



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

**M<sup>elle</sup> Benzerdjeb Ahlam Nihel**  
**M<sup>me</sup> Sedjelmaci Ilhem**

Sur le thème

---

## **Oxydation du Cyclohexène en Présence de Matériaux à Base de Cérine Déposée sur Argile Modifiée**

---

Soutenu le 22 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

M<sup>me</sup> SOULIMANE Ritha  
M<sup>me</sup> REKKAB Ilhem  
M<sup>me</sup> KERMAD Amina

MCA  
Professeure  
MRA

Université de Tlemcen Président  
Université de Tlemcen Encadrante  
CRAPC Examinatrice

# Dédicaces

Je dédie ce projet de fin d'étude

À la mémoire de mon cher père, celui qui a toujours cru en moi et qui s'est sacrifié pour me donner l'occasion d'atteindre mes objectifs. Tes encouragements et ton amour m'ont été d'une aide précieuse. Je ne saurais exprimer mon grand chagrin en ton absence que dieu puisse t'accueillir dans son vaste paradis et t'accorder sa sainte miséricorde. Merci d'avoir été le meilleur des pères, je t'aime papa.

À mes raisons de vivre ma mère et ma grand-mère, celles qui ont consacré leur existence à bâtir la mienne par leur amour et leur soutien durant tout au long de mon parcours. Sans l'inspiration, l'enthousiasme et le soutien que vous m'avez donnés, je ne serais jamais devenu la personne que je suis aujourd'hui. Je suis très reconnaissante de tout ce que j'ai appris de vous, que dieu vous préserve et vous accorde une longue vie.

À mes frères bien aimés Rachid et Réda et mes chères sœurs Naima, Esma et Salima pour le soutien et la patience qu'ils ont su porter à l'égard de mes études. Je vous remercie du fond du cœur pour l'aide que vous m'avez apporté, vous m'avez comblé d'amour, je vous souhaite tout le bonheur du monde. Je vous aime.

À mon binôme Ilhem, une amie exceptionnelle qui est devenue une vraie sœur pour moi on a pu partager en si peu de temps tellement de belle chose ; nos confidences échangées, nos nombreux fous rires et nos aides reçues l'un de l'autre. Je te remercie d'avoir toujours été là pour moi je te souhaite une vie plein de bonheur.

À ma sœur de cœur Bouchenak Hazar, la plus belle personne à mes yeux et mon plus grand veu c'est que l'on restera amie pour toujours. Je ne saurais te remercier de m'avoir soutenu et encouragé durant mes épreuves. Je te souhaite une vie plein de bonheur.

À mes amis (e) les plus chers qui trouvaient toujours du temps pour m'encourager et me soutenir.

**Benzerdjeb Ahlam Nihel**

Je dédie ce travail...

A mon père, l'homme de ma vie, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, toute l'encre du monde ne pourrait suffire pour exprimer mes sentiments envers un être très cher. Tu as toujours été mon école de patience, de confiance et surtout d'espoir et d'amour. Je t'aime papa et j'implore le tout puissant pour qu'il t'accorde une bonne santé et une longue et heureuse vie.

A ma mère, que j'aime le plus au monde. aucune dédicace ne pourrait exprimer la profondeur des sentiments que j'éprouve pour toi, ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études, tu m'as aidé et soutenu pendant de nombreuses années avec à chaque fois une attention renouvelée que dieu tout puissant te comble de santé, de bonheur et te procure une longue vie.

A ma chère sœur « AMINA », une sœur comme on ne peut trouver nulle part ailleurs, puisse Allah te protéger, garder et renforcer notre fraternité, je te souhaite beaucoup de succès et tout le bonheur du monde. Je t'aime

A mon petit frère adoré « GHOUTI », pour l'amour source de joie et de bonheur.

A mon très cher fiancé, « HADJ AHMED », celui que j'aime beaucoup, mon conseiller et ami qui m'a aidé et soutenu tout au long de mes études, qui m'a assisté dans les moments difficiles et a toujours été là pour moi, que dieu te garde pour moi.

A mon binôme, une sœur de cœur « BENZERDJEB NIHEL » très belle rencontre, je ne peux trouver les mots justes et sincères pour t'exprimer mon affection et mes pensées, tu es devenu pour moi une sœur, une amie sur qui je peux compter, tu as partagé avec moi les meilleurs moments, aux moments les plus difficiles, tu es une personne en or, je te remercie pour tout et surtout de ne m'avoir jamais déçu grâce à ta présence, ton aide précieuse et tes encouragements j'ai pu surmonter les défis de ce travail, je te souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

A ma belle-famille,

A tous ceux qui me sont chers.

Sedjelmaci Ilhem

# Remerciement

Nous remercions Dieu le tout puissant qui nous a donné l'envie, le courage et la force pour mener à terme ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au niveau du laboratoire de recherche de catalyse et synthèse en chimie organique LCSCO de l'université de Tlemcen.

Nous adressons nos sincères remerciements au Pr CHOUKCHOU-BRAHAM Nouredine directeur du laboratoire de recherche LCSCO, de nous y avoir accueillis.

Nous avons l'honneur et le plaisir de présenter notre profonde gratitude et nos sincères remerciements à notre encadrante M<sup>me</sup> REKKAB Ilhem professeure à l'université de Tlemcen pour sa bienveillance, sa patience et surtout ses judicieux conseils et ses encouragements tout au long de notre formation au laboratoire. Ses grandes obligations et préoccupations ne l'ont jamais empêchée de suivre le bon déroulement de ce mémoire. Nous tenons également à lui exprimer toute notre reconnaissance pour son aide et ses efforts qui ont fait part de la réussite de ce travail.

Nous remercions également notre chère Mme EL-KORSO Sanaâ, professeure à l'université de Tlemcen, pour sa gentillesse, sa générosité et ses motivations. Ses compétences et son expérience personnelles ont été d'une grande efficacité pour l'aboutissement de ce travail.

Nos vifs remerciements s'adressent à Mr NEGADI Sofiane et M<sup>me</sup> MOKRI Fatima ; technicien supérieur à la recherche et ingénieur de laboratoire respectivement ; pour leur aide et de nous avoir fait bénéficier de leur précieuses connaissances.

Nous remercions par ailleurs vivement les membres du jury de nous avoir fait l'honneur de juger notre travail et d'assister à la soutenance.

Nos remerciements les plus chaleureux vont aux doctorants du LCSCO plus particulièrement Tabet Zatla Chaimaa, Dib Nihel et Mekidiche Mounir pour leurs aides et conseils tout au long de notre stage.

Nous saisissons cette occasion pour remercier aussi nos enseignants qui nous ont transmis l'amour pour la chimie, l'expérience enrichissante et plein d'intérêt qu'ils nous ont fait vivre durant toute la période d'étude.

# Sommaire

Introduction générale.....	1
<b><u>Chapitre I : Étude bibliographique</u></b>	
I. Argile.....	3
I.1. Définition.....	3
I.2. Structure des argiles.....	3
I.3. Critères de classification des argiles.....	4
I.4. Classification des argiles.....	4
II. La bentonite.....	5
III. Les argiles pontées.....	6
III.1. Généralité.....	6
III.2. Caractéristiques.....	7
III.3. Facteurs influençant l'intercalation des argiles.....	7
III.4. Propriétés catalytiques des argiles pontées au titane.....	8
IV. Oxyde de cérium.....	8
V. Oxydation du cyclohexène.....	9
VI. Conclusion générale.....	11
Références .....	12

## **Chapitre II : Partie expérimentale**

I. Introduction.....	14
II. Traitement du support.....	14
II.1. Purification de la bentonite.....	14
II.2. Préparation de la bentonite sodée (Na-Mont) .....	14
II.3. Préparation de la bentonite acidifiée (H-Mont) .....	14
II.4. Préparation des argiles pontées au titane par l'hydrolyse de l'isopropanoate de titane dans HCl.....	15
II.5. Intercalation de la solution pontante dans l'argile.....	15
II.6. Imprégnation de la cérine sur les argiles pontées au titane.....	15
III. Caractérisation des catalyseurs préparés.....	16
III.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	16
III.2. Mesure de la surface spécifique et le volume poreux (BET) .....	18
III.3. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	19
III.4. Spectroscopie Raman.....	20
IV. Test catalytique.....	21
IV.1. Mode opératoire du test catalytique.....	21
IV.2. Analyse par chromatographie en phase gazeuse CPG.....	24
Références.....	25

## **Chapitre III : Résultats et discussions**

I. Introduction.....	26
II. Caractérisation des catalyseurs.....	26
II.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	26
II.2. Caractérisation par spectrométrie Raman.....	27
II.3. Diffraction des Rayons X.....	30
II.4. Mesure par Adsorption –désorption de l'azote.....	32
III. Oxydation du cyclohexène en présence de différents solvants.....	33
Références.....	34

# Sommaire

---

## Conclusion générale

# Sommaire

---

## LISTE DES FIGURES

### Chapitre I : Etude bibliographique

<b>Figure I.1</b> : Représentation schématique d'un feuillet.....	3
<b>Figure I.2</b> : Représentation (a) d'un tétraèdre et d'une couche tétraédrique et (b) octaèdre et d'une couche octaédrique.....	4
<b>Figure I.3</b> : Représentation schématique des structures en feuillets des argiles.....	5
<b>Figure I.4</b> : Différents mode de succession des feuillets au sein d'une unité inter-stratifié.....	5
<b>Figure I.5</b> : Structure de la bentonite.....	6
<b>Figure I.6</b> : Les différentes étapes du pontage d'une argile.....	7
<b>Figure I.7</b> : Schéma réactionnel de la réaction d'oxydation du cyclohexène.....	9

### Chapitre II : Partie expérimentale

<b>Figure II.1</b> : Four de calcination.....	16
<b>Figure II.2</b> : Appareil de diffraction des rayons X.....	18
<b>Figure II.3</b> : Appareil d'adsorption/désorption d'azote micromeritics 3DFlex.....	19
<b>Figure II.4</b> : Appareil de spectroscopie infra-rouge a transformée de Fourier Agilent Technologies Cary 600 series.....	20
<b>Figure II.5</b> : (1) Spectroscopie Raman HORIBA Scientific LabRAM HR Evolution ; (2) Microscope installé.....	21
<b>Figure II.6</b> : Produits obtenus pour la réaction d'oxydation du cyclohexène.....	21
<b>Figure II.7</b> : montage de la réaction d'oxydation du cyclohexène.....	23
<b>Figure II.8</b> : Appareil de la chromatographie en phase gazeuse et conditions expérimentales...	24

### Chapitre III : Résultats et discussions

<b>Figure III.1</b> : Spectres IR des matériaux à base d'argile sodée (a) et acidifiée (b).....	26
<b>Figure III.2</b> : Spectres Raman de l'argile purifiée et sodée.....	28
<b>Figure III.3</b> : Spectres Raman de l'argile acidifiée H-Mont et supportée Ce/H-Mont.....	30
<b>Figure III.4</b> : Diffractogrammes de l'argile purifiée, sodée et activée par acide (HCl).....	30
<b>Figure III.5</b> : Diffractogrammes des rayons X des matériaux intercalés et supportés : (a) sodé et (b) acidifié.....	31
<b>Figure III.6</b> : L'isotherme d'adsorption –désorption de l'azote de : Mont, H-Mont, Ti-H-Mont et Ce/H-Mont.....	32

# Sommaire

---

## LISTE DES TABLEAUX

### **Chapitre I : Etude bibliographique**

<b>Tableau I.1</b> : Quelques travaux réalisés en utilisant les argiles intercalées aux titanes.....	8
<b>Tableau I.2</b> : Quelques travaux réalisés en utilisant l'oxyde de cérium.....	9
<b>Tableau I.3</b> : Quelques réactions d'oxydation du cyclohexène en catalyse hétérogène.....	10
<b>Tableau I.4</b> : Quelques travaux effectués au sein du laboratoire LCSCO.....	11

### **Chapitre II : Partie expérimentale**

<b>Tableau II.1</b> : Conditions pour l'intercalation de l'argile au titane.....	15
<b>Tableau II.2</b> : Caractéristiques des produits utilisés.....	22
<b>Tableau II.3</b> : Temps de rétentions des produits de la réaction.....	24

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

<b>Tableau III.1</b> : Affectation des bandes Raman de l'argile purifiée.....	29
<b>Tableau III.2</b> : Les propriétés texturales déduites de ces isothermes.....	33

# Introduction générale

## Introduction générale

---

La catalyse est parmi les plus anciennes sciences. En effet, il s'agit de réaction de surface et d'interface qui nécessite une bonne dispersion des centres actifs mais également une maîtrise de la structure afin d'obtenir les performances recherchées des catalyseurs [1].

Outre les caractéristiques cinétiques, mécanistiques, catalytique... le principal paramètre déterminant en catalyse hétérogène est la définition des centres actifs pour réaliser la réaction ou la synthèse souhaitée.

La fabrication de matériaux catalytiques fonctionnels suscite des procédés parfaitement définis pour obtenir une structure superficielle et massique totalement homogène. A ce titre, les supports ou les catalyseurs microporeux et mésoporeux présentant une répartition régulière de pores, sont particulièrement intéressants pour contrôler la nature des 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 « PILC » est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment la catalyse [2].

Cette argile intercalée est obtenue par échange de cations interfoliaires avec des polyoxycations métalliques suivis par une calcination. Ainsi, les polycations intercalés augmentent la distance interfoliaire de l'argile et après traitement thermique ils sont transformés en piliers d'oxydes métalliques rigides, reliant en permanence les feuillets des silicates [3, 4]. L'argile est très abondante en Algérie. Ces réserves se localisent surtout dans l'Oranie (ouest algérien) et particulièrement les gisements de Maghnia (1 million de tonnes) et celles Mostaganem (2 millions de tonnes). Dans le but de produire de nouveaux matériaux argileux à haute valeur ajoutée, nous avons eu recours à l'ajout des terres rares au cours de la préparation des argiles pontées. Le choix s'est porté sur l'oxyde de cérium.

Grâce à ces deux degrés d'oxydation +III et +IV, l'oxyde de cérium présente une grande affinité avec l'oxygène en captant celui de l'air ou en libérant les siens afin de combler ces lacunes existantes. Ces réactivités catalytiques dans les réactions d'oxydation sont principalement dues à la grande mobilité des molécules d'oxygène de l'oxyde de cérium  $\text{CeO}_2$  [5, 6]. Toutes ses propriétés font de l'oxyde de cérium un candidat intéressant pour une gamme très large de réactions [7, 8].

A cet égard, ces matériaux catalytiques ont été appliqués dans différents domaines tels que la réduction du NO [9], l'oxydation des anilines [10], l'oxydation du cyclohexène [11], etc...

Pour voir l'effet de la nature de traitement de la bentonite (argile), nous avons utilisé une montmorillonite saturée en sodium et/ou activée par acide. Par la suite, nous l'avons intercalée par le titane puis supportée par une terre rare qui est l'oxyde de cérium. Le

catalyseur préparé est par la suite testé dans l'oxydation du cyclohexène. Depuis plusieurs années la réaction d'oxydation du cyclohexène en catalyse homogène et hétérogène préoccupe les chercheurs chimistes du fait de l'importance des produits issus, comme l'époxyde de cyclohexane (Époxyde), cyclohex-2-énol (Enol), cyclohex-2-ènone (Enone), cyclohexanol (Ol), cyclohexanone (One) et le cyclohexane-1,2-diol (Diol) [12].

L'objectif de notre travail est d'étudier les performances catalytiques de nos catalyseurs 5 %CeO<sub>2</sub>/Ti-PILC (5 mmole/g) en les testant dans la réaction du cyclohexène en présence de l'hydroperoxyde de tertio-butyle comme oxydant.

Notre manuscrit est réparti selon le plan suivant :

- ◆ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les argiles, l'oxyde de cérium ainsi que les travaux réalisés sur l'oxydation du cyclohexène.
- ◆ Le second chapitre concerne la partie expérimentale qui comprend les méthodes de préparations des catalyseurs qui seront caractérisés par la suite avec de différentes techniques (DRX, BET, IRTF, RAMAN) et enfin tester en oxydation du cyclohexène avec le TBHP comme oxydant.
- ◆ Dans le troisième chapitre nous aborderons les résultats des méthodes physico-chimiques sur les différents catalyseurs avec leurs interprétations. Enfin notre travail sera clôturé par une conclusion générale.

### Références:

- [1] J. Jiang, R. Li, H. Wang, Y. Zheng, H. Chen, J. Ma, Catal. Lett. 120 (2008) 221-228.
- [2] J. Mei, Catal. Commun. 5 (2004) 437-440.
- [3] H. Mao, B. Li, X. Li, L. Yue, J. Xu, B. Ding, X. Gao, Z. Zhou, Micropor. Mesopor. Mat. 130 (2010) 314-321.
- [4] J. L. Valverde, P. Sanchez, F. Dorado, C. B. Molina, A. Romero, Micropor. Mesopor. Mat. 54 (2002) 155-165.
- [5] S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukhou-Braham, R. Bachir, RSC Advances 5 (2015) 63382-63392.
- [6] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, Appl. Catal. B: Environ. 15 (1998) 107-114.
- [7] M. Xiao, X. Zhang, Y. Yang, X. Cui, T. Chen, Y. Wang, Fuel (2022) 323 (2022) 124379-127393.
- [8] M. J. Kim, J. -R. Youn, S. J. Lee, I. S. Ryu, S. C. Nam, S. K. Jeong, S. G. Jeon, J. Ind. Eng. Chem. 108 (2022) 438-448.
- [9] J. Cheng, Y. Song, Q. Ye, S. Cheng, T. Kang, H. Dai, Mol. Catal. 445 (2018) 111-123.
- [10] N. Jagtap, V. Ramaswamy, Appl. Clay Sci. 33 (2006) 89-98.
- [11] S. Ouidri, C. Guillard, V. Caps, H. Khalaf, Appl. Clay Sci. 48 (2010) 431-437.
- [12] M. Denekamp, M. Antens, T. K. Slot, G. Rothenberg, Journal of ChemCatChem 10 (2018) 1035-1041.

**Chapitre I :**  
**Etude bibliographique**

# Chapitre I : Étude bibliographique

## I. Argile :

### I.1. Définition :

L'origine de l'argile provient du mot grec « argilos » dérivés d'argos qui signifie matière blanche. C'est une matière première utilisée depuis la haute antiquité par toutes les civilisations grâce à sa disponibilité dans la nature, exploitée dans divers domaines (la poterie, la céramique industrielle, l'industrie pharmaceutique, textile, matière plastique, cosmétique ...) [1]. Une argile résulte essentiellement de la dégradation des roches volcaniques dues à des phénomènes d'érosion et d'altération physique sous l'effet des variations de température et chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fine [2]. L'argile est formée d'un mélange d'aluminosilicates qui couvre une grande variété de minéraux argileux (Kaolinite, montmorillonite, ... etc), constituée par des particules où le diamètre est inférieur à 2  $\mu\text{m}$ . Elle est toujours accompagnée d'impureté telles que : les carbonates, la silice, l'alumine, les sulfures, l'oxyde et l'hydroxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la matière organique ...) [3-5].

### I.2. Structure des argiles :

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates à structure phylliteuse bidimensionnelle. Ils se caractérisent par des feuillets formés de deux types de couches : la couche tétraédrique notée **T** et la couche octaédrique noté **O**.

- La couche tétraédrique est formée par un enchaînement de tétraèdres constitués des ions  $\text{Si}^{+4}$ ,  $\text{Al}^{+3}$  (Figures I.1 et 2) [6].
- La couche octaédrique est formée par un enchaînement d'octaèdres, où les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et/ou de groupements hydroxyles, et aux centres sont logés les atomes  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$  et  $\text{Fe}^{+2}$  (Figures I.1 et I.2).

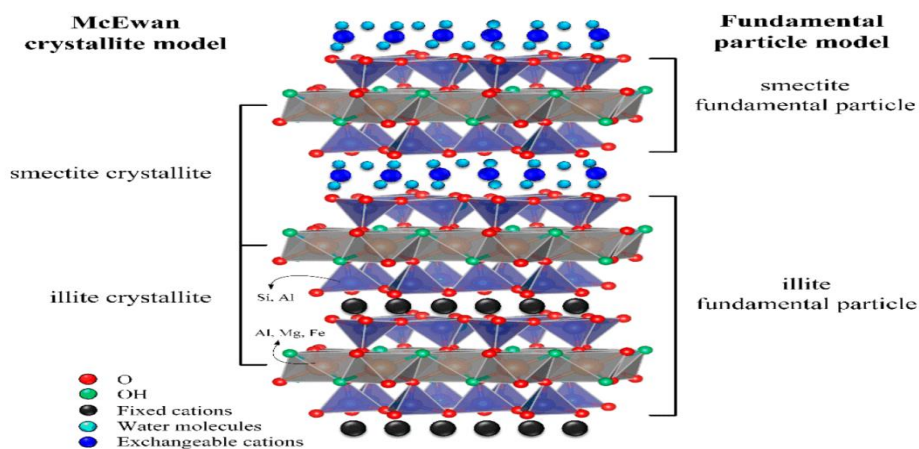
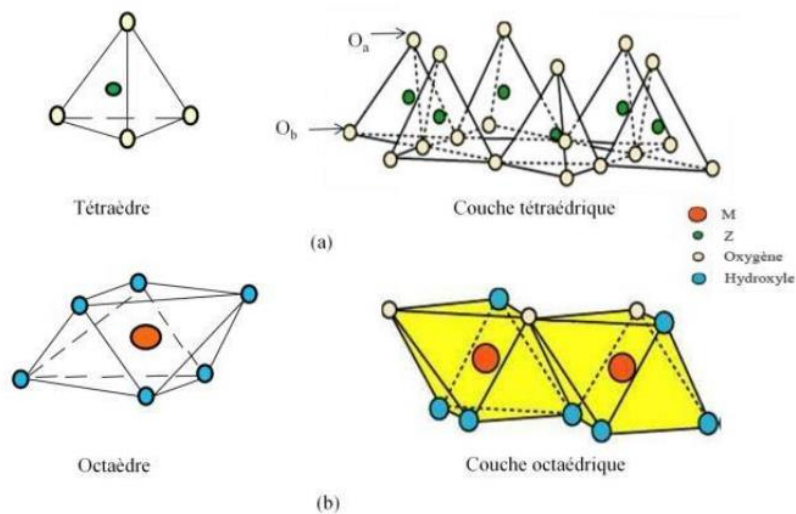


Figure I.1 : Représentation schématique d'un feuillet [7].



**Figure I.2** : Représentation (a) d'un tétraèdre et d'une couche tétraédrique et (b) octaèdre et d'une couche octaédrique [8].

### I.3. Critères de classification des argiles :

La classification des argiles est basée sur les paramètres suivants :

- La combinaison de feuillets
- Le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre
- La charge de la couche
- La nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cation, molécule d'eau)

La classification la plus utilisée est basée sur l'épaisseur du feuillet[9].

### I.4. Classification des argiles :

La classification des argiles s'appuie sur l'épaisseur et la structure du feuillet (Figure I.3), on distingue 4 types :

#### 1. Minéraux de type 1:1 ou T-O :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, son épaisseur est de 7 Å. telles que Kaolinite, Halloyiste, Dombasite...

#### 2. Minéraux de type 2 :1 ou T-O-T :

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique, son épaisseur est de 10 Å. Exemple : pyrophyllite, illite, montmorillonite, saponite,...

#### 3. Minéraux de type 2 :1 :1 ou T-O-T-O :

Correspond à une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques et une couche octaèdre qui occupe l'espace interfoliaire. Son épaisseur est d'environ 14 Å[8].

# Chapitre I : Étude bibliographique

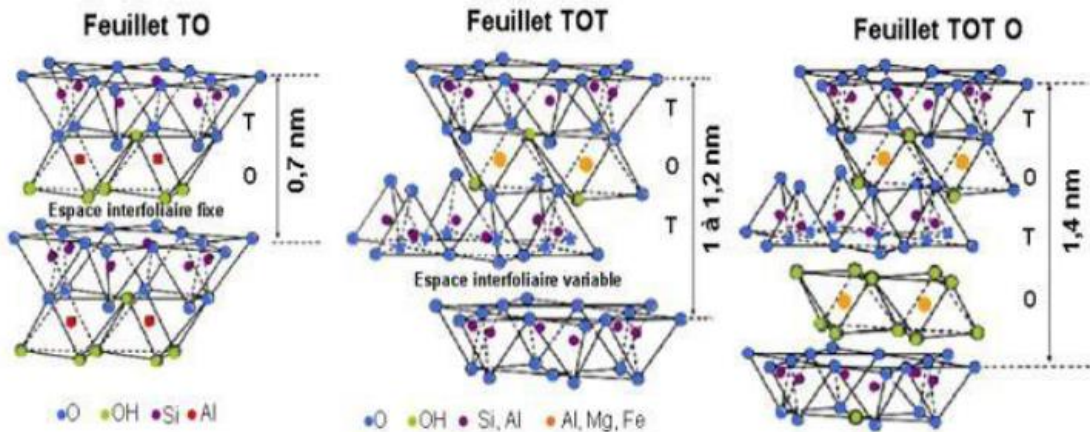


Figure I.3: Représentation schématique des structures en feuillets des argiles[8].

## 4. Minéraux interstratifiés:

Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes cités au paragraphe précédent (Figure I.4). L'épaisseur du feuillet est variable[10].

Irrégulière : exemple : la sudoite (chlorite- montmorillonite) .

Régulière : exemple : bravaisite (illite- montmorillonite) [9, 11].

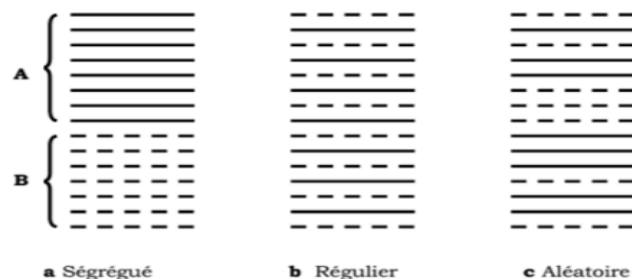


Figure I.4 : Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité inter-stratifiée [8].

## II. La bentonite :

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique connues sous le nom de terre à foulon, constituées principalement de montmorillonite ; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, États-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite dont la composition est  $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$  (80 %) et des impuretés sous forme de gypses, de carbonates,...etc.. La bentonite est employée dans diverse

# Chapitre I : Étude bibliographique

domaines : boues de forage, absorption des huiles et graisses (dégraissage), liant pour les aliments du bétail, pharmacie (excipient, pansements gastro-intestinaux.....), cosmétiques et fonderie. . Les feuillets de montmorillonites sont constitués d'une couche octaédrique (aluminium ou magnésium) emprisonnée entre deux couches de silice en coordination tétraédrique (structure dite T.O.T ou 2 :1). L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuille associé est d'environ 14 Å (Figure I.5)[12].

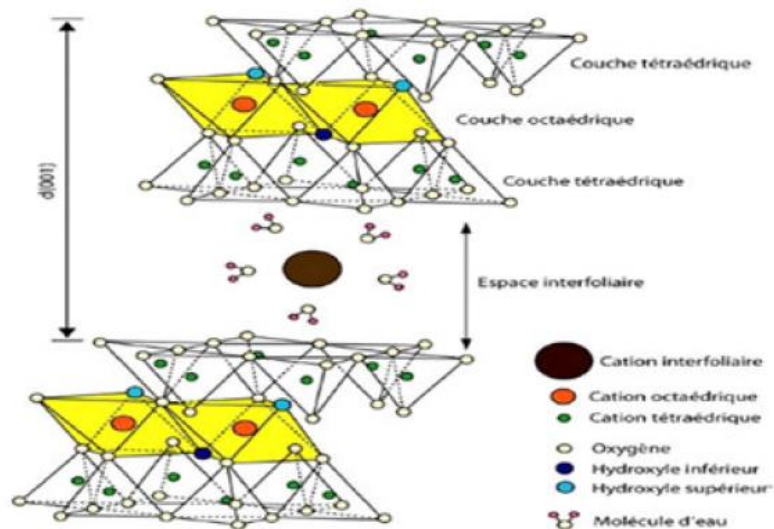


Figure I.5: Structure de la bentonite.

## III. Les argiles pontées :

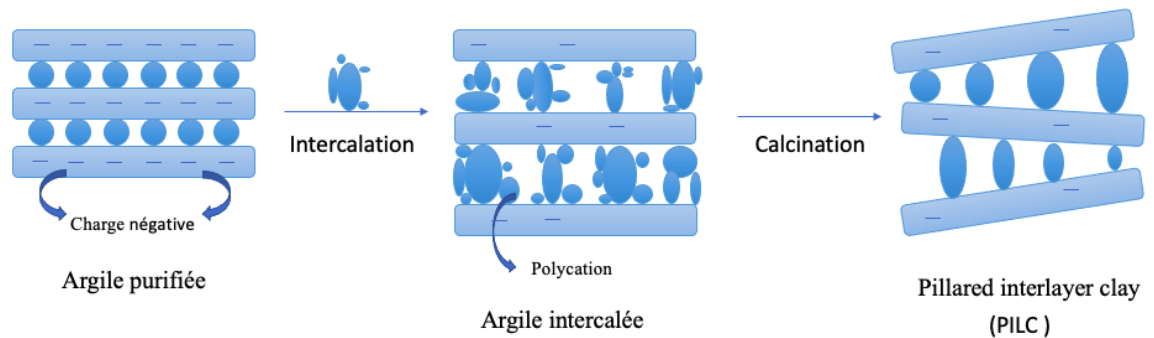
### III.1. Généralité :

Les argiles à piliers métalliques (PILC) sont obtenues par le procédé de pontage (Figure I.6), ce dernier consiste à intercaler par un échange cationique entre les feuillets de polycations métallique de natures différentes (organiques, minérales, chargés ou neutre) afin d'obtenir des matériaux à structure rigide , microporeux et surtout d'augmenter l'espace interfoliaire[13]. Le pontage se base sur trois notions :

- 1) L'intercalation : C'est la première étape du pontage. C'est une insertion quasi-réversible entre les feuillets des argiles gonflantes d'espèces chimiques variées (minérales, organiques, neutres ou chargées). Les distances interfoliaires  $d_{001}$  observées par diffraction des rayons X subissent une augmentation considérable parfois à cinq fois la distance initiale du feuillet isolé.
- 2) Le phénomène d'irréversibilité et de stabilité thermique : L'ouverture des feuillets ne résiste généralement pas à l'augmentation de la température, il y a risque de lessivage des éléments structuraux.

# Chapitre I : Étude bibliographique

- 3) La porosité : Il est évident que si tout l'espace interlamellaire est rempli et qu'aucune molécule ne peut y accéder, la notion de tamis moléculaire est perdue.



**Figure I.6:** Les différentes étapes du pontage d'une argile.

## III.2. Caractéristiques :

Les caractéristiques recherchées lors du pontage sont les suivantes[14] :

- Un écartement  $\Delta d$  entre les feuillets suffisamment important ; celui-ci est lié à la stabilité thermique de l'argile, à la nature de la famille argileuse ainsi qu'à la taille du pilier.
- La surface totale développée est supérieure à celle de l'argile naturelle.
- Une acidité développée qui peut être de force et d'origine différente (acidité de Bronsted ou de Lewis).

## III. 3. Facteurs influençant l'intercalation des argiles :

Les facteurs influençant le pontage des argiles sont nombreux, nous les citons comme suit[15] :

- La nature du cation échangeable initial de l'argile joue un rôle certain, puisque la première étape du traitement est une intercalation par échange cationique. Souvent ce cation est le sodium, ce qui permet d'avoir une argile de départ bien dispersée où l'échange est plus facile à réaliser.
- La nature de l'argile elle-même est très importante, tant du point de vue minéralogique (composition des feuillets, origine de la charge, densité de la charge et sa distribution) que du point de vue textural (dimension et forme des feuillets et ses agrégats).
- L'anion utilisé comme source de polymère (nitrate, chlorures, sulfates,...) influe sur le mécanisme de la modification des argiles.
- Le rôle du pH qui est lié à la fois aux concentrations initiales et au rapport OH /M (métal à intercalé).
- Le rôle de la température de traitement.
- Le temps et la température de maturation de l'argile dans la solution du polymère.

# Chapitre I : Étude bibliographique

## III. 4. Propriétés catalytiques des argiles pontées au titane :

Vu l'abondance de l'argile et la facilité de synthèse des argiles pontées, ces nouveaux matériaux sont utilisés comme tamis moléculaire et surtout comme catalyseurs pour un large éventail de réactions chimiques[16, 17]. Nous présentons dans le Tableau I.1 ci-dessous quelques réactions récentes catalysées par des argiles pontées aux titanes.

**Tableau I.1** : Quelques travaux réalisés en utilisant les argiles intercalées aux titanes.

Auteur	Catalyseur	Réaction
N. Wen et coll. [18]	Fe/Ti-PILC	Réduction du NO avec le propène
M. Chauhan et coll. [19]	Montmorillonite intercalée au titane Ti-PILC	Adsorption de : amoxicilline, imipramine, diclofenac-sodium, et paracetamol de l'eau
X. Zheng et coll. [20]	Chitosanmodified Ti-PILC	Réactions de couplage des halogénures d'aryle avec les phénylacétylènes
K. Vellayan et coll. [21]	Pd- Cu/ Montmorillonite intercalée au titane Pd- Cu/ Ti-PILC	O-, N- and S-arylation des amines et des phénols
J. Cheng et coll. [22]	V-Ce /Ti-PILC	Réduction catalytique de NO
P. Lu et coll. [23]	Montmorillonite intercalée au titane Ti-PILC	Reduction du 2-nitrophenol en 2-aminophenol
B. González et coll. [24]	Montmorillonite intercalée au titane et dopée au Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	photodegradation de l'antibiotique trimethoprim

## IV. Oxyde de cérium :

L'oxyde de cérium CeO<sub>2</sub> cristallise dans une maille de type fluorine, dans le groupe d'espace Fm-3m. Cette structure correspond à une maille cubique faces-centrées (CFC) de cations Ce<sup>4+</sup> dont l'ensemble des sites octaédriques est occupé par les anions O<sup>2-</sup>. Il présente un double degré d'oxydation +III/+IV[25, 26]. Celui-ci rend les oxygènes du réseau très mobiles, voire labiles, et facilite la création de lacunes d'oxygènes, le Ce<sup>4+</sup> se réduisant en Ce<sup>3+</sup> pour conserver l'électroneutralité[27, 28]. Ce double degré d'oxydation en fait un excellent catalyseur avec des propriétés d'oxydo-réduction remarquables, servant aussi de « réservoir à oxygène » [29] pour les réactions catalysées par d'autres éléments ou matériaux, (Au, Fe, Ni, CuO, Pt, TiO<sub>2</sub>, etc.)[30-32] dont il augmente voire révèle l'activité lorsqu'il leur est associé[29]. La cérine présente de multiples intérêts pour des applications variées. Elle est utilisée comme abrasif, dans l'élimination de la suie des gaz d'échappement des moteurs

# Chapitre I : Étude bibliographique

diesel[33], la transformation des gaz nocifs (CO, NO<sub>x</sub>) [34], la coloration et la décoloration des verres et aussi dans le domaine de la photocatalyse[35].

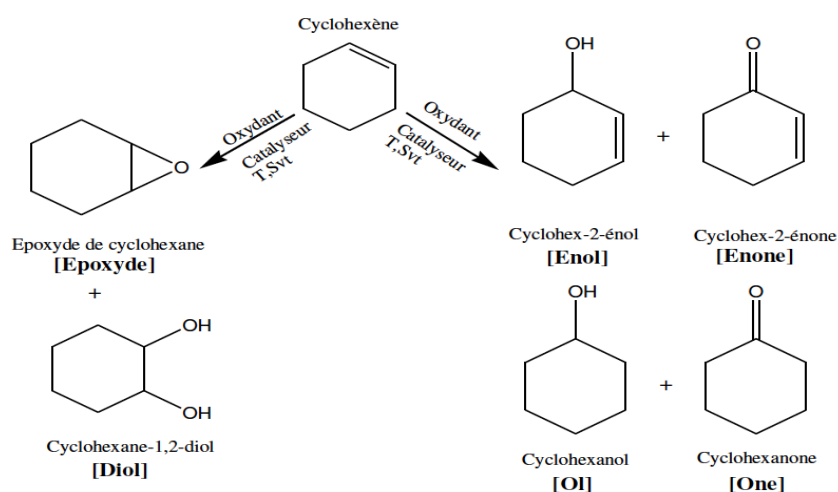
Le Tableau I.2 suivant regroupe quelques réactions réalisées en utilisant des catalyseurs à base d'oxyde de cérium:

**Tableau I.2:** Quelques travaux réalisés en utilisant l'oxyde de cérium.

Auteur	Catalyseur	Réaction
A. Tamin et coll. [36]	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CeO <sub>2</sub>	Oxydation catalytique de H <sub>2</sub> S en S <sub>x</sub> et H <sub>2</sub> O à basse température
N. Gallucci et coll. [37]	CeO <sub>2</sub> nanoparticles	Photodégradation de l'Ibuprofène
M. Xiao et coll. [38]	M (M = Mn, Co, Cu)-CeO <sub>2</sub> catalyseurs	Oxydation catalytique de CO à basse température
M. J. Kim et coll. [39]	Mn-Ce/TiO <sub>2</sub>	Réduction de NO
M. R. Ahasan et coll. [40]	CeO <sub>2</sub> / CuOx	Oxydation catalytique de CO
W. Wang e coll. [41]	CeO <sub>2</sub>	Sélective catalytique réduction de NO <sub>x</sub> avec NH <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> -SCR)
M. Li et coll. [42]	Ce/HZSM-5	Oxydation du dichlorométhane (DCM)

## V. Oxydation du cyclohexène :

L'oxydation des oléfines et particulièrement le cyclohexène conduit à plusieurs produits oxygénés essentiels en chimie fine et en pharmacie. La figure I.7 représente les produits obtenus.



**Figure I.7:** Schéma réactionnel de la réaction d'oxydation du cyclohexène.

## Chapitre I : Étude bibliographique

L'oxydation est menée en présence d'oxydants tels que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[43], O<sub>2</sub>[44, 45] et TBHP [46, 47] et peut être catalysée par un grand nombre de catalyseurs homogènes et hétérogènes. Elle est influencée par un certain nombre de facteurs, notamment : la nature du solvant : n-Heptane, Toluène, Acétone ... etc., la température, le temps de réaction, la quantité de catalyseur et de l'oxydant. Le tableau suivant récapitule quelques travaux publiés pour cette réaction.

**Tableau I.3 :** Quelques réactions d'oxydation du cyclohexène en catalyse hétérogène.

Auteur	Catalyseur	Oxydant	Conversion	Sélectivité
L. Kuteranski et coll [48]	Co, Ce, et Pd /gamma-alumine	O <sub>2</sub>	84%	2-cyclohexene-1-ol 30% 2-cyclohexene-1-one 38% cyclohexane-1,2-diol 17%
J. G. Flores et coll. [49]	Fe-MOF (Metal-Organic Framework)	O <sub>2</sub>	35 %	Epoxyde 12 %
Y. Awoke et coll. [50]	Ti- PMO (Periodic Mesoporous Organosilica)	TBHP	30.45 %	Epoxyde 94 %
Z. Tang et coll. [51]	titanosilicate MWW (zéolithe)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	25.9%	Epoxyde 70,1% cyclohexane-1,2-diol 21,7%
M. Abboud [52]	NiO nanoparticules	(m-CPBA)	91 %	Epoxyde 53 %
J. Zhou et coll. [53]	Mo-MnO <sub>2</sub>	TBHP	32,4 %	2-cyclohexene-1-ol 37 % 2-cyclohexene-1-one 63 %
D. Habibi et coll. [54]	(SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	TBHP	84 %	2-cyclohexene-1-one 95 %
Z.Y. Cai et coll. [55]	Au/La-OMS-2	O <sub>2</sub>	48 %	2-cyclohexene-1-ol 40,3%, 2-cyclohexene-1-one 44 % Epoxyde 2,5 %
M. Ghiaci et coll. [56]	Ru/Co/Ce	TBHP	97,7%	2-cyclohexene-1-one 95 %

Les travaux effectués au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique ont connu des applications importantes en ce qui concerne la réaction d'oxydation du cyclohexène, tout en utilisant une variété de catalyseurs, en présence de divers oxydants et solvants. Le Tableau I.4 suivant rassemble la majorité des recherches réalisées.

## Chapitre I : Étude bibliographique

**Tableau I.4 :** Quelques travaux effectués au sein du laboratoire LCSCO.

Auteur	Catalyseur	Oxydant	Conversion	Sélectivités
S. El Korso et coll. [57]	VO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	TBHP	45 %	2-cyclohexene-1-ol 5 % 2-cyclohexene-1-one 18 % Epoxyde 77 %
Ah. Dali et coll. [58]	Ru/Ti-PILCs	TBHP	59 %	2-cyclohexene-1-ol 13 % 2-cyclohexene-1-one 87 %
H. Azzi et coll. [59]	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> mesoporeux	TBHP	78 %	2-cyclohexene-1-ol 43 % 2-cyclohexene-1-one 41 %
L. Driss et coll. [60]	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -TiO <sub>2</sub>	TBHP	46 %	2-cyclohexene-1-ol 6 % 2-cyclohexene-1-one 9 % Epoxyde 79 %
N. Belaidi et coll. [61]	V/Cr-PILC	TBHP	43 %	Epoxyde 71 %
S. Brahim et coll. [62]	V/Fe-PILC	TBHP	87 %	Epoxyde 67 %
M. Zerrouki et coll. [63]	PRuW/ Hmont Tungstophospho (aqua) ruthenate (PRuW)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	80%	Epoxyde 90 %
N. Ameer et coll. [64]	Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TBHP	63 %	2-cyclohexene-1-ol 43 % Cyclohexanone 57 %
S. Boudjema et coll. [65]	PVMo/HMont	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	81,5 %	cyclohexane-1,2-diol 91% Epoxyde 4 % Produits allyliques 5 %

### VI. Conclusion générale :

Le but de ce travail est de synthétiser des matériaux à base d'argile fonctionnalisée et supportés par la cérine CeO<sub>2</sub> afin de les tester dans la réaction d'oxydation du cyclohexene. Cette étude est une continuation des recherches effectuées au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique.

# Chapitre I : Étude bibliographique

---

## Références

- [1] N. El Yakoubi, Thèse de doctorat, Université Mohammed V, Rabat (2006).
- [2] M. T. Diatta, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2016).
- [3] L. Bouna, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2012).
- [4] S. Kouloughli, M.B. Lehocine, Sciences & Technologie. B, Sciences de l'ingénieur (2007) 34-42.
- [5] Z. Kara, S.B. Hachade, Mémoire de Master, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila (2019).
- [6] A. Suzzoni, Thèse de doctorat, Université de Sorbonne (2019).
- [7] X. Wang, H. Wang, Crystals 11 (2021) 244.
- [8] A. El Hachmi, Mémoire de Master, Université Abdelmalek Essaadi, Tétouan (2013).
- [9] I. Belamri, S. Hioul, Mémoire de Master, Université de Jijel (2019).
- [10] K. Dahmoune, K. Nouioua, H. Belaada, Mémoire de Master, Université Mohamed Boudiaf de M'sila (2021).
- [11] D. Kherroub, Thèse de doctorat, Université d'Oran (2016).
- [12] M.V. Villar, Thèse de doctorat, Université Complutense de Madrid (2021).
- [13] F. Gomri, Mémoire de Magister, Université de Setif (2010).
- [14] A. KERMICHE, A. KRAA, Mémoire de Master, Université Mohamed BOUDIAF de M'Sila (2019).
- [15] L.K. Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, F. Figueras, Micropor. Mat. 2 (1994) 525-535.
- [16] D.I. Nistor, N.D. Miron, I. Siminiceau, Sci. Stud. and Res. 7 (2006) 505-514.
- [17] B. Makhoukhi, Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen (2008).
- [18] N. Wen, S. Dong, Y. Su, W. Deng, B. Zhao, J. Environ. Chem. Eng. 8 (2020) 104555- 104563.
- [19] M. Chauhan, V. K. Saini, S. Suthar, J. Hazard. Mater. 399 (2020) 122832 - 122845.
- [20] X. Zheng, J. Zhao, Q. Liu, M. Xu, S. Yang, M. Zeng, C. Qi, X. Cao, B. Wang, Int. J. Biol. Macromol. 158 (2020) 67-74.
- [21] K. Vellayan, B. Gonzalez, R. Trujillano, M. A. Vicente, A. Gil, Appl. Clay Sci. 160 (2018) 126-131.
- [22] J. Cheng, Y. Song, Q. Ye, S. Cheng, T. Kang, H. Dai, Mol. Catal. 445 (2018) 111-123.
- [23] P. Lu, H. Wu, C. Liang, Y. Wei, Z. Song, Appl. Clay Sci. 205 (2021) 106052 - 106062.
- [24] B. Gonzalez, R. Trujillano, M. A. Vicente, V. Rives, S. A. Korili, A. Gil, Appl. Clay Sci. 167 (2019) 43-49.
- [25] A. Trovarelli, Catal. Rev. - Sci. Eng. 38 (1996) 436-520.
- [26] Y. Namai, K.I. Fukui, Y. Iwasawa, Catal. Today 85 (2003) 79-91.
- [27] C. Sun, H. Li, L. Chen, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 8475-8505.
- [28] D. Zhang, X. Du, L. Shi, R. Gao, Dalton Transactions 41 (2012) 14455-14475.
- [29] I. Moog, C. Feral-Martin, M. Duttine, A. Wattiaux, C. Prestipino, S. Figueroa, J. Majimel, A. Demourgues, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 20402-20414.
- [30] M. Montea, D. Gamarra, A. López Cámara, S.B. Rasmussen, N. Gyorffy, Z. Schay, A. Martínez-Arias, J.C. Conesa, Catal. Today 229 (2014) 104-113.
- [31] T. Bunluesin, R.J. Gorte, G.W. Graham, Appl. Catal. B: Environ. 15 (1998) 107-114.
- [32] L. Li, H. Wang, L. Zou, X. Wang, RSC Advances 5 (2015) 41506-41512.
- [33] A. Bueno-López, Appl. Catal. B: Environ. 146 (2014) 1- 11.
- [34] Z. Liu, J. Zhu, S. Zhang, L. Ma, S.I. Woo, Catal. Commun. 46 (2014) 90-93.
- [35] L. Xu, J. Wang, Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 10145-10153.
- [36] A. Tamin, A. Alaoui-Belghiti, S. Laasri, S. Touhtouh, F. Belhora, M. Louzazni, A. Hajjaji, Mater. Today: Proc. xxx (2022) xxx.
- [37] N. Gallucci, M. Hmoudah, E. Martinez, A. El-Qanni, M. Di Serio, L. Paduano, G. Vitiello, V. Russo, J. Environ. Chem. Eng. xxx (2022) xxx.
- [38] M. Xiao, X. Zhang, Y. Yang, X. Cui, T. Chen, Y. Wang, Fuel (2022) 323 (2022) 124379-127393.

## Chapitre I : Étude bibliographique

---

- [39] M. J. Kim, J. -R. Youn, S. J. Lee, I. S. Ryu, S. C. Nam, S. K. Jeong, S. G. Jeon, *J. Ind. Eng. Chem.* 108 (2022) 438-448.
- [40] M. Robayet Ahasan, Y. Wang, R. Wang, *Mol. Catal.* 518 (2022) 112085-112098.
- [41] W. Wang, Z. Xiong, J. Jin, W. Lu, H. Shi, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106836.
- [42] M. Li, J. Mo, X. Gu, Y. Zhou, M. Fan, S. Shen, Y. Chen, *J. Rare Earths* xxx (2021) xxx.
- [43] S. Balasubramanyan, S. Arayathody, S. Sugunan, B.N. Narayanan, *Mater. Chem. Phys.* 211 (2018) 23-33.
- [44] Y. Cao, H. Yu, F. Peng, H. Wang, *ACS Catalysis* 4 (2014) 1617-1625.
- [45] R. Aman, A. Clearfield, M. Sadiq, Z. Ali, *Catalysts* 8 (2018) 546-555.
- [46] J. Zhou, S. Cao, X. Yang, Q. Chen, X. Luo, M. Zheng, *React. Kinet. Mech. Catal.* 120 (2017) 567-578.
- [47] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, S. El Korso, S. Boudjema, A. Choukchou-Braham, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 14 (2019) 614.
- [48] L. Kuteranski, G. Kurowski, P. Jelen, M. Sitarz, P.J. Jodłowski, *J. Mol. Struct.* 1261 (2022) 132880-.
- [49] J. G. Flores, R. Delgado-García, M. Sanchez-Sanchez, *Catal. Today* 390-391 (2022) 237-245.
- [50] Y. Awoke, Y. Chebude, I. Díaz, *Catal. Today* 390-391 (2022) 246-257.
- [51] Z. Tang, Y. Yu, Z. Chen, D. Liu, N. Fang, H. Wu, Y. Liu, M. He, *Micropor. Mesopor. Mat.* 327 (2021) 111437-111445.
- [52] M. Abboud, *React. Kinet. Mech. Catal.* 131 (2020) 781-792.
- [53] J. Zhou, S. Cao, X. Yang, Q. Chen, X. Luo, M. Zheng, *React. Kinet. Mech. Catal.* 120 (2016) 567-578.
- [54] D. Habibi, A.R. Faraji, M. Arshadi, S. Heydari, A. Gil, *Appl. Catal. A: Gen.* 466 (2013) 282-292.
- [55] Z.Y. Cai, M.Q. Zhu, J.S. Chen, Y.Y. Shen, J. Zhao, Y. Tang, X.Z. Chen, *Catal. Commun.* 12 (2010) 197-201.
- [56] M. Ghiaci, B. Aghabarari, A.M. Botelho do Rego, A.M. Ferraria, S. Habibollahi, *Appl. Catal. A: Gen.* 393 (2011) 225-230.
- [57] S. El-Korso, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Advances* 5 (2015) 63382-63392.
- [58] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Advances* 5 (2015) 29167-29178.
- [59] H. Azzi, I. Rekkab-Hammoumraoui, L. Chérif-Aouali, A. Choukchou-Braham, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 14 (2019) 112-123.
- [60] D. Lahcene, A. Choukchou-Braham, *J. Chin. Chem. Soc.* 65 (2018) 1-7.
- [61] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Appl. Clay Sci.* 107 (2015) 14-20.
- [62] S Brahimi, S Boudjema, I Rekkab, A Choukchou-Braham, R. Bachir., *Res. J. Pharm., Biol. Chem.* (2015) 63.
- [63] M. Zerrouki, S. Boudjema, A. Choukchou-Braham, I. Rekkab-Hammoumraoui, *New J. Chem., RSC Advances* 42 (2018) 16287-16296.
- [64] N. Ameer, S. Bedrane, R. Bachir, A. Choukchou-Braham, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 374-375 (2013) 1-6.
- [65] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J. A. Mayoral, R. Bachira, J. M. Fraile, *RSC Advances* 5 (2015) 6853-6863.

# Chapitre II :

## Partie expérimentale

## Chapitre II : Partie expérimentale

---

### I. Introduction :

L'objectif de cette partie est d'examiner une argile de type montmorillonite et modifier sa structure en intercalant les polycations de titane afin d'écartier les feuillets, d'augmenter leur surface spécifique et de créer des sites actifs et des micropores pour l'utiliser comme support catalytique de la cérine. Les catalyseurs seront caractérisés par les différentes techniques et testés dans les réactions d'oxydation du cyclohexène.

### II. Traitement du support :

#### II.1. Purification de la bentonite :

La bentonite utilisée provient du gisement de Roussel, Hammam Boughrara (Maghnia situé à l'ouest d'Algérie). Cette argile naturelle est riche en montmorillonite. Le prétraitement physico-chimique de l'argile a pour but de la débarrasser de toutes les impuretés organiques et minérales (quartz, calcite, mica, carbonates, matières organiques, etc. ...) et d'obtenir une argile sodée ou acidifiée par substitution des cations échangeables ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , ...) par des cations sodium ou hydrogène [1].

Le prétraitement ou la purification de la bentonite se déroule en plusieurs étapes successives:

- Broyage de l'argile dans le broyeur en poudre fine.
- Tamisage de la poudre de bentonite.
- Séparation des particules argileuses fines ( $< 2 \mu m$ ) par sédimentation ; 10 g d'argile sont dispersés totalement dans un litre d'eau distillée par agitation pendant 2 h. Le filtrat est versé dans des éprouvettes de 1 litre, gardé à température ambiante. Les particules inférieures à 2  $\mu m$  de bentonite se retrouvent situées à 10 cm de la surface et sont séparées par siphonage. La bentonite purifiée a été obtenue après une centrifugation à 4000 tr/min suivie d'un séchage du solide à 80 °C dans une étuve. Le produit ainsi préparé a été broyé dans un mortier pour l'obtention de fines particules de tailles homogènes [2].

#### II.2. Préparation de la bentonite sodée (Na-Mont) :

La bentonite purifiée est lavée 4 fois avec une solution de NaCl (1M) pendant 4 h, puis avec de l'eau distillée jusqu'à élimination totale des ions chlorures. L'argile sodique recueillie par centrifugation à 4000 tr/min, est séchée à 80 °C à l'étuve pendant une nuit.

#### II.3. Préparation de la bentonite acidifiée (H-Mont) :

Dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, une quantité de HCl (1,5 M) est mélangé avec 4 g d'argile. Le mélange est laissé sous agitation pendant 4 h à 80 °C. L'argile acidifiée (H-Mont) recueillie après plusieurs lavages avec l'eau distillée (centrifugation à 4000 tr/min) est séchée à 80 °C dans l'étuve pendant une nuit et finalement calcinée à 250 ° pendant 2 h sous air dans un four.

## Chapitre II : Partie expérimentale

### II.4. Préparation des argiles pontées au titane par l'hydrolyse de l'isopropanoate de titane dans HCl :

La solution pontante est préparée comme suite : Une solution d'isopropanolate de titane  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  de concentration (1,5 M) est ajoutée goutte à goutte, à l'aide d'une burette, à une solution d'acide HCl (6 M). Après 1 h d'agitation, nous ajoutons de l'eau distillée dont le but de régulariser les concentrations finales en titane de 0,25 M et en HCl de 1 M afin d'obtenir un rapport  $H^+/Ti=4$ . Ce protocole a été décrit dans la bibliographie par L. KhalfallahBoudaliet coll. [3].

- Dans la première étape il y a la préparation de la solution polycation de titane qui se fait par une réaction d'hydrolyse du sel de titane en présence d'un acide. Cette étape dépend de plusieurs paramètres : le rapport acide/titane ( $H^+/Ti$ ), la nature de la source de titane, la nature de l'acide utilisé et le temps de vieillissement de la solution.
- Dans la deuxième étape, il y a l'ajout de la solution de polycations de titane à une suspension argileuse où elle dépend du rapport  $Ti/argile$  et de la vitesse d'addition de la solution de titane.
- Ensuite la calcination comme étape finale. Pour cela on a essayé de résumer les meilleures conditions dans le tableau suivant :

**Tableau II.1** : Conditions pour l'intercalation de l'argile au titane.

Rapport ( $H^+/Ti$ )	Source de titane	Acide d'hydrolyse	Temps de vieillissement	Rapport $Ti/argile$	Vitesse d'ajout	Température de calcination
4	Isopropyl de titane	HCl	1 h	5	3 gouttes /seconde	400 °C

### II.5. Intercalation de la solution pontante dans l'argile :

Pour obtenir 5 mmole de  $Ti/g$  d'argile, nous avons titré goutte à goutte, une solution d'argile (1 g d'argile (sodée ou acidifiée) dans 150 mL d'eau distillée) avec d'une quantité de la solution pontante. Le mélange obtenu est laissé sous agitation pendant 24 h. Ensuite le solide est séparé par centrifugation et puis lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et enfin séché dans une étuve à 80 °C durant une nuit. Après ce prétraitement, une calcination est réalisée à 400 °C pendant 4 h avec une montée de (5 °C/min). Les solides obtenus sont indexés : Ti-Na-Mont et Ti-H-Mont.

### II.6. Imprégnation de la cérine sur les argiles pontées au titane :

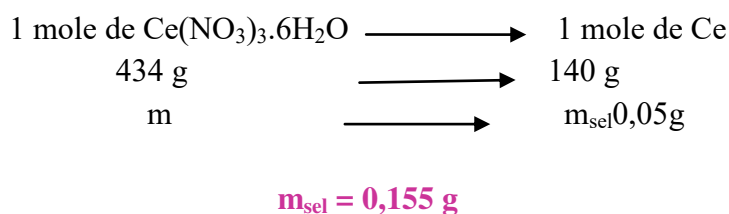
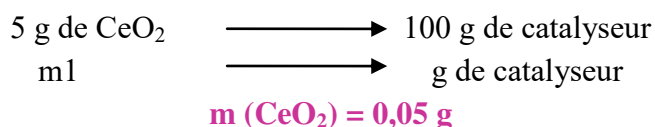
## Chapitre II : Partie expérimentale

L'imprégnation de la cérine sur les argiles pontées au titane consiste à dissoudre le sel précurseur de nitrate de cérium hexahydraté  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans de l'eau distillé. Ensuite cette solution est mise en contact sous agitation, avec le support. Le mélange est séché dans un bain de sable puis dans l'étuve à  $80\text{ }^\circ\text{C}$  pendant une nuit et enfin calciné à  $400\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 4 h avec une montée de  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .



Figure II.1 : Four de calcination.

Pour préparer 1 gramme du matériau 5%  $\text{CeO}_2/\text{Ti-PILC}$  :



### III. Caractérisation des catalyseurs préparés :

Dans cette partie nous allons étudier la morphologie et la cristallinité des catalyseurs préparés en appliquant des techniques physico-chimiques comme la diffraction des rayons X, l'adsorption/désorption d'azote pour déterminer la surface spécifique et le volume poreux, IRTF pour l'identification des groupements fonctionnels des catalyseurs et la spectroscopie Raman.

#### III.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

##### a. Principe :

## Chapitre II : Partie expérimentale

---

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases cristallines présentes. Elle consiste à faire diffracter les rayons X sur un échantillon solide plat ou une poudre. Le principe de cette méthode s'appuie sur l'irradiation d'un échantillon solide par un faisceau monochromatique de rayons X, de longueur d'onde du même ordre de grandeur que les distances interatomiques ( $0,1 < \lambda < 10$  nm), les rayons X sont diffusés par les atomes. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction [4] :

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

Avec

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident.

$\theta$  : angle de diffraction.

$d$  : la distance réticulaire entre les plans diffractants.

$n$  : nombre entier.

### b. Appareillage :

La préparation de l'échantillon consiste à le broyer afin d'obtenir une poudre très fine. Cette poudre est mise dans un porte échantillon ou sur un wafer de silicium pur dans le cas de faibles masses (5 mg à 20 mg d'échantillon) le tout est mis au milieu de la chambre du diffractomètre. Pour que les échantillons soient orientés d'une manière aléatoire et de faire en sorte qu'aucune direction de diffraction ne soit négligée, il faut que le porte échantillon tourne autour d'un axe vertical. Les différentes phases cristallines présentes dans l'échantillon seront identifiées par comparaison des diffractogrammes expérimentaux des fiches PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Center Of Diffraction Data). Enfin il est possible d'estimer la taille moyenne des cristallites selon la relation de Scherrer :

$$D = k \lambda / \cos\theta \quad [5]$$

Où  $D$  est la taille moyenne des cristallines (Å).

$K = 0,9$  la constante de Scherrer (fonction de la forme des cristallites).

$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident. ( $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,5406$  Å).

L'identification des phases a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de marque Rigaku MiniFlex 600, comprenant essentiellement un détecteur SC-70, de la faculté des sciences de l'Université Abou BakrBelkaidTlemcen. L'ensemble est piloté par PC avec un logiciel d'exploitation « pdlx2 » et les conditions dans lesquelles nous avons travaillé sont :  $2\theta = 2^\circ$  jusqu'à  $80^\circ$  avec une vitesse de  $1,5^\circ/\text{min}$  et un pas de  $0,03^\circ$ .

## Chapitre II : Partie expérimentale



Figure II.2 : Appareil de diffraction des rayons X.

### III.2. Mesure de la surface spécifique et le volume poreux (BET) :

#### a. Principe :

Le principe de la mesure repose sur les phénomènes d'adsorption et de désorption d'un gaz inerte (par exemple l'azote) sur des particules poreuses. Les différents procédés utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température sont fondés sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Le principe de cette mesure consiste à déterminer un volume d'une monocouche de molécules d'azote adsorbées sur le solide à étudier. L'équation de BET est comme suit [6] :

$$(P/P_0) / V (1-P/P_0) = (1/V_m * C_{BET}) + (C_{BET} - 1/V_m * C_{BET}) * P/P_0$$

V : Volume adsorbé dans les conditions normales de température et pression (cm<sup>3</sup> /g).

V<sub>m</sub>: Volume à la monocouche dans les conditions normales de température et pression.

P<sub>0</sub> : Tension de vapeur de l'adsorbat liquide (gaz).

C<sub>BET</sub> : Constante BET.

La surface de la monocouche et celle du solide sont supposées être égales et donc la connaissance de ce volume à partir du tracé de l'isotherme d'adsorption correspondant permet l'obtention de l'aire spécifique de l'échantillon S selon la relation suivante [7] :

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

S : surface spécifique (m<sup>2</sup> /g).

V<sub>m</sub> : volume du gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m<sup>3</sup>).

N<sub>A</sub>: nombre d'Avogadro (N<sub>A</sub>= 6,023.10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>).

## Chapitre II : Partie expérimentale

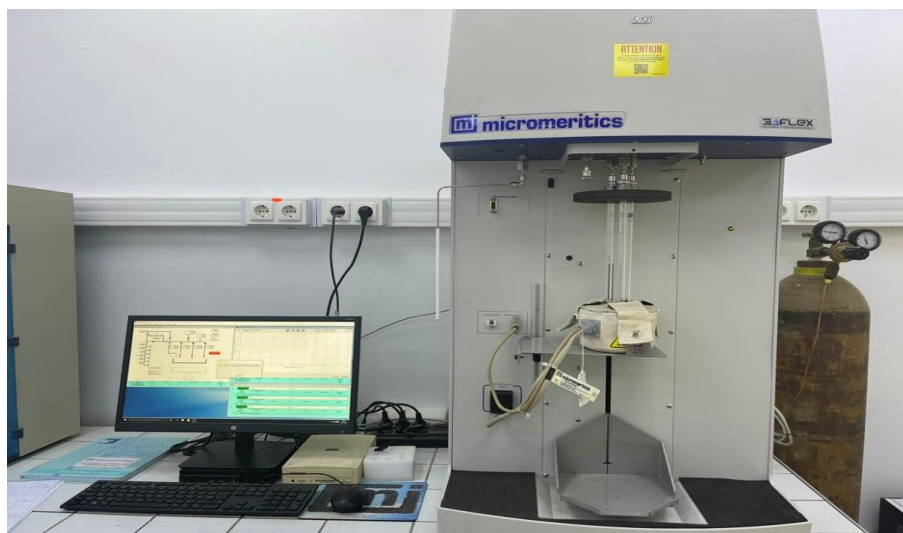
$S'$ : surface occupée par une molécule de gaz (pour  $N_2$ ,  $S = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ ).

$V_M$ : volume molaire de l'azote ( $\text{m}^3 / \text{mol}$ ).

$m$ : masse de l'échantillon en (g).

### b. Appareillage :

Dans cette méthode on a introduit une masse connue de l'échantillon dans une cellule de mesure puis on a réalisé un dégazage pendant 2 h à 250 °C sous un flux d'hélium et d'azote à une pression d'environ 100 mTorr. Après le dégazage, la quantification de la perte en masse est nécessaire en pesant de nouveau l'échantillon. Par la suite la cellule est placée dans la chambre de mesure puis dans un bain d'azote liquide à 77 K. La mesure de la désorption est réalisée après réchauffement de la cellule à température ambiante. Les mesures sont réalisées sur l'appareil micromeritics 3DFlex du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen.



**Figure II.3** : Appareil d'adsorption/désorption d'azote micromeritics 3DFlex.

### III.3. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

#### a. Principe :

La spectroscopie IR est une technique d'analyse qui permet de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires pour obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions. Les liaisons moléculaires vibrent selon des vibrations d'élongations ou de déformation en absorbant une partie de l'énergie à cause d'un rayonnement électromagnétique infrarouge donc y'aura une absorption d'énergie. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Il comprend 3 zones :

Le proche infrarouge (0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$  soit 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge (2,5 à 25  $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge (25 à 1000  $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ) [8].

## Chapitre II : Partie expérimentale

### b. Appareillage :

L'appareil employé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier et la méthode exploitée est de type ATR. Les phénomènes de réflexion, de réfraction, de diffusion et d'absorption sont créés par la radiation ayant pénétré préalablement à l'intérieur de l'échantillon, cette dernière est réémise dans toutes les directions.

L'appareil utilisé est spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IR-FT ; Perkin Elmer), Agilent Technologies Cary 600 series du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen.



**Figure II.4 :** Appareil de spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier Agilent Technologies Cary 600 series.

### III.4. Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie moléculaire qui repose sur l'interaction de la lumière avec la matière pour obtenir des informations sur la composition ou les caractéristiques de la matière étudiée [9].

#### a. Principe :

Lorsque la lumière interagit avec des molécules en milieux gazeux, liquide ou solide, la grande majorité des photons sont dispersés ou propagés mais l'énergie cinétique des photons excitateurs est conservée. Ce phénomène est appelé la diffusion élastique, ou diffusion Rayleigh. Un faible nombre de photons, environ 1 photon pour 10 millions, va se diffuser à une fréquence différente des photons excitateurs. Ce processus est appelé diffusion inélastique, ou effet Raman, ce dernier permet de déterminer la signature vibratoire d'une molécule, ce qui donne des indications sur sa structure et sur son mode d'interaction avec les molécules qui l'entourent.

## Chapitre II : Partie expérimentale

### b. Appareillage :

Toutes les techniques de la spectroscopie Raman consistent à irradier un échantillon par un laser, à rassembler le rayonnement diffusé, à rejeter la radiation Rayleigh diffusée, à différencier les photons Raman par leur longueur d'onde, et à détecter le spectre Raman qui en résulte.



(1)

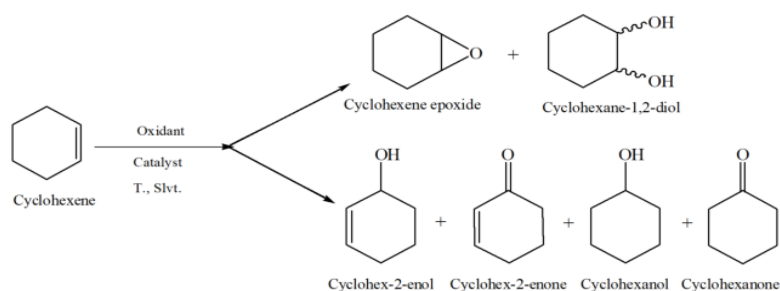
(2)

**Figure II.5:** (1) Spectroscopie Raman HORIBA Scientific (LabRAM HR Evolution) ; (2) Microscope installé.

Le spectromètre utilisé pour la réalisation des spectres Raman est de marque HORIBA Scientific (LabRAM HR Evolution) du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen (Figure II.5-1) du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen. Cet appareil est équipé d'un détecteur CCD et plusieurs sources de laser (512 nm, 633 nm et 1060 nm). Pour nos mesures nous avons utilisé le laser 633 nm. Ce laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope (Figure II.5-2), induisant une tâche lumineuse d'un diamètre de 1  $\mu\text{m}$  pour un objectif de grossissement de  $\times 100$  ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ )

### IV. Test catalytique :

#### IV.1. Mode opératoire du test catalytique:



**Figure II. 6 :** Produits obtenus pour la réaction d'oxydation du cyclohexène.

## Chapitre II : Partie expérimentale

L'oxydation du cyclohexène par TBHP a été utilisée comme réaction modèle pour l'étude de la performance catalytique des différents catalyseurs préparés. Cette réaction conduit généralement aux produits illustrés sur le schéma suivant : [10]

Les produits utilisés lors de la réalisation des tests catalytiques sont :

**Tableau II.2 :** Caractéristiques des produits utilisés.

Réactifs	Pureté	Toxicité et danger
Cyclohexène	99%	Inflammable
TBHP	70%	combustible
Heptane	99%	Nocif par inhalation
Triphénylphosphine	99%	Nocif et irritant

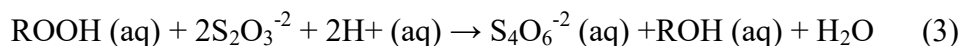
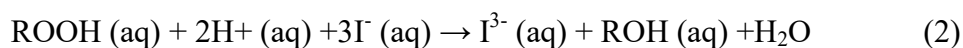
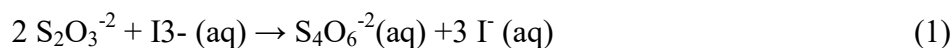
L'oxydant utilisé est commercialisé en solution aqueuse contenant 70 % en masse de TBHP. Dans le but d'éliminer la phase aqueuse, on prépare un mélange contenant un volume de 15 mL d'heptane (solvant) et 5,5 mL de TBHP, qui est agité pendant 24 h. La phase aqueuse est séparée de la phase organique à l'aide d'une ampoule à décanter, puis analysées par titrage iodométrique qui permettra de déterminer la concentration en TBHP contenue dans chaque phase. Le dosage iodométrique est effectué comme suit :

- ❖ **La phase aqueuse :** Dans un premier temps, dans un premier bécher, on dilue 1 mL de la phase aqueuse dans 10 mL d'eau. En parallèle dans un second bécher, on dissout 1 g de KI dans 10 mL d'eau et dans un troisième bécher, 0,5 mL d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  est dilué dans 10 mL d'eau. On mélange ensuite la solution de KI avec celle de l'acide puis on y additionne 1 mL de la phase aqueuse préalablement diluée (premier bécher). La couleur de la solution devient jaune suite à la formation des ions  $I^{3-}$ . Cette solution est titrée avec le thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  (0,1 M) après une agitation du mélange pendant 30 min à 40 °C.
- ❖ **La phase organique :** Dans un bécher, on dissout dans 10 mL d'eau, 2 g de KI. Dans un autre bécher on fait la dilution 0,5 mL d'acide sulfurique dans 10 mL d'eau. On mélange les 2 solutions et on y ajoute un volume d'1 mL de la phase organique. La couleur de la solution devient jaune suite à la formation des ions  $I^{3-}$ . Le mélange obtenu est maintenu sous agitation pendant 30 min à 40 °C, puis titrée avec la solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3$  (0,1 M).

### Méthode de calcul :

Les équations exprimant le dosage iodométrique sont :

## Chapitre II : Partie expérimentale



On détermine la concentration de la phase aqueuse et organique en TBHP à partir de l'équation (3), on remarque que 1 mole de TBHP réagit avec 2 moles de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  et donc la quantité de TBHP restante dans la réaction à l'instant  $t$  est :

$$n = \frac{c_a \times v_a}{2}$$

$C_a$  : concentration de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0,1M).

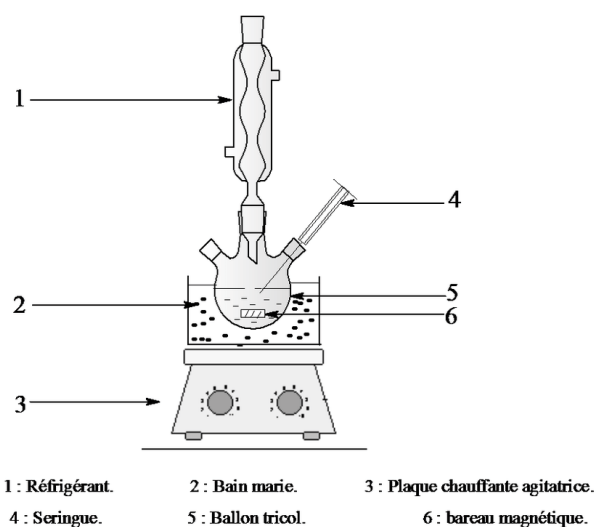
$V_a$  : volume de thiosulfate de sodium.

Ainsi la quantité de TBHP consommée lors de la réaction d'oxydation est :

$$n_{\text{TBHP}} = n_0 - n \text{ avec } n_0 : \text{La quantité de TBHP à l'instant } t_0$$

Les tests catalytiques sur la réaction d'oxydation du cyclohexène seront réalisés comme suit :

Dans un ballon bi-col muni d'un réfrigérant on introduit 10 mL d'heptane avec 3,5 mL de cyclohexène et 1 mL de 1,2 diméthoxyéthane (étalon interne), le tout est maintenu sous agitation et chauffage. Une fois le reflux atteint, on ajoute le mélange heptane-TBHP qui est la phase organique, à cet instant on considère le temps  $t_0$ . Après quelques secondes on ajoute à ce dernier mélange une quantité de 0,05 g du catalyseur. On prélève de 0,9 mL à l'aide d'une seringue avant et après l'ajout du catalyseur à  $t_0$ , après 3 h et enfin 6 h de réaction. De même un prélèvement de 1 mL du mélange réactionnel avant l'ajout du catalyseur est réservé pour le dosage iodométrique.



**Figure II.7 :** montage de la réaction d'oxydation du cyclohexène.

## Chapitre II : Partie expérimentale

### IV.2. Analyse par chromatographie en phase gazeuse CPG :

On a utilisé la technique de chromatographie en phase gazeuse CPG afin d'effectuer l'identification des produits. Cette technique permet la fraction des composés gazeux et l'analyse des mélanges. Le chromatographe YL INSTRUMENT 6500GC SYSTEM utilisé pour analyser les mélanges réactionnels, est muni d'une colonne capillaire (Agile HP-FFAP) remplie d'une phase stationnaire de polyéthylène glycol et équipé d'un détecteur FID couplé à un enregistreur [11].



Temps initial	3 min
Temps final	12 min
Montée de température	10°C /min
Température initiale	60 °C
Température finale	170 °C
Pression de H <sub>2</sub>	30 mL/min
Pression de N <sub>2</sub>	3,45 psi
Pression d'O <sub>2</sub>	300 mL/min

**Figure II.8 :** Appareil de la chromatographie en phase gazeuse et conditions expérimentales.

Le mélange à injecter est composé de 0,1 g de triphénylphosphine pour éviter d'abîmer la colonne avec 1 mL d'heptane et 0,9 mL du mélange réactionnel prélevé. Un volume de 0,5  $\mu$ L de ce mélange est prélevé à l'aide d'une micro-seringue et injecté dans la CPG pour obtenir un chromatogramme. Les conditions des analyses effectuées sont représentées dans le Tableau suivant :

Le tableau ci-dessous regroupe les temps de rétention des différents produits purs :

**Tableau II.3 :** Temps de rétentions des produits de la réaction.

Composés	Temps de rétention (min)
Cyclohexéne	4,44
Cyclohexénone	13,20
Cyclohexénol	13,43
Cyclohexanol	12,28
Cyclohexanone	10,64
Epoxyde	8,21
Cyclohexane-diol	23,62

## Chapitre II : Partie expérimentale

### IV.2.1. Principe de l'étalonnage :

Le principe de l'étalonnage est appliqué en deux étapes :

- ✓ La 1<sup>ère</sup> étape : déterminer les temps de rétention des différents produits et pour cela il faut injecter chaque produit seul.
- ✓ La 2<sup>ème</sup> étape : il faut préparer plusieurs mélanges avec des compositions différentes des constituants, ces derniers doivent bien être séparés par la colonne tout en gardant les mêmes conditions appliquées lors de l'analyse des produits de la réaction. La pente  $\lambda_i$  de la droite formée à partir de la surface (aire) en fonction de la concentration donne le coefficient de réponse de chaque produit, ce qui conduira par la suite à déterminer la concentration  $C_i$ .

Calcul de la conversion et de la sélectivité :

$$\text{Conversion (\%)} = [(A_0 - A) / A_0] \times 100$$

$$\text{Sélectivité (\%)} = A_i / \varepsilon A_i$$

$A_0$  : La surface initiale du cyclohexène.

$A$  : La surface finale du cyclohexène.

$A_i$  : La surface du produit.

Références :

- [1] G. Derafa, Mémoire de Magister, Université de Setif (2014).
- [2] N. Belmerabet, M. Hanieche, Mémoire de Master, Université de Jijel (2021).
- [3] L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, F. Figueras, *Microp. Mater.* 2 (1994) 525-535.
- [4] F. Serna, J. Lagneau, J.M. Carpentier, *Chimie Nouvelle* 4 (2014) 1-12.
- [5] H. Mellakh, Mémoire de Magister, Université de Constantine (2014).
- [6] J.L. Hebrard, Thèse de doctorat, L'institut National Polytechnique de Grenoble et l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (1987).
- [7] P. Atheba, G.K. Gbassi, B. Dongui, D.Bamba, F. S. Yolou, A. Trokourey, *Les Tech. Lab.* 8 (2014) 126-136.
- [8] M. Mattoussi, Thèse de doctorat, Université de Tunis et Université de Reims (2020).
- [9] S. Drissi, I. Anajar, Mémoire de Master, Université de Ouarzazate (2017).
- [10] S. Boudjema, H. Rabah, A. Choukchou-Braham, *Acta Phys. Pol. A* 132 (2017) 469-472.
- [11] F. Behar, F. Pineau, *Bull. Minéral.* 102 (1979) 611-621.

# Chapitre III :

## Résultats et discussions

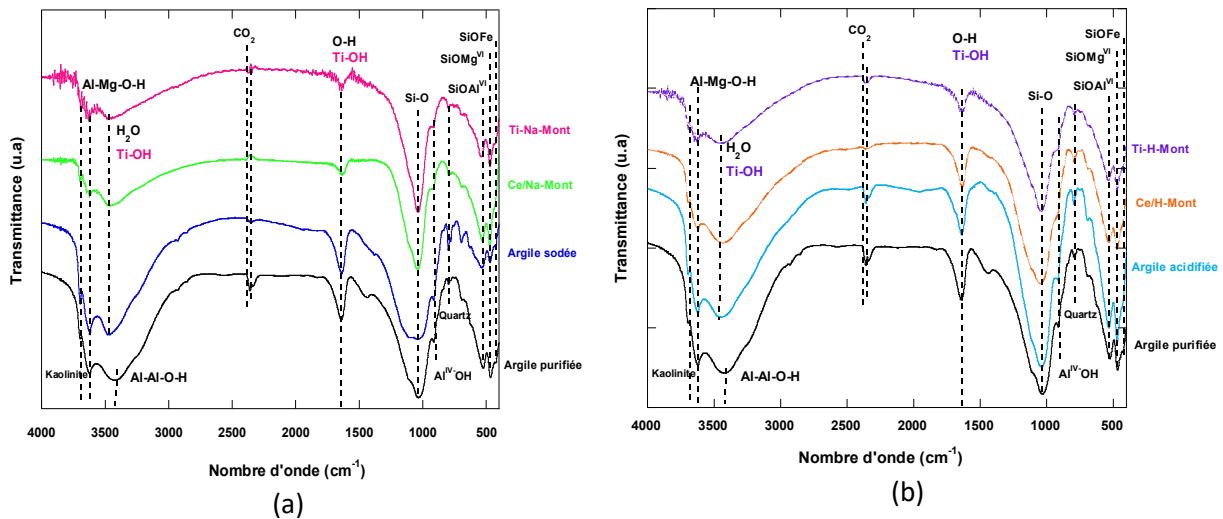
**I. Introduction :**

Dans ce chapitre, nous exploiterons les résultats des différentes analyses physico-chimiques pour les matériaux préparés : Argile purifiée (Mont), argile sodée (Na-Mont), Argile acidifiée (H-Mont), Argile intercalée (Ti- Na-Mont et Ti- H-Mont) et argile supportée sur cerine (5 %Ce/ Na-Mont et 5 %Ce/ H-Mont).

**II. Caractérisation des catalyseurs**

II.1. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les superpositions des spectres IR de l'argile purifiée Mont, de Na-Mont, Ti-Na-Mont (5 mmol), 5% Ce/ Ti-Na-Mont (5 mmol), H-Mont, Ti-H-Mont (5 mmol/g), et 5% Ce/ Ti-H-Mont (5 mmol/g), enregistrés pour des nombres d'onde  $\lambda^{-1}$  compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , sont reportées dans les Figures III.1 (a) et III.1 (b).



**Figure III. 1 :** Spectres IR des matériaux à base d’argile sodée (a) et acidifiée (b)

L’examen des spectres de la Figure III.1 (a) fait apparaître des bandes d'absorption que nous présentons comme suit :

➤ **Liaisons ou groupements O–H**

- Une bande qui s’étale entre 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de valence (élongation) de la liaison O–H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets[1, 2]. Le pic centré à 1640  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation des molécules H<sub>2</sub>O physisorbées entre les feuillets [3] à celles de la liaison Ti-OH pour l’argile intercalée .Ce pic apparait large englobe généralement deux bandes à 1680 et 1650  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux modes de déformation de l'eau coordonnée aux ions interfoliaires et de l'eau dans la sphère d'hydratation des cations respectivement [4].

- La bande située dans l'intervalle  $3200 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ , avec des pics intenses à  $3620 \text{ cm}^{-1}$  et à  $3460 \text{ cm}^{-1}$ , est très caractéristique des montmorillonites. Entre  $3420 - 3640 \text{ cm}^{-1}$ , le pic correspond aux vibrations d'élongation de la liaison des groupements O–H de la couche octaédrique coordonnés soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium ( $3640 \text{ cm}^{-1}$ ) soit à deux atomes d'aluminium ( $3420 \text{ cm}^{-1}$ ) [5, 6]
- La bande  $3460 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  [7] et aux vibrations d'élongation asymétriques Ti-OH [3, 8, 9] dans le cas des échantillons intercalés au titane (Ti- Na-Mont et Ti- H-Mont).

### ➤ Liaisons Si-O et Si-O-M<sup>VI</sup>

- Une bande intense à  $1050 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O [6].
- Les bandes situées à  $520, 460$  et  $420 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons  $\text{SiOAl}^{\text{VI}}$ ,  $\text{SiOMg}^{\text{VI}}$  et Si-O-Fe [10].

### ➤ Liaisons M<sup>VI</sup>-OH (M=Al, Mg, Fe)

- Dans les montmorillonites, les vibrations  $\text{Al}^{\text{VI}}\text{-OH}$  se manifestent à  $920 \text{ cm}^{-1}$ . Le partage du groupement OH entre le fer et l'aluminium, en position octaédrique, peut déplacer ce pic jusqu'aux environs de  $915\text{-}815 \text{ cm}^{-1}$ [11], c'est le cas de l'échantillon analysé de la Bentonite brute qui présente un pic à  $910 \text{ cm}^{-1}$ . Cela confirme particulièrement la présence du fer dans la structure des bentonites analysées.

### ➤ Impuretés

Des traces d'impuretés existent encore dans l'échantillon purifié et ceci par l'apparition des bandes :

- Les deux bandes d'absorption à  $790$  et  $800 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant au quartz avec des intensités relativement faibles sont observées [4]. Les épaulements observés à  $690$  et  $3700 \text{ cm}^{-1}$  correspondent à la kaolinite [4].

Après imprégnation les spectres demeurent presque identiques et nous pouvons alors attribuer ces bandes comme suite :

- Deux bandes situées aux environs  $2340$  et  $2360 \text{ cm}^{-1}$  sont relatives aux vibrations d'élongation antisymétrique du  $\text{CO}_2$  présent dans l'air [12].
- La bande présente à  $512 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison Ce-O [13].

## II.2. Caractérisation par spectrométrie Raman

La Figure III.2 représente le spectre Raman de l'argile purifiée.

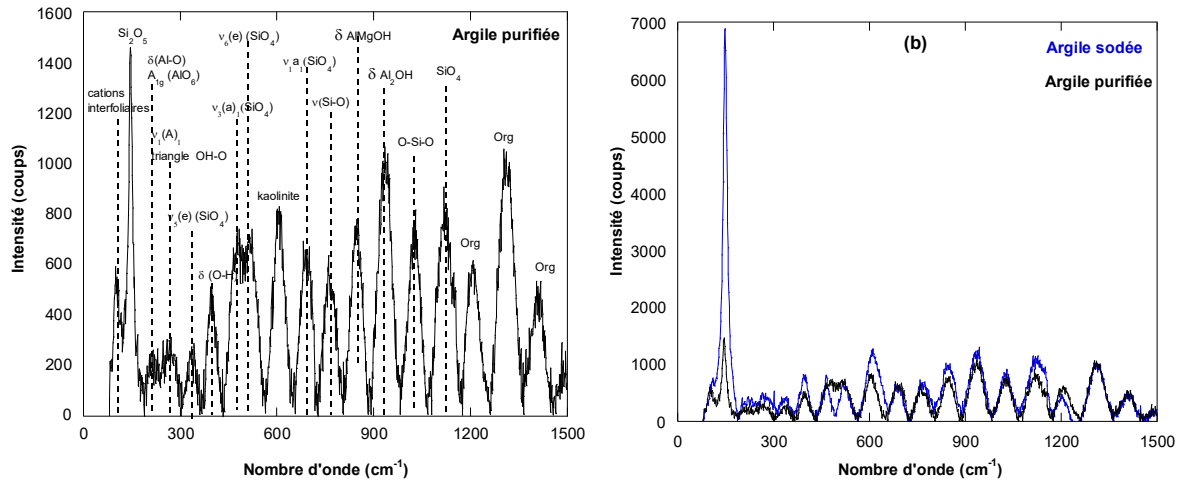


Figure III.2 : Spectres Raman de l'argile purifiée et sodée

Dans la région  $1110\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ , nous observons de faibles bandes. La bande située à  $1120\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode vibrationnel asymétrique  $v_3(f_2)$  de  $\text{SiO}_4$  [14]. Ce groupe était observé à un nombre d'onde supérieur à celui prédit par la théorie ( $1055\text{ cm}^{-1}$ ) et cela peut être attribué à la distorsion des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  de la symétrie  $T_d$  à la symétrie  $C_{3v}$  [15]. La faible bande située  $\sim 1027\text{ cm}^{-1}$  est assignée aux modes d'élongation asymétriques de O–Si–O [15]. La spectroscopie Raman peut détecter les vibrations de déformation de O-H dans la couche octaédrique à  $849\text{ cm}^{-1}$  [ $\delta(\text{AlMgOH})$ ] et  $936\text{ cm}^{-1}$  [ $\delta(\text{Al}_2\text{OH})$ ] [16]. La bande au environ de  $771\text{ cm}^{-1}$  a été initialement affecté aux vibrations des groupes agitées OH attachés à Al [15], mais cette bande était plus probablement les vibrations  $v(\text{Si} - \text{O})$  du quartz [17] (détectée par aussi par DRX et FTIR). La bande apparaissant  $\sim 700\text{ cm}^{-1}$  a été attribuée au mode  $v_1(a_1)$  des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  [15, 18]. Une bande d'intensité assez forte à  $600\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux groupes Si-O-Si de la kaolinite [16]. Cette impureté a été détectée par DRX et FTIR. La large et complexe bande dans l'intervalle [ $430\text{--}560\text{ cm}^{-1}$ ] provient probablement des modes de vibration internes  $v_6(e)$  et  $v_3(a_1)$  des  $\text{SiO}_4$  tétraédriques. La première est située à  $485$  et la seconde  $445\text{ cm}^{-1}$  [15, 19]. La bande à  $415\text{ cm}^{-1}$  est assignée à  $\delta(\text{O-H})$  de l'eau hydratant les cations intercalaires [15, 18]. La faible bande apparaissant  $\sim 340\text{ cm}^{-1}$  provient des modes de vibrations de  $v_5(e)$  des  $\text{SiO}_4$  tétraédriques déformés [19].

La large bande à  $270\text{ cm}^{-1}$  est probablement le mode vibratoire  $v_1(a_1)$  du triangle OH–O [15, 18, 20], alors que celle située à  $210\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode vibratoire  $v_1(A_{1g})$  des octaèdres  $\text{AlO}_6$  [14, 19]. La plus intense bande à  $145\text{ cm}^{-1}$  est courante pour les minéraux argileux et a été assignée à  $\text{Si}_2\text{O}_5$  sous forme d'anneau [14, 18]. Les bandes observées à  $107\text{ cm}^{-1}$  [18],  $1210\text{ cm}^{-1}$ ,  $1320\text{ cm}^{-1}$  et  $1412\text{ cm}^{-1}$  sont assimilées aux vibrations des cations

interfoliaires et aux impuretés organiques [17]. Le Tableau suivant récapitule l'affectation des bandes Raman de l'argile purifiée.

**Tableau III.1:** Affectation des bandes Raman de l'argile purifiée

Bande	Mode vibratoire
1120 cm <sup>-1</sup>	v(Si – O); mode vibrationnel asymétrique v <sub>3</sub> (f <sub>2</sub> ) de SiO <sub>4</sub> tétraédrique
1027 cm <sup>-1</sup>	v(O–Si – O); mode d'élongation asymétrique de SiO <sub>4</sub> tétraédrique
936 cm <sup>-1</sup>	δ(OH) ; lié à des cations octaédriques : δ(Al <sub>2</sub> OH)
849 cm <sup>-1</sup>	δ(OH) ; lié à des cations octaédriques : δ(AlMgOH)
771 cm <sup>-1</sup>	v(Si – O) du quartz
705 cm <sup>-1</sup>	δ(Si – O); mode symétrique v <sub>1</sub> (a <sub>1</sub> ) des tétraèdres SiO <sub>4</sub>
600 cm <sup>-1</sup>	Si-O-Si de kaolinite
485 cm <sup>-1</sup>	v(Si – O); mode de vibration interne v <sub>6</sub> (e) de SiO <sub>4</sub> tétraédrique
445 cm <sup>-1</sup>	δ(Si – O); mode de vibration interne v <sub>3</sub> (a <sub>1</sub> ) de SiO <sub>4</sub> tétraédrique
415 cm <sup>-1</sup>	δ(O-H) ; H <sub>2</sub> O hydratant les cations intercalaires
340 cm <sup>-1</sup>	v(Si – O); mode de vibration v <sub>5</sub> (e) de SiO <sub>4</sub> tétraédrique déformés
270 cm <sup>-1</sup>	δ(O-H) ; mode de vibration symétrique v <sub>1</sub> (a <sub>1</sub> ) du triangle O–H–O
210 cm <sup>-1</sup>	δ(Al-O) ; mode vibratoire v <sub>1</sub> (A <sub>1g</sub> ) des octaèdres AlO <sub>6</sub>
145 cm <sup>-1</sup>	δ(Si – O); Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> sous forme d'anneau
107 cm <sup>-1</sup>	vibrations des cations interfoliaires
1210 cm <sup>-1</sup>	
1320 cm <sup>-1</sup>	Impuretés organiques
1412 cm <sup>-1</sup>	

La Figure III.2 (b) représente le spectre Raman de l'argile sodée en superposition avec celui de l'argile purifiée. Nous notons que l'argile sodée a engendré des réflexions plus intenses en comparaison avec le spectre de l'argile purifiée et surtout la bande à 145 cm<sup>-1</sup> (δ(Si – O)). La large bande dans l'intervalle [430-560 cm<sup>-1</sup>] provenant des modes de vibration internes v<sub>6</sub>(e) et v<sub>3</sub>(a<sub>1</sub>) des SiO<sub>4</sub> tétraédriques est nettement mieux résolue.

Généralement, le phénomène de fluorescence est fréquent et imprévisible durant les mesures Raman, il affecte la qualité du spectre ; c'est le cas de l'argile acidifiée H-Mont (Figure III.3) et 5 %Ce/H-Mont. Certaines bandes caractéristiques de la montmorillonite sont masquées et que quelques bandes apparaissent.

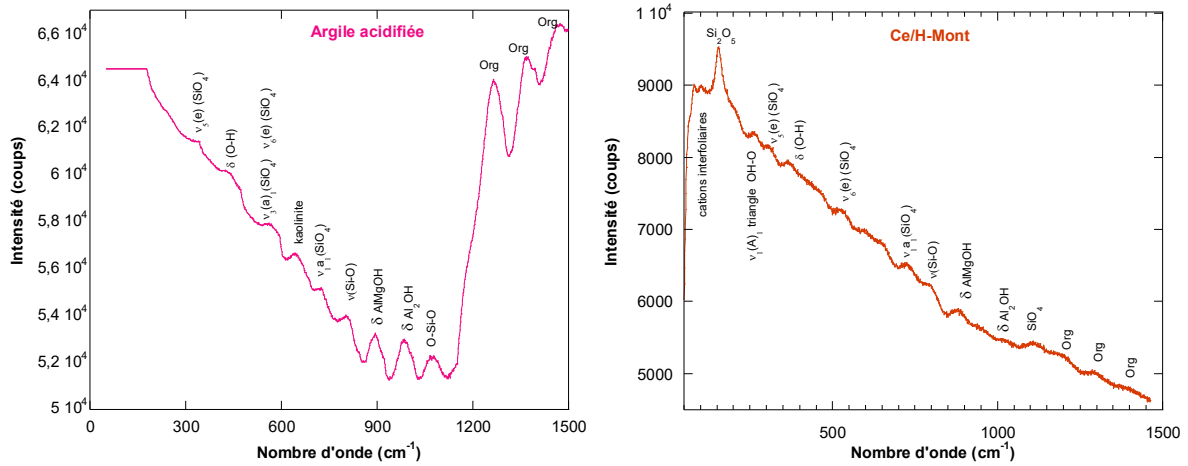


Figure III.3 : Spectres Raman de l’argile acidifiée H-Mont et supportée Ce/H-Mont

### II.3. Diffraction des Rayons X :

La Figure III.4 suivante reporte la superposition des diffractogrammes de l’argile purifiée, sodée et activée par acide (HCl).

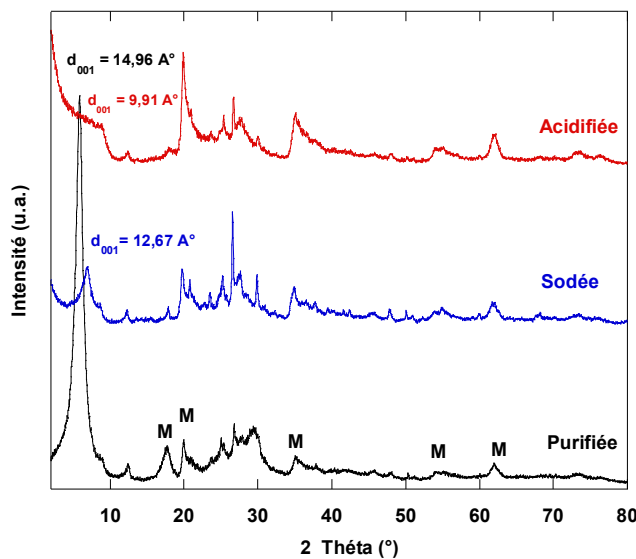


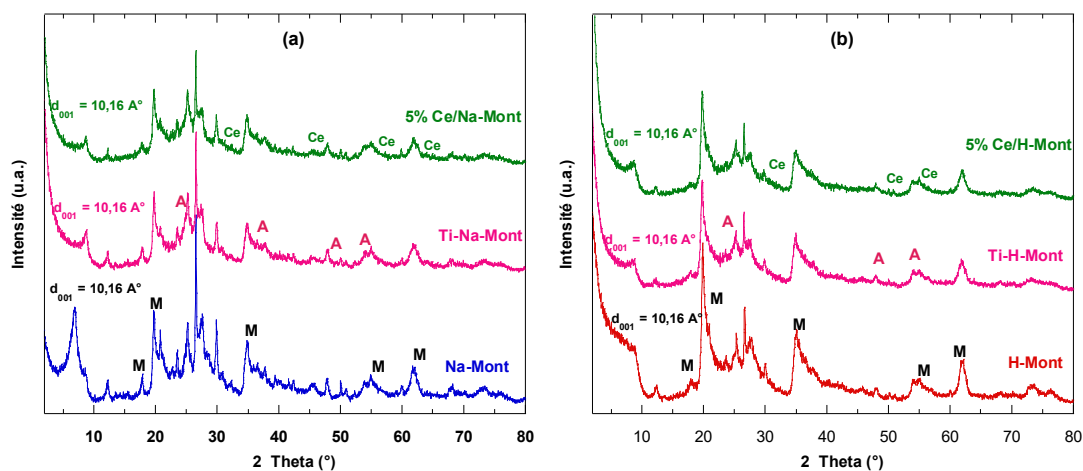
Figure III.4: Diffractogrammes de l’argile purifiée, sodée et activée par acide (HCl).

Le diffractogramme de l’argile purifiée montre les diffractions caractéristiques de la montmorillonite à  $2\theta = 19,7^\circ, 35,5^\circ, 54^\circ$  et  $64^\circ$  [21, 22]. La réflexion à  $2\theta = 5,90^\circ$  qui paraît considérablement intense, est typique de la distance basale  $d_{001}$  (14,96 Å). Cette valeur représente la distance entre deux couches d’argile, y compris l’épaisseur de la couche (9,6 Å) [23]. En revanche, les réflexions des phyllosilicates paraissent moins résolues et moins intenses dans le diffractogramme de la fraction sodée (Na-Mont) par comparaison à celui de l’argile purifiée. La position de la diffraction  $d_{001}$  est décalée vers les valeurs plus élevées à 2

$\theta = 6,98^\circ$  et correspond à  $d_{001} = 12,67 \text{ \AA}$ . Un résultat identique a été obtenu par X. Liang et coll. [23, 24]. Cette baisse est due au départ des cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{K}^+$  remplacés par les cations  $\text{Na}^+$  de rayons atomiques plus petits [8]. La distance entre les couches (espace interfoliaire) est environ  $3,07 \text{ \AA}$ , typique pour les ions de sodium hydratés [25]. Ce résultat démontre la validité de l'échange homoionique. Par ailleurs, l'intensité de la diffraction (001) pour l'argile acidifiée (H-Mont) a diminué ( $2\theta = 8,93^\circ$ ,  $d_{001} = 9,91 \text{ \AA}$ ), indiquant que l'activation de l'acide peut provoquer une désalumination qui conduit à un effondrement partiel de la structure [26, 27].

En intercalant les échantillons sodés et acidifiés (Figure III.5 a et b), la réflexion principale  $d_{001}$  de Ti-Na-Mont (5 mmole/g) ou de Ti-H-Mont (5 mmole/g) est identique et est observée à  $2\theta = 8,71^\circ$  correspondant à un espacement basal égale à  $10,16 \text{ \AA}$ . Nous observons sur ces deux matériaux l'apparition des diffractions de  $\text{TiO}_2$  (anatase) à  $2\theta = 25^\circ$ ,  $38^\circ$ , et  $48^\circ$  [28, 29]. L'intercalation de H-Mont a provoqué une augmentation de l'espace interfoliaire ce qui indique que  $\text{TiO}_2$  s'est formé entre les feuillets [30]. La diminution de l'intensité des réflexions après l'intercalation révèle par contre que le processus d'intercalation a diminué l'ordre des couches (non parallèle), le Ti-H-Mont étant partiellement délamellé [31].

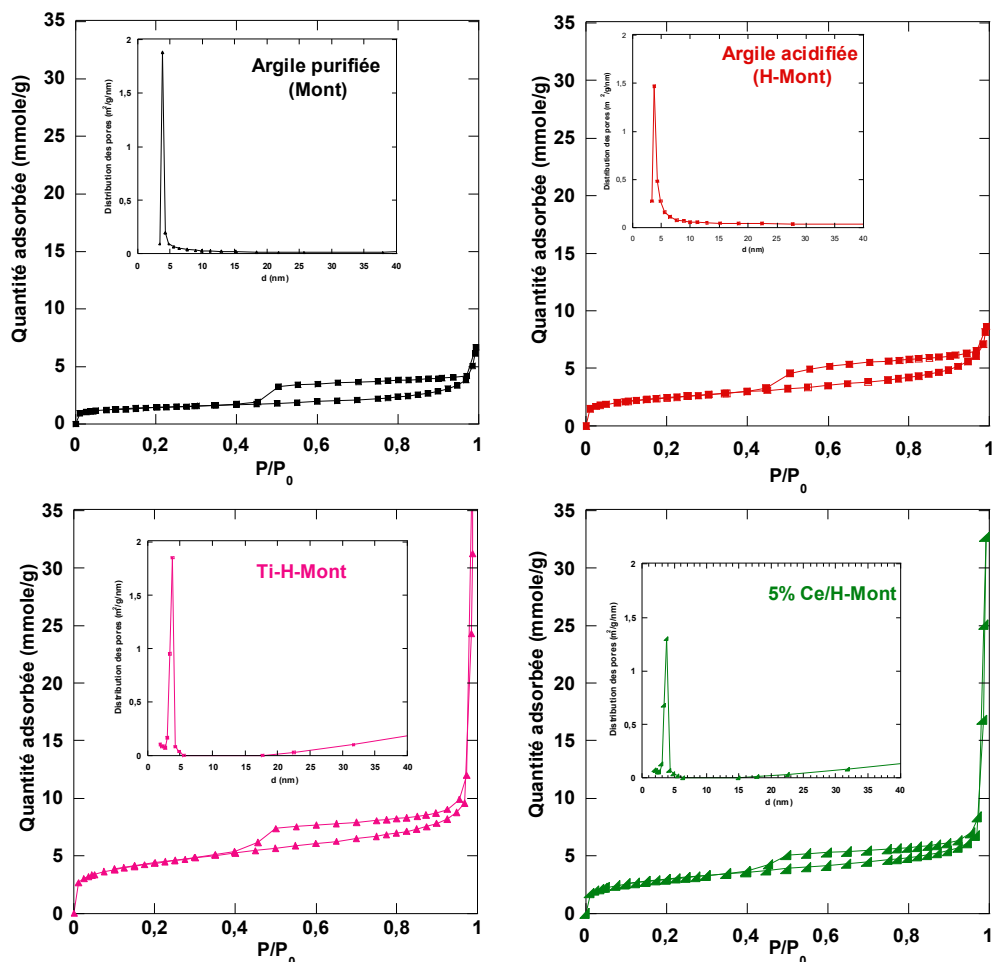
En revanche, avec Na-Mont, l'intercalation a provoqué une diminution de l'espace interfoliaire (de  $12,67 \text{ \AA}$  à  $10,16 \text{ \AA}$ ) indiquant une structure désordonnée [32]. En supportant la cérine sur Ti-Na-Mont ou de Ti-H-Mont, cette distance basale ne change pas, par contre l'intensité des réflexions baisse encore plus. Les réflexions de  $\text{CeO}_2$  apparaissent à  $2\theta = 32,59^\circ$ ;  $46,64^\circ$ ;  $56,65^\circ$  et  $63,07^\circ$ , attribués aux plans cristallins (200), (220), (311) et (222) respectivement, et correspondent à la structure cubique fluorite de  $\text{CeO}_2$  (JCPDS34 - 0394) [33].



**Figure III.5 :** Diffractogrammes des rayons X des matériaux intercalés et supportés :  
(a) sodé et (b) acidifié

II.4. Mesure par Adsorption –désorption de l’azote :

Les isothermes d’adsorption-désorption de l’azote enregistrées sur les échantillons : argile purifiée, acidifiée, intercalée au titane (5 mmole/g) et 5% Ce/H-Mont sont données dans la Figure III.6.



**Figure III.6 :** L’isotherme d’adsorption –désorption de l’azote de :  
Mont, H-Mont, Ti-H-Mont et Ce/H-Mont

L’isotherme d’adsorption –désorption de l’azote de l’argile purifiée est de type IV avec une boucle d’hystérésis de type H4 selon la classification de l’IUPAC [34]. Aux faibles pressions ( $P/P_0 < 0,01$ ), on parle de microporosité et la boucle d’hystérésis H4 indique la présence de mésopores [3]. Les pores associés sont généralement en formes de fentes étroites qui se créent entre des plaques [31]. L’analyse de la distribution des pores déterminée à partir de la branche de désorption de l’isotherme d’adsorption de  $N_2$  en appliquant la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) prouve que la taille moyenne de pore pour l’argile purifiée est dans la région mésoporeuse. L’isotherme de l’argile activée par acide est presque identique à celle de la

fraction purifiée et aucun changement des propriétés texturales n'est noté. En intercalant le titane sur l'argile acidifiée, l'isotherme est toujours de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H4 selon la classification de l'IUPAC. Ceci montre que les feuillets sont liés entre eux de façon rigide où une condensation capillaire de N<sub>2</sub> s'est produite [35]. Nous notons que la surface spécifique a presque triplée (de 110 à 339 m<sup>2</sup>/g), ceci démontre que les particules de TiO<sub>2</sub> sont principalement situées dans l'espace interfoliaire comme piliers, mais également présentes sur les surfaces externes de montmorillonite [36]. En dopant la cérine sur l'argile acidifiée, nous notons une augmentation de la surface spécifique. Ceci montre que les particules de cérine sont bien dispersées sur la surface du support [37]. Le volume poreux ainsi que la taille moyenne des pores ont eux aussi subi une augmentation importante. Le Tableau III.2 récapitule les propriétés texturales déduites de ces isothermes.

**Tableau III.2** : Caractéristiques texturales déterminées par l'adsorption-désorption d'azote.

Matériau	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Taille moyenne des pores (nm)
Mont	110	0,24	6,9 (mésopores)
H-Mont	109	0,28	6,3 (mésopores)
Ti-H-Mont	339	1,67	25
Ce/H-Mont	228	1,11	23
Ce/Na-Mont	160	0,36	15

### III. Oxydation du cyclohexène en présence de différents solvants :

Pour ce travail, la réaction d'oxydation du cyclohexène en présence de différents solvants a été choisie comme réaction modèle pour l'étude des performances des catalyseurs préparés. Les produits obtenus sont le cyclohex-2-énol, cyclohex-2-énone, cyclohexanol, cyclohexanone, l'époxyde de cyclohexane et le cyclohexanediol. Suite à l'indisponibilité de la chromatographie en phase gaz et au manque de temps le test catalytique n'a pas pu être effectué.

### Références

- [1] X. Wang, B. Mu, A. Hui, A. Wang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 5383-5392.
- [2] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, S. El Korso, S. Boudjema, A. Choukchou-Braham, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 14 (2019) 614.
- [3] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Advances* 5 (2015) 29167-29178.
- [4] L. Bouna, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2012).
- [5] A. Mishra, A. Mehta, M. Sharma, S. Basu, *J. Alloys Compd.* 694 (2017) 574-580.
- [6] J. Arfaoui, L.K. Boudali, A. Ghorbel, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 171-178.
- [7] H. Bel Hadjltaief, S. Ben Ameer, P. Da Costa, M. Ben Zina, M. E. Galvez, *Appl. Clay Sci.* 152 (2018) 148-157.
- [8] A. Dali, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2015).
- [9] S. Ouidri, H. Khalaf, *J. Photochem. Photobiol. A* 207 (2009) 268-273.
- [10] B. Makhoukhi, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2008).
- [11] N. Belaidi, Magister, Université de Tlemcen (2010).
- [12] C.G. Maciel, T.d.F. Silva, M.I. Hirooka, M.N. Belgacem, J.M. Assaf, *Fuel* 97 (2012) 245-252.
- [13] R. Deus, M. Cilense, C. Foschini, M. Ramirez, E. Longo, A. Simões, *J. Alloys Compd.* 550 (2013) 245-251.
- [14] J.T. Klopogge, *Dev. Clay Sci.* 8 (2017) 150-199.
- [15] R. L. Frost, L. Rintoul, *Appl. Clay Sci.* 11 (1996) 171 - 183.
- [16] V. Kosarova, D. Hradil, I. Nemeč, P. Bezdicka, V. Kanicky, *J. Raman Spectrosc.* 44 (2013) 1570-1577.
- [17] J. L. Bishop, E. Murad, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 480-486.
- [18] M. Ritza, L. Vaculíkováá, J. Kupkova, E. Plevova, L. Bartonova, *Vib. Spectrosc.* 84 (2016) 7-15.
- [19] E. Loh, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 6 (1973) 1091-1104.
- [20] C. Rinaudo, M. Roz, V. Boero, M. Franchini-Angela, *J. Mineral. Geochem.* 12 (2004) 537-554.
- [21] H. Mao, B. Li, X. Li, L. Yue, J. Xu, B. Ding, X. Gao, Z. Zhou, *Micropor. Mesopor. Mat.* 130 (2010) 314-321.
- [22] V.K. Landge, S.H. Sonawane, M. Sivakumar, S.S. Sonawane, G. Uday Bhaskar Babu, G. Boczkaj, *Sustain. Energy Technol. Assess.* 45 (2021) 101194.
- [23] X. Liang, F. Qi, P. Liu, G. Wei, X. Su, L. Ma, H. He, X. Lin, Y. Xi, J. Zhu, R. Zhu, *Appl. Clay Sci.* 132-133 (2016) 96-104.
- [24] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *Appl. Clay Sci.* 107 (2015) 14-20.
- [25] L. Chmielarz, Z. Piwowarska, P. Kuśtrowski, A. Węgrzyn, B. Gil, A. Kowalczyk, B. Dudek, R. Dziembaj, M. Michalik, *Appl. Clay Sci.* 53 (2011) 164-173.
- [26] Y. H. Zhao, Y. J. Wang, Q. Q. Hao, Z. T. Liu, Z. W. Liu, *Fuel Process. Technol.* 136 (2015) 87-95.
- [27] C. Ooka, H. Yoshida, K. Suzuki, T. Hattori, *Micropor. Mesopor. Mat.* 67 (2004) 143-150.
- [28] D. Chen, G. Du, Q. Zhu, F. Zhou, *J. Colloid. Interface Sci.* 409 (2013) 151-157.
- [29] K. Sahel, M. Bouhent, F. Belkhadem, M. Ferchichi, F. Dappozze, C. Guillard, F. Figueras, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 205-210.
- [30] S. Zuo, M. Ding, J. Tong, L. Feng, C. Qi, *Appl. Clay Sci.* 105-106 (2015) 118-123.
- [31] B. González-Rodríguez, R. Trujillano, V. Rives, M.A. Vicente, A. Gil, S.A. Korili, *Appl. Clay Sci.* 118 (2015) 124-130.
- [32] D. Chen, G. Du, Q. Zhu, F. Zhou, *J. Colloid Interface Sci.* 409 (2013) 151-157.
- [33] D. C. Onwudiwe, B. M. Phadi, O. A. Oyewo, *J. Multidiscip. Scientific J.* 4 (2021) 154-168.
- [34] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [35] D. Chen, Q. Zhu, F. Zhou, X. Deng, F. Li, *J. Hazard. Mater.* 235-236 (2012) 186-193.
- [36] S. Ouidri, C. Guillard, V. Caps, H. Khalaf, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 431-437.
- [37] M. O. Miranda, B. Cruz Viana, L. M. Honório, P. Trigueiro, M. G. Fonseca, F. Franco, J. A. Osajima, E. C. Silva-Filho, *Minerals* 10 (2020) 132-146.

# Conclusion générale

## Conclusion générale

---

Ce travail a pour but de valoriser la bentonite de Maghnia en raison de sa disponibilité et surtout des propriétés qu'elle présente telles que : capacité d'échange spécifique, surface spécifique élevée, etc....

La bentonite a subi des étapes de purification ou les fractions argileuses dont la taille des particules est inférieure à 2  $\mu\text{m}$ , ont été isolées avec succès par sédimentation, suivi d'une homionisation par des ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{H}^+$ . Le pontage de l'oxyde de titane dans l'espace interfoliaire de l'argile a été réalisé en se basant sur les méthodes décrites dans la littérature.

L'ajout de l'oxyde de cérium sur l'argile a été effectué selon la méthode d'imprégnation en voie humide avec une teneur de 5 %.

L'évolution des propriétés texturales et structurales a été examinée à l'aide de plusieurs techniques de caractérisations à savoir : BET, DRX, IRTF et Spectroscopie Raman.

La mesure de la surface spécifique et le volume poreux montrent que tous les matériaux présentent des isothermes de type IV avec une boucle d'hystérésis H4. L'intercalation du titane et l'imprégnation de la cérine sur l'argile acidifiée a conduit à une augmentation de la surface spécifique.

La diffraction des rayons X a identifié les pics spécifiques à la montmorillonite, l'existence de l'oxyde de titane sous la variété anatase et un effondrement partiel de la structure suite à l'activation de l'argile par l'acide HCl.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a indiqué la présence des bandes caractéristiques des groupements O-H, des liaisons Si-O, Si-O- $\text{M}^{\text{VI}}$  et des liaisons  $\text{M}^{\text{VI}}$ -OH.

L'analyse de la spectroscopie Raman a montré que l'argile sodée engendre des réflexions plus intenses en comparaison avec le spectre de l'argile purifiée et surtout la bande de  $\delta(\text{Si} - \text{O})$  à  $145 \text{ cm}^{-1}$ .

Ces matériaux n'ont pas été testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexène à cause de l'indisponibilité de la chromatographie en phase gaz pour l'identification des produits.

## Résumé

En Algérie, depuis plusieurs années l'argile est exploitée industriellement grâce à ces réserves qui se localisent dans l'Oranie (ouest algérien) et particulièrement les gisements de Maghnia. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement ainsi que par des propriétés rhéologiques.

Dans le cadre de ce travail, un dispositif expérimental a été développé pour la préparation d'une argile de type bentonite sodée et activée par acide puis intercalée au titane. Ces argiles pontées ont été ensuite prises comme support pour l'imprégnation de l'oxyde de cérium.

Les matériaux préparés sont caractérisés par différentes analyses physico-chimiques notamment la DRX, IRTF, BET et Raman.

L'analyse texturale montre que l'intercalation du titane et l'imprégnation de la cérine sur l'argile acidifiée a conduit à une augmentation de la surface spécifique. Après avoir traité l'argile avec l'acide HCL, l'analyse DRX montre un effondrement partiel de la structure. L'analyse IRTF montre des bandes caractéristiques de déformation et d'élongation des liaisons Si-O et Si-O-M<sup>VI</sup>, des liaisons M<sup>VI</sup>-OH et des liaisons O-H de l'eau qui se trouve dans l'espace interfeuillet. L'analyse par spectroscopie Raman a montré que l'argile sodée engendre des réflexions plus intenses en comparaison avec le spectre de l'argile purifiée et surtout la bande de  $\delta(\text{Si} - \text{O})$  à  $145 \text{ cm}^{-1}$ .

**Mots clés :** Argile, Cérine, oxydation du cyclohexène, Argile pontée, Titane, TBHP.

## Abstract

In Algeria, for several years, clay has been industrially exploited, thanks to its reserves which are located in Oranie (western Algeria) and particularly the Maghnia deposits. It is characterised by a high capacity of adsorption, ionic exchange and swelling as well as by rheological properties.

In the framework of this work, an experimental device was developed for the preparation of a sodium and activated by acid, bentonite type clay and then intercalated with titanium. These pillared clays were then used as a support for the impregnation of cerium oxide.

The prepared materials are characterised by various physico-chemical analyses including XRD, FTIR, BET and Raman.

Textural analysis shows that the intercalation of titanium and the impregnation of ceria on the acidified clay led to an increase in the specific surface area. After treating the clay with HCL acid, the XRD analysis shows a partial collapse of the structure. FTIR analysis shows characteristic bands of deformation and elongation of Si-O and Si-O-M<sup>VI</sup> bonds, of M bonds M<sup>VI</sup>-OH and O-H bonds of water. Raman spectroscopy analysis showed that the soda clay generates more intense reflections compared to the spectrum of the purified clay and especially  $\delta(\text{Si} - \text{O})$  band at  $145 \text{ cm}^{-1}$ .

**Keywords:** Clay, Ceria, Cyclohexene oxidation, pillared clay, Titanium, TBHP.

## ملخص

في الجزائر ، تم استغلال الطين صناعيًا لعدة سنوات بفضل الاحتياطيات الموجودة في المنطقة الوهرانية غرب الجزائر وخاصة رواسب مغنية. يتميز الطين بالامتصاص العالي ، والتبادل الأيوني والقدرة على الانتفاخ بالإضافة إلى الخصائص الريولوجية. كجزء من هذا العمل ، تم تطوير جهاز تجريبي لتحضير طين من نوع البنتونايت يتم تنشيطه بواسطة الصودا و الحمض ثم يقحم مع التيتانيوم. ثم تم أخذ هذه الطين ذات اعمدة كركائز لتحميل اكسيد السيريوم.

شخصت المواد المحضرة بتحليلات فيزيائية كيميائية مختلفة بما في ذلك XRD و IRTF و BET و Raman يظهر التحليل التركيبي أن إقحام التيتانيوم و السيريا على الطين المحمض أدى إلى زيادة في السطح المحدد. بعد معالجة الطين بحمض HCL ، يُظهر تحليل XRD انهيارًا جزئيًا للهيكل. يُظهر تحليل IRTF نطاقات مميزة من التشوه والاستطالة لروابط Si-O و Si-O-MVI وروابط MVI-OH وروابط O-H للمياه الموجودة في مساحة الطبقة البينية. أظهر التحليل الطيفي لرامان أن طين الصودا يولد انعكاسات أكثر كثافة مقارنة بطيف الطين المنقى وخاصة نطاق  $\delta(\text{Si} - \text{O})$  عند  $145 \text{ سم}^{-1}$ .

**الكلمات المفتاحية :** طين ، سيرين ، أكسدة سيكلوهكسين ، طين مجسور ، تيتانيوم ، TBHP