral, R. Bachir and J. M. Fraile, *RSC Advances* **2015**, 5, 6853-6863.
- [4] R. L. Brutchey, B. V. Mork, D. J. Sirbully, P. Yang and T. D. Tilley, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2005**, 238, 1-12.
- [5] C. Yuan, Y. Zhang and J. Chen, *Chin. J. Catal* **2011**, 32, 1166-1172.
- [6] D. Prieto-Centurion, A. M. Boston and J. M. Notestein, *Journal of Catalysis* **2012**, 296, 77-85.
- [7] E. A. Cloutis, K. A. McCormack, J. F. Bell III, A. R. Hendrix, D. T. Bailey, M. A. Craig, S. A. Mertzman, M. S. Robinson and M. A. Riner, *Icarus* **2008**, 197, 321-347.
- [8] M. D. Romero, J. A. Calles, M. A. Ocaña and J. M. Gómez, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 111, 243-253.
- [9] A. S. Reddy, C.-Y. Chen, C.-C. Chen, S.-H. Chien, C.-J. Lin, K.-H. Lin, C.-L. Chen and S.-C. Chang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, 318, 60-67.
- [10] X. Gao and J. Xu, *Applied Clay Science* **2006**, 33, 1-6.

- [11] S. El-Korso, I. Rekkab, A. Choukchou-Braham, S. Bedrane, L. Pirault-Roy and C. Kappenstein, *Bulletin of Materials Science* **2012**, *35*, 1187-1194.
- [12] a) A. Kumar and D. Srinivas, *Catalysis Today* **2012**, *198*, 59-68; b) M. Reichinger, W. Schmidt, M. W. E. v. d. Berg, A. Aerts, J. A. Martens, C. E. A. Kirschhock, H. Gies and W. Grünert, *Journal of Catalysis* **2010**, *269*, 367-375; c) H. Vrubel, K. J. Ciuffi, G. P. Ricci, F. S. Nunes and S. Nakagaki, *Applied Catalysis A: General* **2009**, *368*, 139-145; d) J. Jiang, K. Ma, Y. Zheng, S. Cai, R. Li and J. Ma, *Applied Clay Science* **2009**, *45*, 117-122.
- [13] Y. L. Herrenschmidt and G. Jean-Paul, *Techniques de l'ingénieur Constantes chimiques* **1988**, base documentaire : TIB337DUO.
- [14] a) C. Anand, P. Srinivasu, G. P. Mane, S. N. Talapaneni, D. S. Dhawale, M. A. Wahab, S. V. Priya, S. Varghese, Y. Sugi and A. Vinu, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *160*, 159-166; b) A. S. Reddy, C.-Y. Chen, C.-C. Chen, S.-H. Chien, C.-J. Lin, K.-H. Lin, C.-L. Chen and S.-C. Chang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2010**, *318*, 60-67.
- [15] F. Farzaneh, E. Zamanifar and C. D. Williams, *J. Mol. Catal. A: Chem* **2004**, *218*, 203-209.
- [16] a) H. Kanai, Y. Ikeda and S. Imamura, *Appl. Catal. A: Gen* **2003**, *247*, 185-191; b) E. Mikolajska, V. Calvino-Casilda and M. A. Bañares, *Appl. Catal. A: Gen* **2012**, *421-422*, 164-171.
- [17] D. P. Das and K. M. Parida, *Catal. Lett* **2009**, *128*, 111-118.
- [18] C. Anand, P. Srinivasu, G. P. Mane, S. N. Talapaneni, D. S. Dhawale, M. A. Wahab, S. V. Priya, S. Varghese, Y. Sugi and A. Vinu, *Micro. Meso. Mat* **2012**, *160*, 159-166.
- [19] L. Kumaresan, A. Prabhu, M. Palanichamy and V. Murugesan, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2010**, *41*, 670-675.
- [20] A. R. Oki, Q. Xu, B. Shpeizer, A. Clearfield, X. Qiu, S. Kirumakki and S. Tichy, *Catalysis Communications* **2007**, *8*, 950-956.
- [21] F. Figueras, *Catalysis Reviews* **1988**, *30*, 457-499.
- [22] a) S. Huh, Y. Cho, M.-J. Jun, D. Whang and K. Kim, *Polyhedron* **1994**, *13*, 1887-1894; b) K. Gupta and A. Sutar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *280*, 173-185.
- [23] M. Abrantes, A. Valente, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, J. Rocha and C. C. Romão, *Journal of Catalysis* **2002**, *209*, 237-244.

- [24] B. M. Reddy, I. Ganesh and B. Chowdhury, *Catalysis Today* **1999**, 49, 115-121.
- [25] S. Mahajani, M. Sharma and T. Sridhar, *Chemical Engineering Science* **1999**, 54, 3967-3976.
- [26] H. Neuburg, M. Phillips and W. Graydon, *Journal of Catalysis* **1975**, 38, 33-46.
- [27] M. Khan and R. Shukla, *Journal of Molecular Catalysis* **1990**, 58, 405-413.
- [28] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham and R. Bachir, *RSC Advances* **2015**, 5, 29167-29178.
- [29] K. Takehira, T. Hayakawa and T. Ishikawa, *Journal of Catalysis* **1980**, 66, 267-280.

Discussion

& Conclusion générale

Notre travail est consacré à la préparation des matériaux à base d'argile intercalée par le fer. L'intercalation a été faite sur deux types d'argiles: saturée en sodium et traité avec l'acide chlorhydrique, afin de voir l'influence de la nature du traitement d'argile sur nos matériaux.

L'analyse par absorption atomique, montre que les pourcentages de fer introduit dans les deux types d'argiles sont proches, 44,94 % et 46,77 % avec la montmorillonite sodée et activée par acide respectivement. Les matériaux $x\%Ni/Fe\text{-Mont}$ ($x = 3$ et 6 %), et $x\%V/Fe\text{-Mont}$ ($x = 3$, 6 et 9 %), ont été préparés par imprégnations. Ces métaux présentent plusieurs degrés d'oxydation, pour cette raison nous avons calciné nos matériaux après préparation afin d'obtenir le V_2O_5 pour le vanadium et le NiO pour le Nickel.

Pour le système Fe-Mont, nous avons constaté par UV-Vis que l'oxyde de fer existe sous plusieurs formes: forme isolée, petits clusters et polymérisés.

Les diffractogrammes de DRX, montrent une diminution remarquable de l'intensité du premier pic qui correspond au plan (001), ce pic, n'est pas attribué à une simple intercalation, mais il correspond à une structure poreuse désordonnée. Le matériau Fe-Mont présente une surface BET de $172 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, nettement supérieure à celle de l'argile initiale purifiée (Mont-Na) qui est égale à $88 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, indiquant, par là, la réalité de l'insertion du fer. Une isotherme de type IV, avec la présence d'une boucle d'hystérésis H3 est remarquée. Cette boucle est observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats ; elle peut être attribuée à une condensation capillaire, s'effectuant dans une texture non rigide.

L'analyse FT-IR in situ en utilisant la pyridine comme molécule sonde, montre la présence des sites acides de Lewis et de Brønsted.

Pour le système $x\%Ni/Fe\text{-Mont}$, nous avons remarqué la formation d'oxyde de Nickel (NiO) uniquement, avec le matériau $9\%Ni/Fe\text{-Mont}$. L'augmentation de la teneur en Nickel augmente l'acidité de Lewis et diminue l'acidité de Brønsted. Par contre avec le système $x\%V/Fe\text{-Mont}$, nous avons observé la formation d'oxyde de vanadium (V_2O_5) avec tous les échantillons, et l'augmentation de la teneur en Vanadium diminue l'acidité de Lewis et celle de Brønsted.

L'analyse FT-IR, montre la formation des liaisons de types V-O-Al et V-O-Si, ces liaisons sont considérées comme des centres actifs pour la réaction d'oxydation.

Les isothermes de différents matériaux pour les deux systèmes sont de type IV, et tous les échantillons possèdent un bon développement de porosité. Le meilleur volume poreux est

trouvé avec le matériau, 6% V/Fe-Mont.

Pour le système Fe-Mont (acide), nous avons constaté par UV-Vis l'élimination des espèces d'oxydes de fer de types polymérisés.

L'analyse FT-IR, montre que l'effet de l'activation par acide de la montmorillonite utilisée, peut être observé par l'élimination des bandes de vibration de Al-Al-OH, Al-Fe-OH et Al-Mg-OH, par rapport à l'échantillon Fe-Mont. Nous remarquons aussi l'apparition d'une bande qui caractérise les liaisons Al-O et Si-O, et une autre bande, qui correspond au silica (OCT) paracrystalline, qui confirme la déformation de la structure octaédrique.

L'analyse FT-IR in situ en utilisant la pyridine comme molécule sonde, montre que les sites acides mesurés possèdent de meilleurs résultats, en comparaison avec l'échantillon préparé à partir d'une montmorillonite sodée, nous constatons une augmentation légère dans les sites de Lewis, et une augmentation élevée dans les sites de Bronsted.

Les diffractogrammes de DRX ont montré une intercalation par des espèces de différentes dimensions, tel que l'examen des raies obtenues montre un élargissement interfoliaire jusqu'à 22,54 Å.

L'isotherme obtenue, est de type IV, avec la présence d'une boucle d'hystérésis de type H2. Cette boucle est observée dans le cas où les adsorbants ayants des mésopores en intercommunication. Si nous comparons les résultats trouvés des paramètres structuraux de la structure de pore avec celle de Fe-Mont, nous observons, une diminution dans les surfaces BET et externe, aussi une diminution dans le volume poreux. Par contre, nous avons une augmentation dans le diamètre du pore jusqu'à 11,2 nm, peut être pour cette raison nous avons obtenu un élargissement interfoliaire jusqu'à 22,54 Å.

Pour le système 6% V/ Fe-Mont (acide), nous avons confirmé par UV-Vis et IR l'insertion du vanadium. L'analyse par FT-IR in situ en utilisant la pyridine comme molécule de sonde, indique une diminution dans les deux sites d'acidités (Lewis et Bronsted).

La réactivité de ces catalyseurs a été testée dans la réaction d'époxydation du cyclohexène avec le TBHP comme oxydant en présence de l'heptane comme solvant à la température de reflux de 70 °C. Nous avons étudié l'influence de la teneur en Nickel et en Vanadium sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs. Les résultats ont montré que le test à blanc et en présence de la montmorillonite, aucun produit n'est obtenu.

La réaction d'époxydation a été réalisée en présence de la montmorillonite intercalée par le fer, nous remarquons une faible conversion du cyclohexène et la réaction est sélective vers le cyclohexénol. La déposition de Nickel sur notre matériau avec un faible pourcentage, presque n'a aucune influence. Par contre si nous augmentons la teneur en Nickel, nous observons une augmentation dans la conversion de cyclohexène et la réaction est sélective vers l'époxyde. Ça sa peut être expliqué par l'apparition des espèces NiO, qui sont détectées par UV-Vis.

Les résultats de la réaction d'époxydation du cyclohexène par TBHP en présence des catalyseurs à base de vanadium, ont montré que V_2O_5 accroît l'activité catalytique des catalyseurs et rend la réaction d'oxydation du cyclohexène sélective en époxyde. Nous rappelons que l'analyse par FT-IR a montré que ces catalyseurs présentent deux liaisons de types V-O-Al et V-O-Si, qui sont considérées comme des centres actifs pour la réaction d'oxydation, en plus le vanadium possède les propriétés redox.

Le 6%V/Fe-Mont présent une meilleure activité pour tous les matériaux préparés, et une meilleure sélectivité en époxyde pour le système x%V/Fe-Mont.

Si nous comparons l'activité catalytique des catalyseurs 6%V/Fe-Mont sodée et 6%V/Fe-Mont (acide), nous constatons que la conversion de cyclohexène pour le catalyseur à base d'argile sodée est supérieures que celle d'activée par acide et ça peut être expliquer par l'élimination des espèces d'oxyde de fer de type polymérisées, observé par UV-Vis. Tandis que la sélectivité en époxyde, elle est de 100 % pour le catalyseur 6%V/Fe-Mont activée par acide, ce résultat est important aux niveaux des industries, car on n'aura pas le problème de séparation des produits secondaires.

Par la suite, nous avons étudié l'effet de plusieurs paramètres sur l'activité et la sélectivité du catalyseur qui a donné une meilleure activité, dans le but d'optimiser les conditions opératoire de notre réaction. L'époxydation du cyclohexène en présence de 6%V/Fe-Mont a été suivie avec différentes masses de catalyseurs (25, 50, 100, 150 et 200 mg). Ainsi nous avons varié le rapport oxydant/cyclohexène (1; 1,32 et 2) et la température (50 °C, 60 °C et 70 °C). Les meilleurs résultats ont été trouvés pour, une masse de 100 mg, rapport de 1,32 et température de 70 °C, avec une conversion et sélectivité en époxyde de 87 % et 67 % respectivement. Nous avons étudié aussi l'influence de l'oxydant et du solvant, pour cela nous avons choisi trois solvants (acide acétique, heptane, et acétonitrile) et trois oxydant (O_2 , H_2O_2 et TBHP). L'activité catalytique en présence de l'échantillon 6%V/Fe-Mont varie selon le milieu réactionnel; en effet la conversion varie dans l'ordre suivant:

TBHP > O₂ > H₂O₂.

Heptane > acétonitrile > acide acétique.

On peut dire que la conversion est plus active en présence de solvants moins polaires, tel que la polarité des trois solvants correspond à l'ordre suivant:

Acide acétique > acétonitrile > heptane.

Finalement on peut conclure que notre catalyseur 6% V/Fe-Mont possède une performance catalytique élevée pour la réaction d'époxydation de cyclohexène.

Nous avons aussi vérifié la stabilité et la régénération des catalyseurs. Cette étude a montré que notre catalyseur est stable, utilisable plusieurs fois.

L'énergie d'activation de la réaction catalysée par 6% V/Fe-Mont est calculée par la relation d'Arrhenius, qui montre une faible valeur en comparaison avec la littérature.

Résumé

Notre travail porte sur la préparation de deux types d'argiles (saturée en sodium et activée par acide) intercalées au fer, synthétisée par insertion dans le domaine interfoliaire des espèces cationiques obtenues par hydrolyse de $FeCl_3$ avec $NaOH$. Ces argiles pontées ont été ensuite prises comme support pour l'imprégnation du vanadium ainsi que le Nickel sous forme des oxydes. L'analyse texturale montre que l'intercalation de fer améliore la surface spécifique. Après imprégnation par le vanadium et le Nickel, la surface spécifique est diminuée. Cette diminution peut être expliquée par le blocage des pores par les espèces de métal. L'analyse par DRX montre une structure délaminiée avec l'argile sodée et une intercalation hétérogène avec l'argile traitée par acide. L'analyse FT-IR in situ en utilisant la pyridine comme molécule sonde, montre la présence des sites acides de Lewis et de Brønsted.

La performance des différents matériaux dans l'époxydation du cyclohexène en phase liquide par l'hydroperoxyde de tertiobutyl a été étudiée.

Les résultats de la réaction en présence des catalyseurs à base de Nickel et de vanadium, ont montré que l'oxyde de métal accroît l'activité catalytique des catalyseurs et rend la réaction d'oxydation du cyclohexène sélective en époxyde.

Le 6% V/Fe-Mont présente une meilleure activité pour tous les matériaux préparés, et une meilleure sélectivité en époxyde pour le système X% V/Fe-Mont.

Si nous comparons l'activité catalytique des catalyseurs 6% V/Fe-Mont sodée et 6% V/Fe-Mont (acide), nous constatons une meilleure conversion (87 %) et une meilleure sélectivité en époxyde (100 %) respectivement.

Mots clés : fer, argile pontée, Nickel, vanadium, époxydation du cyclohexène, hydroperoxyde de tertiobutyl.

Summary

Our work focuses on the preparation of two types of clay (saturated with sodium and activated by acid) interspersed with iron, synthesized by insertion into the interlayer field of cationic species obtained by hydrolysis of $FeCl_3$ with $NaOH$. These pillared clays were then taken as a carrier to impregnate the vanadium and nickel in the form of oxides. The textural analysis shows that intercalation of the iron improves the specific surface area. After impregnation with vanadium and nickel, the specific surface is decreased. This decrease can be explained by the blocking of the pores by the metal species. The XRD shows a delaminated structure with clay soda and heterogeneous intercalation with the acid treated clay. In situ FT-IR analysis using pyridine as probe molecule shows the presence of Lewis acid sites and Bronsted.

The performance of different materials in the epoxidation of cyclohexene in the liquid phase with the tertiary butyl hydroperoxide has been studied.

The results of the reaction in the presence of catalysts based deNickel and vanadium, have shown that the metal oxide increases the catalytic activity of catalysts and makes the oxidation of cyclohexene selective to epoxide.

The 6% V/Fe-Mont present a better activity for all materials prepared and better epoxide selectivity for X% V/Fe-Mont system.

If we compare the catalytic activity of the catalysts 6% V/Fe-Mont soda and 6% V/Fe-Mont (acidic), we see better conversion (87 %) and selectivity of epoxide (100 %), respectively.

Keywords: iron, pillared clay, nickel, vanadium, epoxidation of cyclohexene, hydroperoxide of tertiobutyl.

ملخص

يركز عملنا على إعداد نوعين من الطين (مشبعة الصوديوم و تفعيلها من خلال الحامض) تتخللها الحديد وتصنيعه من قبل الإدراج في حقل البينية الأنواع الموجبة التي حصلت عليها التحلل من $FeCl_3$ مع هيدروكسيد الصوديوم. ثم اقتيد هذه الركائز الطين باعتبارها الناقل لتلقيح الفاناديوم والنيكل في شكل أكاسيد. ويظهر تحليل التكوينية التي إقحام الحديد يحسن مساحة محددة. بعد التشريب مع الفاناديوم والنيكل، وانخفض سطح معين. هذا الانخفاض يمكن تفسيره من خلال حجب المسام من أنواع المعادن. وXRD يظهر هيكل (delaminated) مع الطين والصودا إقحام مع حمض التعامل مع الطين. في الموقع تحليل IR-FT باستخدام البيريدين كما جزيء التحقيق، وتبين وجود مواقع حمض لويس وبرونستيد. وقد تمت دراسة أداء مواد مختلفة في إيوكسدة الهكسين الحلقي في الطور السائل مع بوتيل هيدرو العالي.

وقد أظهرت نتائج رد الفعل في وجود محفزات أساس النيكل والفاناديوم، أن أكسيد المعادن يزيد من النشاط التحفيزي من المحفزات ويجعل الأكسدة رد فعل انتقائي من الهكسين الحلقي إيبوكسيد.

6% V / الحديد مونت يقدم نشاطا أفضل لجميع المواد أعدت وأفضل إيبوكسيد الانتقائية نظام X% V / الحديد مونت.

إذا قارنا النشاط المحفز 6% V / الحديد مونت الصودا و 6% V / الحديد مونت (الحمضية)، ونحن نرى تحويل أفضل (87%) والانتقائية (100%) على التوالي.

كلمات البحث: الحديد والطين الأعمدة، والنيكل، والفاناديوم، إيوكسدة الهكسين الحلقي هيدرو، ثالثي.

Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences

Synthesis and Catalytic Activity of Vanadia-Doped Iron-Pillared Clays for Cyclohexene Epoxidation.

S Brahimi, S Boudjema, I Rekkab, A Choukchou-Braham*, and R Bachir.

Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique, Faculté des sciences, University of Tlemcen 1300, Algeria

ABSTRACT

We prepared the catalysts based on montmorillonite which was obtained from purified Algerian clay (Maghnia, Tlemcen). The montmorillonite was pillared by iron and doped with vanadia at different ratios V/Fe-Mont. The materials prepared were characterized by UV-visible and nitrogen adsorption-desorption at 77 K. The surface acidities of the samples and their structures were also investigated with the gas phase adsorption data of pyridine, using the FT-IR spectroscopic technique. The FT-IR spectra of the samples reflected mainly the structure of Bentonite. The nitrogen adsorption-desorption isotherms of the samples were type IV shaped and showed in general mesoporous structures with pore openings of 4 nm. An infrared study of pyridine adsorption on the samples showed both Lewis and Brønsted sites on their surfaces. Vanadia-doped iron-pillared clay was tested in cyclohexene epoxidation. These materials are good catalysts for liquid phase epoxidation of cyclohexene, when using TBHP as oxidant. The effects of various factors on catalyst reactivity were also studied. The performance and selectivity of the catalysts were enhanced in aprotic/apolar solvents (heptane) when compared to protic/apolar (acetic acid) or aprotic/polar (acetonitrile) solvents. Catalytic activity values of the materials were also calculated.

Keywords: Iron -pillared clay, Vanadia, Intercalation, Epoxidation.

**Corresponding author*

INTRODUCTION

Various reports in recent years have attracted attention for a new class of microporous and mesoporous solids by intercalating clay, with monocations [1], such as montmorillonite, whose porosity and acidity may be adapted after special treatments [2]. Many researchers have thus expressed interest in clays, which have been modified through pillaring, and their wide range of potential applications in catalytic process [3-11]. Introducing inorganic pillars, in addition to improving clay mineral strength and its stability, increases the microporosity and provides a greater surface area on the solid, thereby facilitating reagents' access to potentially active sites for the catalysis of some reactions [12]. Iron oligomers are some of the most widely used pillaring agents, because iron-pillared clays are cheaper to prepare and would not only have acidic properties but also contain pillars that in themselves would be catalytically active and have redox and magnetic properties [13].

(Cyclo)alkene epoxidation is a key transformation in organic synthesis, both on an academic and industrial scale, for the production of various chemicals. Epoxides form an important group of compounds, obtained by catalytic oxidation, and are strategic intermediates in the chemical industry. They can be converted into alcohols, polyethers and aldehydes, compounds that show widespread applications in the chemical, agrochemical and pharmaceutical industries [14, 15]. Many catalytic systems, based on transition metals, such as Fe and V [16], have been realized using several oxidants, such as oxygen, hydrogen peroxide, and tert-butylhydroperoxide, among others; they were found to be very effective and selective for the epoxidation of a wide range of (cyclo)alkenes, using hydroperoxides as oxidants [17-19].

Among these transition metals, vanadium has a special importance in oxidation chemistry due to its wide range of oxidation states (+2 to +5) in an aqueous solution, and is a well-studied catalyst in selective oxidation [20, 21]. The catalytic activity depends on the physicochemical properties of vanadium active sites [22, 23]. Cyclohexene epoxidation has been widely investigated using several metal catalysts under homogeneous and heterogeneous conditions [24-28].

It has been shown [29] that epoxidation of cyclohexene, using aqueous hydrogen peroxide (30 %, v/v) over iron–cerium oxide, leads to a higher cyclohexene conversion (~ 99 mol %); epoxide selectivity rates (98 %) were observed when 5%Fe/CeO₂ was employed as the catalyst. In addition, it is well-known that vanadium is an efficient catalyst in various organic reactions [30]. Recently many works have investigated its catalytic activity either as homogeneous oxovanadium complexes or as supported catalysts in epoxidation reactions [31-33]. Several mechanisms have been proposed for the oxidation reactions. On the one hand, the Mars and van Krevelen mechanism, proposed by Corma et al., states that the oxidation reactions are managed by a number of Lewis acid, Lewis basic and redox centers [34]. On the other hand, Busch et al. suggest another mechanism involving Lewis acids for the epoxidation of olefins [35].

The activation energy is the minimum amount of energy required to initiate a reaction. It is one of the important indicators for appraising a reaction. The chemical reaction rate is closely related to the value of the activation energy. The lower the activation energy, the faster the reaction rate is. The activation energy of the catalyst used is calculated and compared with the reported values of similar reactions [36-42].

In this work, we studied the catalytic performance of vanadia supported on iron-pillared clay prepared from a natural Algerian Bentonite, in cyclohexene epoxidation. The main products of the reaction were the epoxide, one, enone, ol, enol, diol. The effects of various reaction parameters such as the catalyst weight, the reaction temperature and the solvent effects were investigated. The catalytic materials were characterized by Diffuse-reflectance UV-vis spectroscopy, surface acidity followed by FT-IR spectroscopy and nitrogen adsorption-desorption isotherms, in order to correlate their physico-chemical features to the catalytic performances.

EXPERIMENTAL

Materials

The starting clay used was a Bentonite from Maghnia; it is a natural clay mineral with a (0 0 1) spacing of 10 Å. It belongs to the montmorillonite family. The clays are aluminosilicates of 2/1 type with the theoretical

formula $M_xSi_4O_{10}(Al_{2-x}R_x)(OH)_2 \cdot nH_2O$, with M and R corresponding, respectively, to monovalent and divalent cations. The number of water molecules (n) and the extent of substitution (x) can vary from one compound to the other; cation M can also correspond in some cases to divalent or trivalent cations. Before intercalation, the bentonite was purified. So, 10 g of natural clay were ground, sieved to 100 μm and dried at 80 °C. They were dispersed into 1 L of distilled water for 2 h and allowed to settle for 16 h. The first 450 mL of the suspension were separated from the bottom and dried at 80 °C. They were then dispersed 3 times into 1 L of NaCl (1.5 M) for 4 h and washed with distilled water.

Intercalation procedure

A 0.6 wt.% colloidal suspension of clay was first prepared by dispersing the purified Bentonite into water under stirring. In parallel, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ was added to NaOH. The solution was characterized by a Fe/OH molar ratio equal to 2.

In order to avoid precipitation of Fe species, the pH was kept constant at 1.7. The resulting solution was aged for 4 h and stirred at room temperature. It was observed that ageing times ≤ 12 h did not have any practical influence on the physical properties of the pillared materials. The pillaring solution was then slowly added to the suspension of Bentonite in deionized water. The relative volume of the two solutions was chosen to have a final iron to clay ratio equal to 30 mmol g^{-1} . The mixture was stirred and allowed to react. Finally, the solid was washed by vacuum filtration with deionized water until no chloride remained (test $AgNO_3$). The aim of this operation was to remove excess chloride ions which could prevent the diffusion of polyoxocations within the interlayer space [43]. The solid was air dried and the resulting product was calcined at 500 °C for 5 h [44]. The final product is referred to as Fe-Mont herein.

Vanadia impregnation

Vanadia-loaded Fe-Mont, containing 3, 6 and 9 wt.% vanadia, were prepared through the wet impregnation of the Fe-Mont support, using the 0.1 molar aqueous solution of NH_4VO_3 (99 %, Aldrich). For exchange with vanadium, 50 mL of ammonium metavanadate were dissolved into 50 mL of oxalic acid. Finally, all the samples were dried at 80 °C for 24 h and calcined at 550 °C for 5 h. The samples were labeled as Xwt.%V/Fe-Mont, where X refers to the vanadia loading.

Characterization methods

Diffuse-reflectance UV-visible spectra (200-800 nm) of these samples were collected upon a Perkin-Elmer Lambda 800 UV/vis spectrophotometer equipped with a diffuse reflectance accessory to collect the diffuse reflected light only. The baseline was recorded using $BaSO_4$ as a reference material.

The specific surface area, pore and micropore volumes of the samples were determined from the N_2 adsorption isotherms at 77 K using a Quantachrome Nova 1000^e instrument. The pore size distribution was calculated by the BJH method from the desorption branch. The surface area and micropore volume were calculated using the t-plot-De Boer method. Prior to physisorption measurements, the samples were outgassed at 250 °C for 3 h, under vacuum.

The FT-IR spectra of the solid samples were recorded using an Agilent Technologies Cary 60 series FT-IR spectrometer, with ATR accessories, and a measuring range of 400–4000 cm^{-1} .

FT-IR measurement of the pyridine adsorbed was carried out on a NEXUS- Nicolet spectrometer at a 4 cm^{-1} resolution and a 400–4000 cm^{-1} scanning range. The spectrometer was equipped with an MCT detector cooled by liquid nitrogen. Approximately 18-20 mg of the catalyst sample were pressed into a self-supported wafer of approximately 2 cm in diameter, followed by evacuation at 623 K for 4 h, after being cooled down to 293 K. A known amount of pyridine was then introduced into the wafer at room temperature and degassed at 423 K for 15 min, to remove the physisorbed fraction. Finally the pyridine adsorption was followed by evacuation for 15 min at 323, 373, 423 and 473 K. The IR spectrum thus obtained was used to calculate the amount of acid sites on the sample by measuring the areas of pyridine adsorption peaks.

Catalytic experiments

The catalytic epoxidation of cyclohexene with tertbutylhydroperoxyde TBHP (Aldrich 70 wt. % in H₂O) as an oxidant was carried out in a two-neck glass round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer and a reflux condenser, or in an autoclave at atmospheric pressure. First, TBHP was stirred with n-heptane as solvent, in order to perform a transfer from water phase to organic phase. Typically, 25 mL of n-heptane and 38.45 mmol (5.5 mL) of oxidant (TBHP) were mixed in a closed Erlenmeyer flask and magnetically stirred for 24 h. The organic phase was then separated from the aqueous phase. To control the phase transfer, the concentration of the remaining TBHP in the aqueous phase was regularly determined by iodometric titration.

Less than 10 % of the initial TBHP remained in the aqueous phase, then 29 mmol (3 mL) of cyclohexene was added to the TBHP-heptane mixture which was afterwards heated to 70 °C, under vigorous stirring. At time zero, a quantity of 100 mg of the catalyst was added to the previous mixture. The reaction products were examined by gas chromatography (GC), using a SCHIMADZU GC 14-B equipped with the capillary column "Agile HP-FFAP" and a flame ionization detector (FID). Before GC analysis, the remaining TBHP was decomposed by introducing an excess of triphenylphosphine (Aldrich). On the other hand, in order to control the remaining TBHP, an iodometric titration was performed at the end of the reaction (after 6 h) by analyzing the organic phase.

$$\text{Conversion (\%)} = 100 \times \frac{[C_6H_{10}]_0 - [C_6H_{10}]_t}{[C_6H_{10}]_0}$$

$$\text{Selectivity (\%)} = 100 \times \frac{\text{moles of individual product}}{\text{moles of total products}}$$

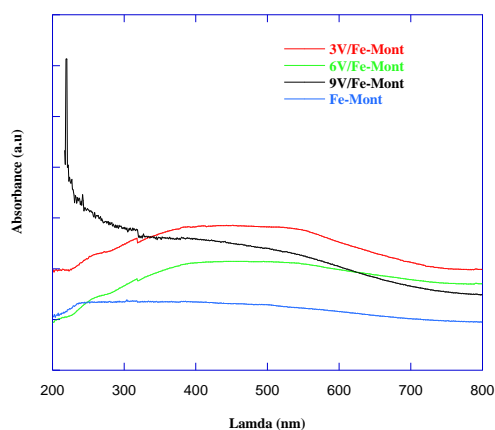
RESULTS AND DISCUSSION

Characterization

UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis-DRS)

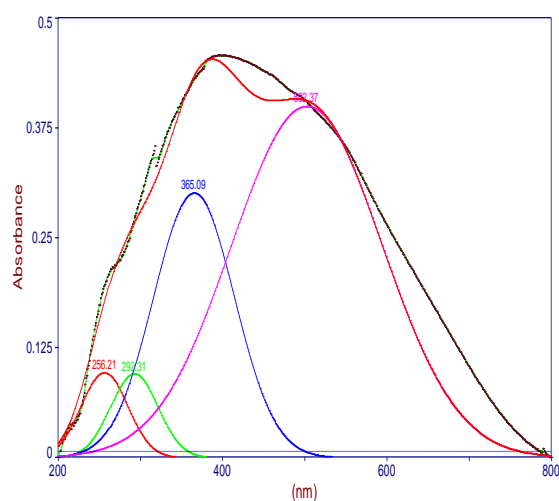
UV-vis-diffuse reflectance spectroscopy (UV-vis-DRS) is a technique suitable for studying the coordination environment of metal ions in constrained environments, such as in zeolites and clay materials [45, 46]. Fig. 1 and Fig. 2 illustrate the UV-vis-DRS spectra of the samples. Na-Mont displays a characteristic broad band centered at about 250 nm, which is assigned to the (Fe³⁺←O²⁻, OH⁻, or OH₂) charge transfer band for the structural iron present in the octahedral layer of the clay mineral [1, 47].

Figure 1: UV-vis-DRS spectra of iron pillared systems



In Fe-Mont, compared to bentonite, a slight increase in the intensity of the shoulders is observed at 500 nm; this is due to the intervalence Fe–O–Fe charge transfer in the chain-type iron-alumina pillars of the clay. In the case of V/Fe-Mont, the spectrum is dominated by two charge-transfer (CT) bands of V^{5+} : one below 300 nm and the other around 350–400 nm. It has been reported that, for oxoanions of V^{5+} ($3d^0$), a very strong absorption due to the CT transition between oxygen ligands and the central V atoms is generally observed in the UV–vis region [48, 49]. The values of these electronic CT energies are strongly influenced by the local structure of the V sites and the size of the V domains investigated. In general, isolated tetrahedral monomeric species give rise to CT transitions in a higher-energy (lower wavelength) range than polymeric species. Accordingly, the band observed below 300 nm can be assigned to the low-energy ligand-to-metal charge-transfer (LMCT) transitions (O^{2-} to V^{5+}) associated with the isolated tetrahedral monomeric species, and the band around 350–400 nm to the polymeric vanadia chains [50, 51]. These polymeric species are formed by isolated tetrahedral vanadium species with the formation of V–O–V bridges.

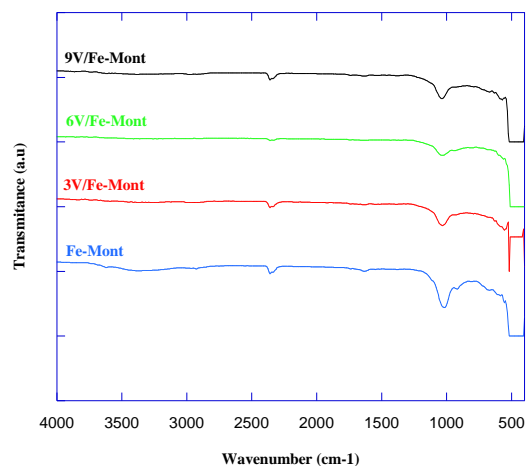
Figure 2: Deconvolution of 6V/Fe-Mont



FTIR analysis

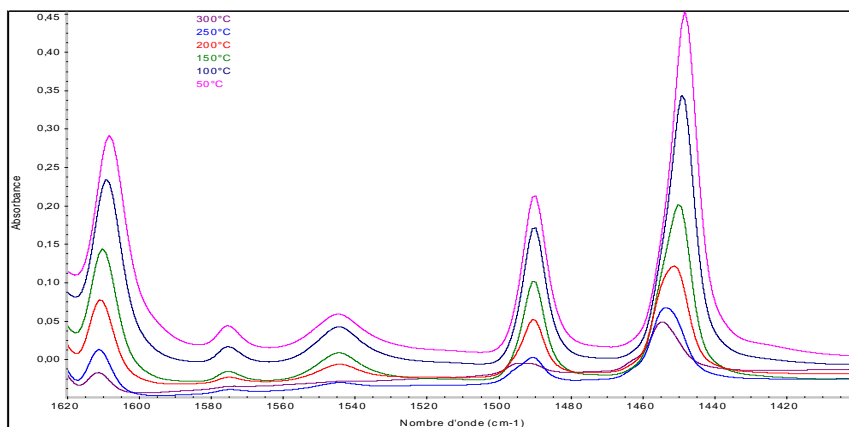
FTIR spectroscopy provides complementary evidence for the formation of pillared clay; the FTIR spectra of the samples are illustrated in Fig. 3. The FTIR spectrum of Fe-Mont shows bands at 3630 and 3440 cm^{-1} in the –OH stretching region; these two bands are assigned to the –OH stretching vibration of the structural hydroxyl groups in the clay and the water molecules present in the interlayer, respectively [51-54].

Figure 3: FTIR of materials



The band around 1600 cm^{-1} is assigned to the bending vibrations of water, and that at around 1060 cm^{-1} corresponds to the asymmetric stretching vibrations of SiO_2 in the tetrahedral structure [55]. The band at 795 cm^{-1} , together with those at 520 and 470 cm^{-1} , can be ascribed to the Si–O bending vibrations in all the samples. After doping the Fe-Mont with vanadia, the FTIR peak positions remained almost the same. However, at a higher vanadia loading of 9 wt%, a new band is observed at around 820 cm^{-1} , which is assigned to the V–O stretching vibrations arising from the formation of crystalline vanadia species [51, 56, 57].

Figure 4: Infrared spectra of pyridine adsorbed on 6wt. %V/Fe-Mont at different temperatures during thermal treatment



Surface Acidity

The IR-spectroscopy of pyridine adsorption was performed on the surface of all catalysts. The bands of Brønsted acid sites (1538 cm^{-1}) and Lewis acid sites (1448 cm^{-1}) are characteristic of pyridine adsorption on the catalyst surface [58]. Acid sites measured by the spectrophotometric method (Table 1) show that Lewis acidity was highest for the Fe-Mont sample, due to the formation of oxide pillars [59]. However, after doping the Fe-Mont with vanadia, a decrease in Lewis acidity was noted. This decrease is due to the covering of these sites by the increasing amount of V in the catalyst. So the total acidity was found to decrease at higher loadings [60]. This is explained by the stacking of the vanadyl species at the surface of the catalysts; this results in a decrease in the number of adsorption sites exposed.

Table 1: Lewis and Brønsted acid sites estimated by ft-ir spectroscopy

Samples	Number of Lewis acid sites ($\mu\text{ mole g}^{-1}$)	Number of Brønsted acid sites ($\mu\text{ mole g}^{-1}$)
Fe-Mont	404	26
3V/Fe-Mont	302	57
6V/Fe-Mont	165	18
9V/Fe-Mont	141	19

Surface area and pore volume measurements

Surface areas of pillared clays are typically obtained by applying the BET equation to the N_2 adsorption isotherms. Hence, in the present study, the BET surface areas of various systems obtained directly are tabulated. The surface areas of iron-pillared systems are given in table 2. It is noted that the surface area decreases with vanadia doped Fe-Mont because vanadia block the pores of Fe-Mont. The pore volume increases, but at a higher vanadia loading of 9 wt %, a pore volume decrease is observed. The complete adsorption–desorption isotherms of both samples are presented in Fig. 5. All the curves are nearly similar and can be included in type IV in the BDDT classification [61]. The hysteresis loops at low pressure (Fig. 5) indicate

the presence of mesopores [62]. Assuming the pores to be cylindrical, their average radius may be calculated using the formula $r = 2 V_p / S_p$, where r is the average pore radius, V_p is the pore volume, and S_p is the specific internal surface area of the pores. The average pore radii calculated by this method are tabulated in Table 2. It is interesting to note that the pore size distribution calculated by the BJH equation [63] (Fig.6 and 7) shows the presence of mesopores.

Table 2: Textural properties of vanadia doped iron-pillared clay-based materials

Sample	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)	\varnothing Pore (nm)
Fe (s)	172	0.21	4.9
3VFe(s)	164	0.24	5.8
6VFe(s)	150	0.25	6.6
9VFe(s)	83	0.17	8.2

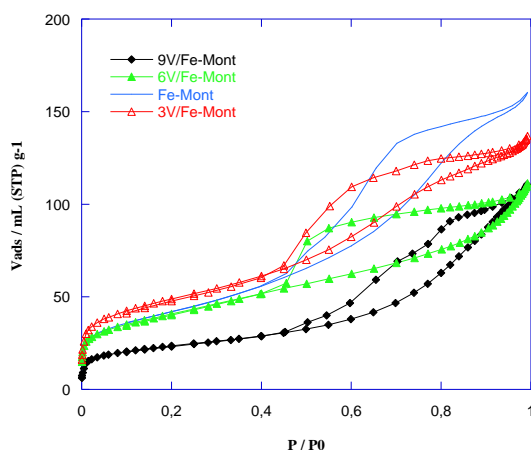


Figure 5: Nitrogen adsorption-desorption isotherms

Figure 6: α -plot of 6V/Fe-Mont.

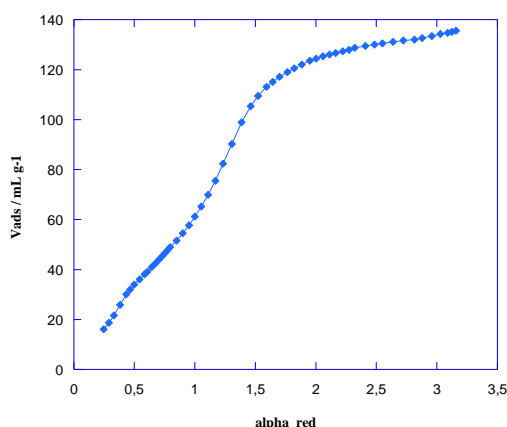
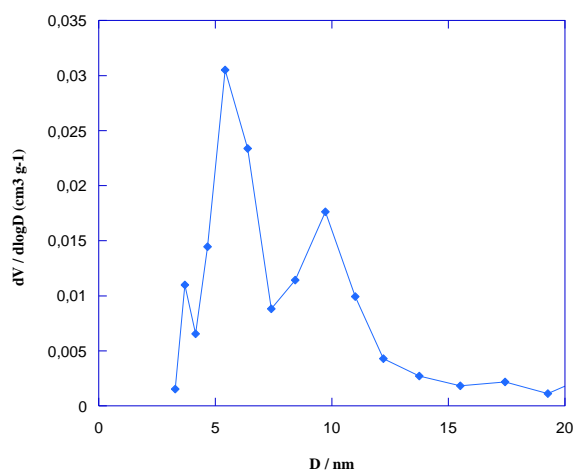


Figure 7: pore size distribution of 6V/Fe-Mont.



Catalytic test

Optimization of reaction conditions

Reaction conditions were optimized over the clay supported vanadium catalyst. Table 3 shows the plots of vanadium metal wt. % in clay against the conversion and the selectivity to epoxide in the epoxidation of cyclohexene. The cyclohexene conversion reached a maximum value of 87 % for 6 wt.% vanadium-loaded clay and then started decreasing with further increase in vanadium wt.%. As the vanadium wt.% increased beyond 6 %, the excessive vanadium oxide decomposed more TBHP, which is responsible for the decrease of the reactant conversion and the product selectivity [64]. The optimum vanadium content is about 6 %.

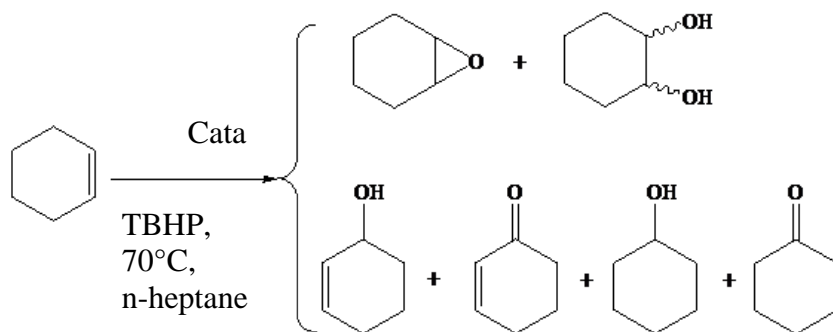
The effects of feed ratio on cyclohexene conversion and epoxide selectivity were studied with 1/1, 1.3/1, and 2/1 at 70 °C over 6%V/Fe-Mont for 6 h and the results are given in Table 3. The conversion increased rapidly from 1/1 to 1.3/1 feed ratio, followed by a decrease, while the TBHP concentration increases. Table 3 illustrates also the influence of the oxidant. It is clear that with TBHP there is an epoxidation and with H₂O₂, O₂ there is an allylic oxidation.

Table 3: Cyclohexene oxidation over X wt.%V/Fe-Mont catalysts

Samples	Cyclohexene conversion (%)	TBHP conversion (%)	Selectivity (%)					
			Epoxide	Diol	One	Ol	Enone	Enol
Fe-Mont	20	35	/	/	14	/	/	86
3V/Fe-Mont	46	50	58	/	9	/	13	20
6V/Fe-Mont	87	90	67	7	16	/	7	3
6V/Fe-Mont ^a	58	69	21	14	49	/	11	5
6V/Fe-Mont ^b	46	62	47	7	14	/	4	28
6V/Fe-Mont ^c	11	83	10	/	/	/	55	35
6V/Fe-Mont ^d	59	/	/	/	/	/	100	/
9V/Fe-Mont	50	56	51	/	20	4	13	12

Catalyst = 0.1 g, molar ratio TBHP/Cyclohexene = 1.3, T = 70 °C, t = 6h, solvent n-heptane = 25 mL.

(a), (b) TBHP/Cyclohexene = 1, 2, respectively. (c), (d) Oxidant, H₂O₂ and O₂, respectively.



Scheme 1: Products resulting from cyclohexene epoxidation.

Parameter effects

The amount of catalyst was further optimized by maintaining the reaction temperature at 70 °C. The catalyst amount was increased to 0.2 g under the same reaction conditions. The effect of the catalyst amount is shown in table. 4. The cyclohexene conversion of the substrate reached a peak when the amount of the catalyst was 0.1 g. and then started gradually declining. However, by considering the selectivity to cyclohexene oxide, the catalyst amount of 0.05 g provided the highest cyclohexene oxide selectivity, approximately 71 %, with minimum selectivities to cyclohex-2-en-1-ol and cyclohex-2-en-1-one.

Table 4: Effect of 6%V/Fe-Mont amount on the cyclohexene epoxidation reaction, withTBHP

Catalyst (mg)	Cyclohexene conversion (%)	TBHP conversion (%)	Selectivity (%)					
			Epoxide	Diol	One	Ol	Enone	Enol
0.025	81	81	66	/	18	/	9	8
0.05	72	81	71	/	16	/	7	6
0.1	87	90	67	7	16	/	7	3
0.1 ^a	36	40	/	/	7	11	15	67
0.1 ^b	21	27	12	/	48	/	/	40
0.1 ^c	60	68	82	/	/	/	18	/
0.1 ^d	71	75	72	/	/	/	28	/
0.15	75	77	49	25	18	/	4	4
0.2	78	80	50	13	28	/	5	5

Molar ratio TBHP/Cyclohexene = 1.3, T = 70 °C, t = 6h, solvent n-heptane (25 mL).

(a), (b), Solvents, acetonitrile, acetic acid respectively. (c), (d), Temperatures, 50 °C, 60 °C

As shown in Table 4, the solvents also played a critical role in the activity and selectivity in the epoxidation of cyclohexene over V/Fe-Mont. In this study, we investigated the effect of using protic versus aprotic solvents of different polarities (given as dielectric constant). Solvents like heptane (1.9, aprotic), acetonitrile (37, aprotic), and acetic acid (6.2, protic) were investigated; the first number in brackets represents the dielectric strength. It can be seen, from Table 4, that the highest yield in the cyclohexene conversion was recorded in aprotic/apolar solvents, compared to polar solvents, whether protic or aprotic, compared to the recent publication of Farzaneh and his coworkers [65] who obtained contradictory results with H₂O₂ as oxidant. In aprotic solvents, the activity is found to be in this order: acetonitrile < heptane. The product distribution was also significantly influenced by the solvent employed. When heptane was used as solvent, the selectivity to epoxide was the highest, i.e. 65 %, toward epoxide. Although the use of acetonitrile as solvent gave rise to an average cyclohexene conversion (36 %), no epoxide was formed. With acetic acid as solvent, a low cyclohexene conversion (21 %) and selectivity to epoxide (12 %) were observed and a large amount of other products (88 %) was also produced.

The results of cyclohexene conversion and selectivity of products are listed in Table 4, at different reaction temperatures. The temperatures varied from 50 to 70 °C at 1:1.3 molar ratio of cyclohexene/TBHP and 0.1 g of catalyst. It is clear that as the temperature increased, the cyclohexene conversion increased too,

from 68 to 90 %, but the selectivity to cyclohexane epoxide decreased and other products were formed (cyclohexenone, cyclohexanone and alcohols). Subsequently with increasing temperature, more cyclohexane epoxide was oxidized to deep oxidation products and its selectivity decreased.

Energy of activation

The activation energy was calculated using the rate constant (k) determined at different temperatures. It is a well-established fact that in the oxidation of hydrocarbons, the rate of the reaction is proportional to the product concentration. The conversion vs time plots obtained in the present work indicate that the cyclohexene oxidation is not an exception to this fact. The reaction is considered to be first order with respect to the product and the reactant concentration. The rate expression for oxidation reactions used by many researchers [37, 66, 67] is adopted here.

$$-\frac{d[\text{cyclohexene}]}{dt} = k[\text{cyclohexene}] \quad (1)$$

On integrating expression (1), from the initial concentration at the initial time to the final concentration at the final time t , the expression can be written as:

$$-\ln(1-x) = k(t) \quad (2)$$

X = cyclohexene conversion after time t .

A plot of $-\ln(1-x)$ with respect to time gives a linear relationship that shows a pseudo-first-order dependence on cyclohexene, k represents the apparent rate constant (Fig. 8a). All the points fall on a straight line; this proves that the rate expression holds good under the conditions employed for the reaction in the present work.

Figure 8(a): First-order kinetic plot for cyclohexene epoxidation by 6 V/Fe-Mont.0.1 g catalyst, TBHP/Cyclohexene molar ratio = 1.3, $T = 70^\circ\text{C}$, $t = 6\text{h}$, solvent n-heptane (25 mL).

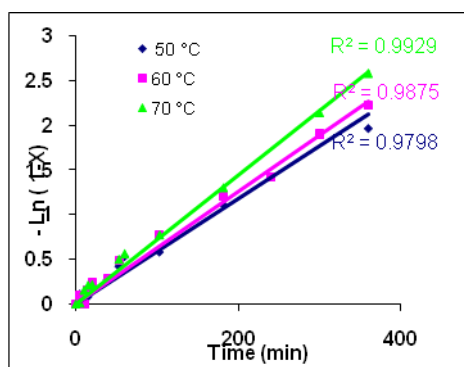


Figure 8(b): displays the graph of $\ln(k)$ obtained from expression (2) for 6 h versus the inverse of the reaction temperature, for each temperature. The apparent activation energy (E_a) calculated from the Arrhenius plot (Fig. 8 b) was ca. 2.114 kcal mol⁻¹. K. C. Gupta et al. and M. Abrantes et al. [36, 37] reported the same apparent activation energy. However, this value was lower than those reported in many previous works (Table 5).

Figure 8(b): Ln(apparent rate constant) vs. inverse of reaction temperature (Arrhenius plot of pseudo-first-order kinetics for epoxidation).

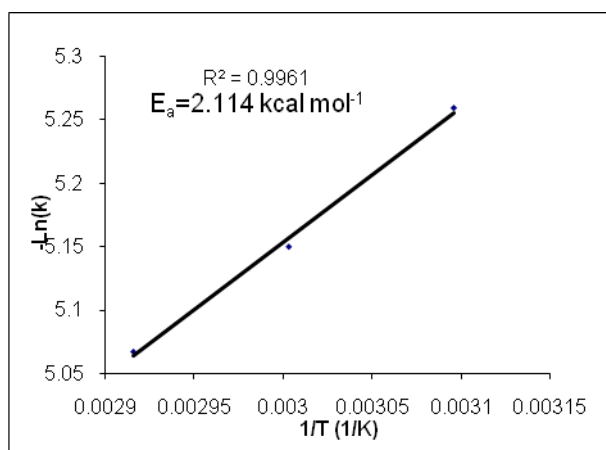


Table 5: E_a determined with different catalysts and different oxidants.

Catalyst	Oxidant	E_a (kcal mol ⁻¹)	Source
MoO ₂ (SAL-SH).DMF	O ₂	25.8	56
Uncatalysed		20.6	38
MnO ₂		13.0	40
Ru(III)-EDTA	H ₂ O ₂	8.6	68
PVMo-Hmont		3.2	69
Fe-HPHZ		2.1	37
[(<i>n</i> Bu ₃ Sn) ₂ MoO ₄]		5.0	36
Mo- Cr- α Al ₂ O ₃	TBHP	14.0	39
V/Fe-PILC		2.1	Present work

Recycling

The use of heterogeneous catalysts offers several advantages, such as easy recovery and recycling. The recyclability of catalysts for cyclohexene epoxidation with TBHP in *n*-heptane was also tested for two cycles in the optimum reaction conditions previously obtained. From the experimental results, it can be found that the cyclohexene conversion and the selectivity to cyclohexene oxide decreased slightly to 84 and 63 %, respectively. For the second cycle, the results indicated that this material is stable for 2 cycles of reaction. The results of stability of the catalysts 6V/Fe-Mont in the epoxidation reaction of cyclohexene are shown in Table 6. Finally, it can be concluded that at the optimum reaction conditions (70 °C reaction temperature; 0.1 g catalyst; *n*-heptane; TBHP/cyclohexene ratio, 1.3), within the system under study, 6%V loaded Fe-Mont is a promising catalyst with high catalytic performance for cyclohexene epoxidation with TBHP. Moreover, the recyclability of the catalyst is possible.

CONCLUSION

This work aimed at the preparation of different percentages of vanadium supported on bentonite intercalated with iron in the interlayer space. These materials were essentially characterized by UV-vis diffuse reflectance and FTIR, DRX, BET, and were then tested in cyclohexene epoxidation.

Analysis by UV-Vis diffuse reflection of the catalysts showed the presence of iron and vanadium oxide in the 5+ oxidation state, in monomeric and polymeric forms. FTIR analysis indicated the formation of crystalline vanadium species resulting from the vibration of V-O. Iron intercalated Bentonite showed a low catalytic activity in the epoxidation reaction of cyclohexene, promoting the formation of epoxides. The impregnation of iron intercalated bentonite with vanadium improves the catalytic activity, and promotes the formation of epoxide as the major product, in the presence of heptane as solvent.

Table 6: Results of the stability of 6V/Fe-Mont in the epoxidation reaction of cyclohexene with TBHP.

Cycle	Cyclohexene conversion (%)	TBHP conversion (%)	Epoxide Selectivity (%)
1 st	88	89	70
2 nd	84	86	63
6 % V/Fe-Mont	87	90	68

0.1 g of catalyst, TBHP/Cyclohexene molar ratio = 1.3, T = 70 °C, t = 6h, solvent n-heptane (25 mL).

The activation energy of catalysts was calculated from the Arrhenius plot which was found to be the lowest compared to what has been reported in the literature.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the General Directorate for Scientific Research and Technological Development (DGRST) and Thematic Research Agency for Science and Technology (ATRST) for the financial support to the project PNR-8-U13-880. The authors acknowledge the facilities, and the scientific and technical assistance of LCS, ENSICAEN. They especially thank Mrs. Valérie Riaux for her help.

REFERENCES

- [1] Arfaoui. J, Boudali. L. K and Ghorbel. A, *Appl. Clay Sci.*, 2010, 48, 171-178.
- [2] Adams. J. M and McCabe R. W, in *Developments in Clay Science*, eds. B. K. G. T. Faiza Bergaya and Gerhard. L, Elsevier, 2006, vol. Volume 1, pp. 541-581.
- [3] Carriazo. J, Guélou. E, Barrault. J, Tatibouët. J. M, Molina. R and Moreno. S, *Catal. Today*, 2005, 107-108, 126-132.
- [4] Carriazo. J. G, Centeno. M. A, Odriozola J. A, Moreno. S and Molina. R, *Appl. Catal. A.*, 2007, 317, 120-128.
- [5] Carriazo. J. G, Martínez. L. M, Odriozola. J. A, Moreno. S, Molina. R and Centeno. M. A, *Appl. Catal. B.*, 2007, 72, 157-165.
- [6] Centi. G and Perathoner. S, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, 107, 3-15.
- [7] De Stefanis. A and Tomlinson. A. A. G, *Catal. Today*, 2006, 114, 126-141.
- [8] Serwicka. E. M and Bahranowski. K, *Catal. Today*, 2004, 90, 85-92.
- [9] Ding. Z, Klopogge. J. T, Frost. R. L, Lu. G. Q and Zhu. H. Y, *J. Poursous. Mater.*, 2001, 8, 273-293.
- [10] Gil. A, Cherkashinin. G. Y and Korili. S. A, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2004, 49, 639-641.
- [11] Gil. A, Korili. S. A and Vicente. M. A, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 2008, 50, 153-221.
- [12] Barrera-Vargas. M, Almanza. O. A and Carriazo. J. G, *Scientia et Technica*, 2007, 35, 489-493.
- [13] Kurian. M and Sugunan. S, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 83, 25-34.
- [14] Lutz. J. T, Grayson. M, Eckroth. D, Bushey. G. J, Eastman. C. I, Klingsberg. A and Spiro. L, Wiley: NewYork, 1980, 9, 251.
- [15] Das. D. P and Parida K. M, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 2007, 276, 17-23.
- [16] Canali. L and Sherrington. D. C, *Chem. Soc. Rev.*, 1999, 28, 85-93.
- [17] De Vos. D. E, Sels. B. F and Jacobs. P. A, *Adv. Mater. Catal.*, 2003, 345, 457-473.
- [18] De Vos. D. E., Sels. B. F and Jacobs. P. A, 2001, vol. 46, pp. 1-87.
- [19] Jørgensen. K. A, *Chem. Rev.*, 1989, 89, 431-458.
- [20] Tang. Q, Wang. C, Hu. S, Sun. H, Chen. Y, Haller. G and Yang. Y, *Catal. Lett.*, 2007, 117, 25-33.
- [21] Kaur. N, Singh. B, Kennedy. B. J and Gräfe. M, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73, 582-593.
- [22] Gao. X, Bare. S. R, Weckhuysen. B. M and Wachs. I. E, *J. Phys. Chem. .B*, 1998, 102, 10842-10852.
- [23] El-Korso. S, Khaldi. I, Bedrane. S, A. Choukchou-Braham, F. Thibault-Starzyk and R. Bachir, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 2014, 394, 89-96.
- [24] El-Korso. S, Rekkab. I, Choukchou-Braham. A, Bedrane. S, Pirault-Roy. L and Kappenstein. C, *Bull. Mater. Sci.*, 2012, 35, 1187-1194.
- [25] Lahcene. D, Choukchou-Braham. A, Kappenstein. C and Pirault-Roy. L, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2012, 64, 637-642.
- [26] Ameer. N, Bedrane. S, Bachir. R and Choukchou-Braham. A, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 2013, 374, 1-6.

- [27] Qiu. C.-J, Zhang. Y.-C, Gao. Y and Zhao. J.-Q, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2009, 694, 3418-3424.
- [28] Salavati-Niasari. M, Esmaeili. E, Seyghalkar. H and Bazarganipour. M, *Inorganica Chimica Acta*, 2011, 375, 11-19.
- [29] Reddy. A. S, Chen. C.-Y, Chen. C.-C, Chien. S.-H, Lin. C.-J, Lin. K.-H, Chen C.-L and Chang. S.-C, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 318, 60-67.
- [30] Hirao. T, *Chem. Rev.*, 1997, 97, 2707-2724.
- [31] Leus. K, Vandichel. M, Liu. Y.-Y, Muylaert. I, Musschoot. J, Pyl. S, Vrielinck. H, Callens. F, Marin. G. B, Detavernier. C, Wiper. P. V, Khimyak. Y. Z, Waroquier. M, Van Speybroeck. V and Van Der Voort. P, *Journal of Catalysis*, 2012, 285, 196-207.
- [32] Behera. G. C and Parida. K. M, *Applied Catalysis A: General*, 2013, 464-465, 364-373.
- [33] Mikolajska. E, Calvino-Casilda. V and Bañares. M. A, *Applied Catalysis A: General*, 2012, 421-422, 164-171.
- [34] Corma. A and García. H, *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3837-3892.
- [35] Busch. D. H, Yin. G and Lee. H.-J, *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*, 2011, 45, 119.
- [36] Abrantes. M, Valente. A, Pillinger. M, Gonçalves. I. S, Rocha. J and Romão. C. C, *J. Catal.*, 2002, 209, 237-244.
- [37] Gupta. K and Sutar. A, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 2008, 280, 173-185.
- [38] Mahajani. S, Sharma. M and Sridhar. T, *Chem. Eng. Sci.*, 1999, 54, 3967-3976.
- [39] Takehira. K, Hayakawa. T and Ishikawa. T, *J. Catal.*, 1980, 66, 267-280.
- [40] Neuburg. H, Phillips. M and Graydon. W, *J. Catal.*, 1975, 38, 33-46.
- [41] Visuvamithiran. P, Palanichamy. M, Shanthi. K and Murugesan. V, *Appl. Catal. A.*, 2013, 462-463, 31-38.
- [42] Rao. S. N, Munshi. K. N and Rao. N. N, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 1999, 145, 203-210.
- [43] Pálínkó. I, Lázár. K, Hannus. I and Kirisci. I, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1996, 57, 1067-1072.
- [44] Valverde. J. L, Romero. A, Romero. R, García. P. B, Sánchez. M. L and Asencio. I, *Clays Clay Min.*, 2005, 53, 613-621.
- [45] Rao. G. R and Mishra B. G, *Materials Chemistry and Physics*, 2005, 89, 110-115.
- [46] Kumar Rana. R and Viswanathan. B, *Catal. Lett.*, 1998, 52, 25-29.
- [47] Gopal Mishra. B and Ranga Rao. G, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, 70, 43-50.
- [48] Iwamoto. M, Furukawa. H, Matsukami. K, Takenaka. T and Kagawa. S, *Journal of the American Chemical Society*, 1983, 105, 3719-3720.
- [49] Morey. M, Davidson. A, Eckert. H and Stucky. G, *Chem. Mater.*, 1996, 8, 486-492.
- [50] Held. A and Florczak. P, *Catalysis Today*, 2009, 142, 329-334.
- [51] Bineesh. K. V, Kim. D.-K, Kim. D.-W, Cho. H.-J and Park. D.-W, *Energy & Environmental Science*, 2010, 3, 302-310.
- [52] Mishra. B and Rao. G. R, *J. Pours. Mater.*, 2003, 10, 93-103.
- [53] Binitha. N. N and Sugunan. S, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 93, 82-89.
- [54] Xu. X, Pan. Y, Cui. X and Suo. Z, *J. Nat. Gas. Chem.*, 2004, 13, 204-208.
- [55] Carriazo. J. G, Moreno-Forero. M, Molina. R. A and Moreno. S, *Appl. Clay Sci.*, 2010, 50, 401-408.
- [56] Reddy. B. M, Ganesh. I and Chowdhury. B, *Catal. Today*, 1999, 49, 115-121.
- [57] Shylesh. S and Singh. A. P, *J. Catal.*, 2004, 228, 333-346.
- [58] Chakraborty. B and Viswanathan. B, *Catal. Today*, 1999, 49, 253-260.
- [59] Mishra. T, Parida. K and Rao. S, *J. Coll. Inter. Sci.*, 1996, 183, 176-183.
- [60] Chary. K. V. R, Praveen Kumar. C, Venkat Ramana Rao. P and Venkat Rao. V, *Catal. Commun.*, 2004, 5, 479-484.
- [61] Brunauer. S, Deming. L. S, Deming. W. E and Teller. E, *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 62, 1723-1732.
- [62] Innes. W. B, *Anal. Chem.*, 1967, 39, 79A-80A.
- [63] Barrett. E. P, Joyner. L. G and Halenda. P. P, *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73, 373-380.
- [64] Gao. X and Xu. J, *Applied Clay Science*, 2006, 33, 1-6.
- [65] Oki. A. R, Xu. Q, Shpeizer. B, Clearfield. A, Qiu. X, Kirumakki. S and Tichy. S, *Catalysis Communications*, 2007, 8, 950-956.
- [66] Jhung. S. H, Lee. J. H, Cheetham. A. K, Ferey. G and Chang. J. S, *J. Catal.*, 2006, 239, 97-104.



- [67] Huh. S, Cho. Y, Jun. M.-J, Whang. D and Kim. K, Polyhedron, 1994, 13, 1887-1894.
- [68] Khan. M and Shukla. R, J. Mol. Catal., 1990, 58, 405-413.
- [69] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J.A. Mayoral, R. Bachir, J.M. Fraile, RSC Advances, 2014, DOI: 10.1039/C4RA13604G.