



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DE TLEMCEEN



MÉMOIRE

Présenté à la

FACULTE DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du Diplôme de

MASTER EN CHIMIE

Option : **Chimie Appliquée en Catalyse, Environnement et Matériaux**

Par :

BENAZZA CHAHRAZED

Sur le thème

**Préparation et caractérisation de catalyseurs à base d'oxyde de magnésium
mésoporeux.**

Soutenu publiquement le 18/06/2017 à Tlemcen, devant le Jury composé de :

Président :	Mr BENABDALLAH Mohamed.	MCB à l'Université de Tlemcen.
Encadreur :	M^{me} BENDAHOU Karima.	MCA à l'Université de Tlemcen.
Examineurs :	M^{me} BOURI Rokia.	MCB à l'Université de Sidi Bel Abbés.
	M^{me} REKKAB Ilhem .	MCA à l'Université de Tlemcen.

*Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique.
BP 119, 13000 Tlemcen – Algérie*

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen ; sous la direction de Monsieur CHOUKCHOU-BRAHAM Noureddine Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

Je remercie ALLAH le tout puissant de nous avoir permis et aider à mener à terme ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à mon encadreur, M^{me} BENDAHOU Karima, pour tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail.

Je remercie très sincèrement Mr BENABDALLAH Mohamed, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant la présidence de ce jury.

J'exprime également mes plus vifs remerciements à M^{me} REKKAB Ithem, et à M^{me} BOURI Rokia qui ont accepté de juger ce travail.

Je remercie M^{lle} Nachet Souad, pour ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'elle m'a toujours témoignée.

Je remercie tous le personnel du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique 'LCSCO' de l'Université Abou Bekr BELKAD.

Je remercie toute fois M^{me} Bendahou Karima, M^{me} Cherif Leila, M^{me} BEBRANE-MERADE Sumeya, M^{me} Rekkab Ithem, et Mr BACHIR Redouane et tous mes enseignants qui m'ont aidé à accomplir jusqu'ici toutes les années de ma formation.

Enfin, je tiens à adresser un grand merci à tout le personnel du laboratoire, à Melle F. MOKRI ingénieure à LCSCO, NACER Amina et M^{me} NEGADJ Sofiene pour leur aide.

MeRei

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents, en témoignage de l'amour, du respect et de la gratitude que je leur porte.

A mon cher frère Med Redouane; mes soeurs, Assia, Nour El houda.

A tout mes amies ainsi que la promotion du 1^{re} année master, et les membres de laboratoires de catalyse et synthèse en chimie organique.

Et surtout à

M^{lle} Nacet Souad qui m'a beaucoup aidé pour terminer ce chemin. Et à tout ce qui me sont chers.

ChaHraZed

Sommaire

Introduction Générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I Etude bibliographique

I.	Aperçu générale.....	3
II.	Les matériaux poreux	3
III.	Les solides mésoporeux.....	3
III.1.	Classification des matériaux mésoporeux.....	4
III.1.1.	Les matériaux mésoporeux siliciques.....	4
III.1.1.1.	La famille M41S.....	4
III.1.1.2	Autres familles.....	5
III.1.1.2.1.	Type SBA-15.....	6
III.1.1.2.2.	Mécanisme de formation du SBA-15.....	6
III.1.1.3	Fonctionnalisation de la silice mésoporeux.....	7
III.1.1.3.1.	Fonctionnalisation par greffage post-synthèse.....	7
III.1.1.3.2.	Fonctionnalisation par synthèse directe.....	8
III.1.2.	Les matériaux mésoporeux non siliciques.....	8
III.1.2.1	Modes de synthèse.....	9
III.1.2.1.1	La réplication rigide (Hard Template).....	9
III.1.2.1.2	La réplication souple (Soft Template).....	9
III.1.2.1.3	Combustion.....	10
IV.	L'oxyde de magnésium.....	10
a.	L'oxyde de magnésium mésoporeux.....	10
Référence bibliographique		

Chapitre II Partie expérimentale

I.	Synthèse de nanoparticules d'oxyde de magnésium.....	12
I.1.	Préparation des matériaux mésoporeux SBA-15.....	12
I.2.	Post –synthèse des matériaux MgO/SBA-15 _n	13
I.3.	Synthèse par voie directe de MgO-SBA-15(n)	13

I.4.	Synthèse par voie directe de MgO-SBA-15(n) US assistée par ultrasons.....	14
I.5.	Méthode solvothermale.....	14
II.	Techniques de caractérisation	15
II.1.	Diffraction des rayons X.....	15
II.2.	Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourrière.....	16
II.3.	Analyse par Adsorption- désorption d'azote (BET).....	16
II.4.	Analyse par chromatographie en phase gaz (CPG).....	19
Référence bibliographique		

Chapitre III

Résultats et discussions

PARTIE I : CARACTERISATION DES MATERIAUX MESOPOREUX MgO-SBA-15_n

I-1.	Etude par adsorption-désorption d'azote.....	22
I-2.	Etude par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	23
I-3.	Etude par diffraction des rayons X (DRX).....	25

PARTIE II : TEST CATALYTIQUE

II-1.	Mode opératoire.....	26
-------	----------------------	----

Références bibliographique

Conclusion Générale.....	29
--------------------------	----

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

Les NANOSCIENCES sont l'ensemble des études concernant d'abord des « nano-objets » c'est-à-dire les entités matérielles dont la taille est de l'ordre du nanomètre (10^{-9} mètre) ensuite le changement de ces entités en nouvelles formes de la matière : les nanomatériaux. Elles représentent un développement très prometteur des sciences de la matière dans les années précédentes. Dans cette spécialité, le but sera le contrôle et la domination de propriétés physiques et chimiques par des voies impliquant l'échelon Atomique ou Moléculaire.

L'étude des nanomatériaux et de leurs propriétés fait appel à des règles qui ont l'origine de tous les domaines des sciences (physique, chimie, biologie, médecine...).

Il est évidemment maintenant de qualifier cette «nouvelle» science de nanosciences.

Il existe quatre types de nanomatériaux qui se différencient par le mode d'assemblage des nano-objets dans la matrice :

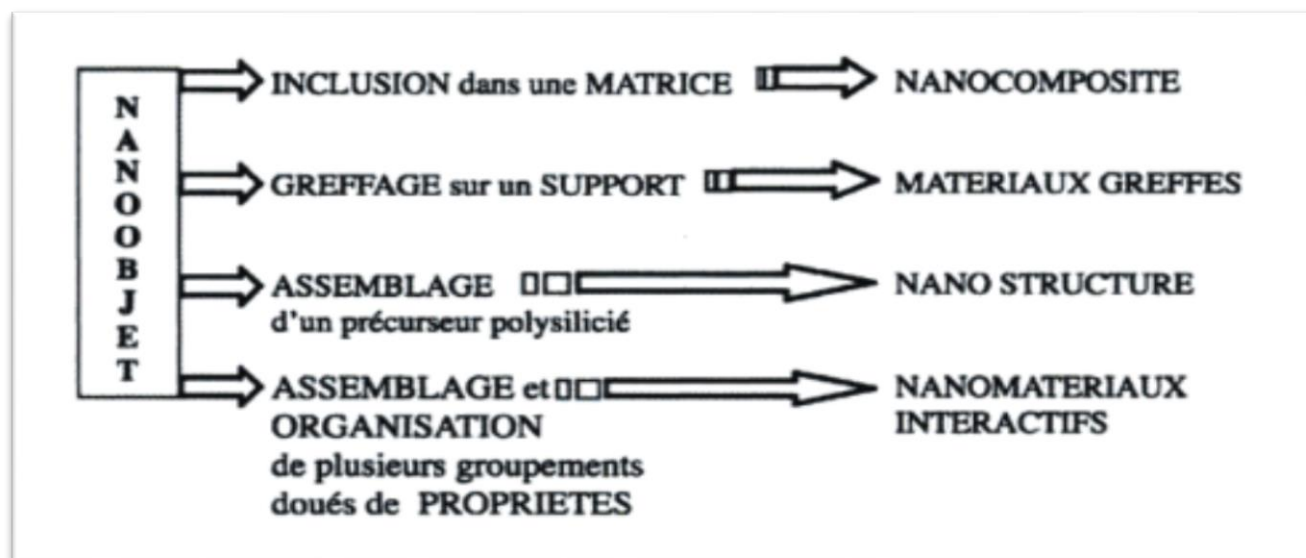


Figure : Présentation schématique des différents nanomatériaux actuellement existant.

En 1992 [1] grâce aux découvertes des chercheurs de la société Mobil qui, travaillent sur des Zéolithes, ils ont modifié le mode opératoire habituel par l'utilisation d'un milieu micellaire « Template » (ammoniums quaternaires) et ils ont abouti aux matériaux mésoporeux. Pendant cette étude nous nous sommes intéressés à la silice mésoporeuse organisée de type SBA-15 découverte en 1998 par l'équipe de G.D. Stucky [2].

Ce travail se présente en deux parties. La première consiste à modifier le matériau SBA-15 par incorporation des nanoparticules de l'oxyde de magnésium via différentes stratégies : synthèse directe : sans ajustement du pH ; par greffage post synthétique et la préparation de nanoplaques du MgO via une méthode solvothermique. Le but principal de la seconde partie est de mettre en application ces catalyseurs en oxydation de cyclohexène en phase liquide.

Ce manuscrit est constitué de trois chapitres. Le premier chapitre montre les bases bibliographiques importantes à la compréhension de l'étude concernant les matériaux

Introduction générale

mésosstructurés et leurs comportements, toutefois, en mettant en évidence l'oxyde de magnésium mésoporeux dans la littérature.

Nous présentons dans le second chapitre la synthèse des nanoparticules de l'oxyde de magnésium par les différentes méthodes, suivi d'un aperçu sur les techniques expérimentales utilisées.

Le dernier chapitre porte sur les caractérisations des catalyseurs synthétisés et leurs applications en l'oxydation de cyclohexène en phase liquide.

Références bibliographiques:

- [1] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck, nature 359 (1992) 710-712.
- [2] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, science 279 (1998) 548-552.

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

I. Aperçu générale :

Les nanomatériaux et les nano-objets ont attiré l'attention des chercheurs et des industriels grâce à leurs propriétés inattendues qui diffèrent de celles des matériaux massifs. Pendant plusieurs années et grâce à ces propriétés particulières : thermiques, électriques, magnétiques et optiques, l'étude des nanoparticules a suscité beaucoup d'intérêt, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental.

De nombreux processus sont utilisés pour produire ces matériaux, ils sont réparties en deux grandes disciplines : l'approche « TOP-DOWN » qui concerne plutôt la physique et l'approche « BOTTOM-UP » qui est essentiellement le domaine de la chimie [1].

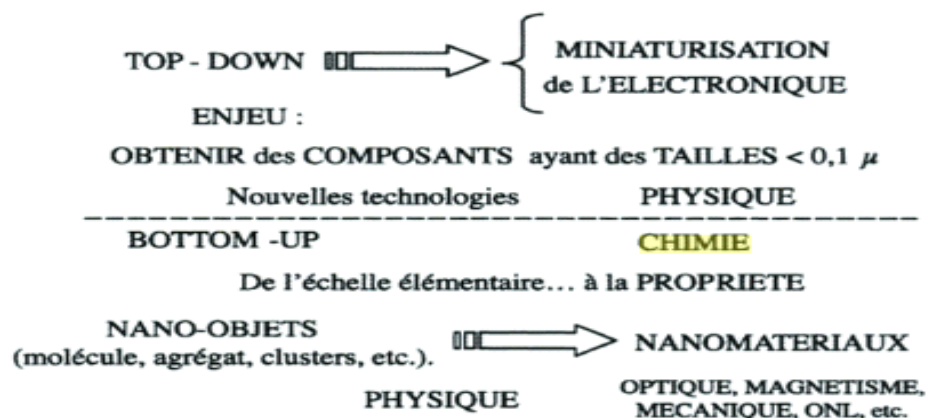


Figure. I.1 : Présentation schématique des deux approches constituant les nanosciences [1].

II. Les matériaux poreux :

Quel est l'intérêt des matériaux poreux ?

Les solides poreux constituent une importante famille de matériaux avec de nombreuses applications dans des domaines stratégiques tels que la catalyse, la séparation des gaz et des liquides, l'adsorption....

L'IUPAC [2] a défini trois types de familles de matériaux poreux selon le diamètre d'ouverture des pores :

- **Les solides microporeux : $d < 2 \text{ nm}$.**
- **Les solides mésoporeux : $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$.**
- **Les solides macroporeux : $d > 50 \text{ nm}$.**

Les principaux avantages des solides poreux par rapport à ceux massifs sont présentés par la distribution des pores de tailles étroites, ce qui reflète une porosité contrôlée.

III. Les solides mésoporeux :

Depuis la découverte de silices mésoporeuses ordonnées dans les années 90 [2], les matériaux mésoporeux ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leur large éventail d'application [3.4].

Comment aboutir à un tel matériau ?

Les tensioactifs jouent un rôle clé dans la synthèse de ces matériaux, c'est eux qui dirigent la formation des mésopores.

- **Les tensioactifs :**

Ce sont des molécules amphiphiles : une tête polaire hydrophile et une ou plusieurs chaînes carbonées hydrophobes liées l'une à l'autre par une liaison covalente. Cette structure, modifie ou réduit la tension superficielle des solutions, ce qui entraîne la modification des interactions interfaciales (eau, huile, eau-air). C'est pour cette raison qu'ils sont appelés des surfactant (agent de structuration).



Figure. I.2 : Schéma d'une molécule amphiphile.

- **La partie hydrophobe** : non polaire, constituée généralement d'une chaîne carbonée linéaire ou ramifiée ou fluorcarbonée contenant 8 à 18 atomes de carbone.
- **La partie hydrophile** : non ionique, ou ionique, zwitterionique (amphotères), elle est accompagnée d'un contre ion dans les cas ioniques, amphotères.

- **Copolymères à blocs :**

Ils sont considérés comme des tensioactifs, ils se composent de deux ou trois blocs hydrophiles et hydrophobes, l'agent de structuration qu'on va utiliser est le copolymère non ionique le Pluronic P123 ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$) :

- PEO = ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) est un bloc d'un polyoxyde d'éthylène : neutre et hydrophile
- PPO = ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$) est un bloc d'un polyoxyde de propylène : hydrophobe.

Ils s'auto-organisent en formant des micelles dont la taille se situe dans la gamme mésométrique, d'où vient leur intérêt dans la formation des mésopores.

III.1. Classification des matériaux mésoporeux :

On peut classer les matériaux mésoporeux en deux grandes catégories : les matériaux mésoporeux à base de silice et les matériaux mésoporeux non siliciques (les oxydes métalliques mésoporeux, carbones mésoporeux,)[5]:

III.1.1. Les matériaux mésoporeux siliciques :

III.1.1.1. La famille M41S :

En 1992 [2], les chercheurs de la compagnie Mobil ont décrits les premières synthèses de silicates mésostructurées nommées **M41S**. Ils ont obtenu différentes structures: hexagonale (**MCM-41**), cubique (**MCM-48**) et lamellaire (**MCM-50**).

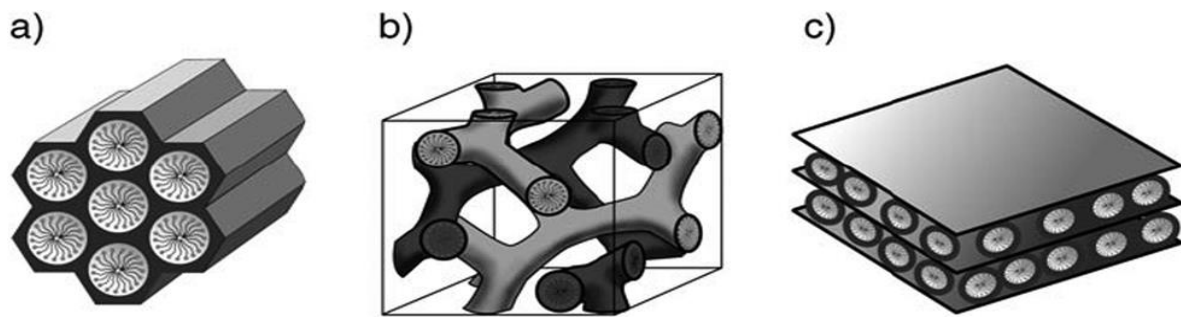


Figure. I.3: Les différentes structures de type M41S [2] :

- a. MCM-41 : structure hexagonale avec des pores unidimensionnels ;
- b. MCM-48 : structure cubique avec un système de pores tridimensionnel ;
- c. MCM-50 : structure lamellaire.

Ces matériaux se distinguent par des surfaces spécifiques élevées ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$), des canaux silicatés ordonnés, des tailles de pores uniformes et d'ouvertures d'entrées entre 2 et 10 nm, et des parois de nature amorphe. Cependant, ces matériaux possèdent une faible stabilité hydrothermique [6] : au bout de 24h dans l'eau bouillante, une diminution de 50 % de la surface spécifique est observée, comme elles se dégradent rapidement en milieu basique [7], cela est attribué à leurs murs peu épais (10-15 Å°).

Les principaux facteurs de la synthèse des matériaux mésoporeux sont :

- L'agent structurant : anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour former la structure du matériau ;
- La source de silice : plusieurs sources sont citées dans littérature: TMOS (TetraMéthylOrthoSilicate), TEOS (TetraEthylOrthoSilicate), TPOS (TétraPropylOrthoSilicate),.
- Le solvant (eau, éthanol,...) ;
- Le pH du milieu réactionnel ;
- La température de synthèse.

III.1.1.2 Autres familles :

En 1994, **Huo et al.** [8] ont signalé la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n synthétisés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques [2]. Ces synthèses ont mené à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3 [6,7].

En 1995, **Tanev et al.** [9] ont proposé une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres. La première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS préparé à partir d'amines primaires.

Bagshaw et al. [9] ont présenté par la suite, une deuxième famille de matériaux appelée MSU-n synthétisée à partir des oxydes polyethoxylés.

En outre, **Zhao et al.** [6] ont synthétisé à partir de tensioactif non ionique un autre type de matériaux de la famille SBA-n : SBA-11 et SBA-12 issues de l'utilisation des tensioactifs polyoxyéthylés, et des silices mésoporeuses de type SBA-15 et SBA-16 issues de copolymères à blocs.

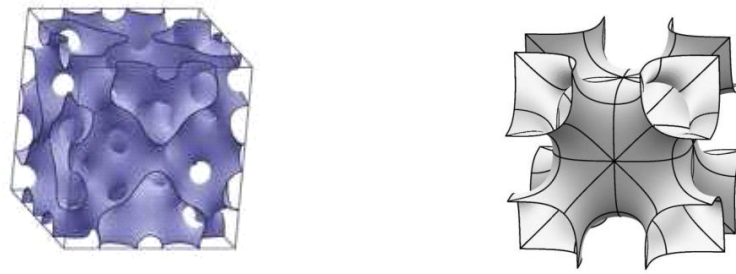


Figure. I.4 : Structures de type SBA.

III.1.1.2.1. Type SBA-15 :

Le choix a été fait sur les silices de type SBA-15 qui présente différents avantages : ce matériau présente des pores plus larges (4.6-30 nm), des parois plus épaisses (31 à 64 Å) qui lui confèrent une stabilité hydrothermique plus importante que celle des M41S, et une structure ordonnée hexagonale reflétant une meilleure stabilité mécanique et thermique [10].

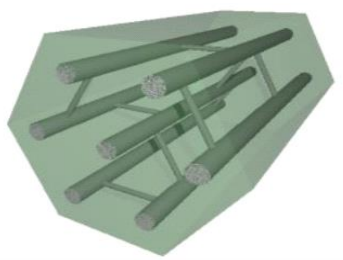


Figure. I.5 : Structure de la SBA-15 (hexagonale).

III.1.1.2.2. Mécanisme de formation de la SBA-15 :

La première synthèse de matériau SBA-15 a été présentée en 1998 par **Zhao et al.** [2]. Ils ont utilisé un copolymère tribloc non ionique : le Pluronic P₁₂₃ (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) comme agent structurant et le TetraEthylOrthoSilicate (TEOS) comme précurseur de silice, la synthèse a été mise en œuvre en milieu acide.

Le tribloc s'organise sous forme de micelles sphériques, et la solution acide entraîne la polymérisation de précurseur inorganique (Si) autour de ces micelles, ensuite, les micelles sphériques s'associent pour former des micelles cylindriques, qui s'agglomèrent pour former une mésophase, en maintenant la surface des groupes d'assemblages immergés dans l'eau comme indiqué sur la figure. I.6.

Les auteurs ont décrit que la taille des mésopores peut être modifiée par des traitements hydrothermiques, qui mènent à une condensation des parois de la silice avant la calcination. Ils ont travaillé à des températures modérées pour favoriser la protonation des groupes (EO) et faciliter l'agglomération des copolymères triblocs qui forment les agrégats cylindriques.

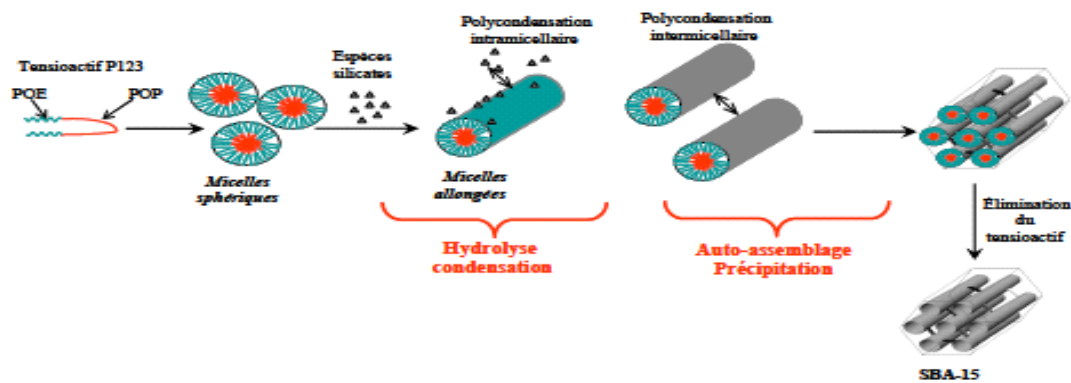


Figure. I.6: Schéma de synthèse d'un solide mésoporeux organisé de type SBA-15[2].

III.1.1.3. Fonctionnalisation de la silice mésoporeux :

La silice mésoporeuse, ne contient que les silanols (Si-OH) comme sites actifs, qui sont faiblement acide, ce qui limite leur intérêt en catalyse acide, alors ces charpentes peuvent servir pour disperser des fonctions actives.

Plusieurs méthodes ont été développées pendant ces dernières années pour incorporer des groupements fonctionnels [11-14], parmi ces méthodes ils existent deux voies connus:

- **Fonctionnalisation par greffage post-synthèse.**
- **Fonctionnalisation par synthèse directe.**

III.1.1.3.1. Fonctionnalisation par greffage post-synthèse :

L'incorporation par greffage implique la modification de la surface interne des pores par création d'une liaison covalente entre la surface interne des pores et la fonction active par le biais des silanols (Si-OH).

Cette méthode de greffage n'est pas optimale pour plusieurs raisons : La localisation du groupement fonctionnel à l'intérieur des pores est habituellement accompagnée d'une diminution du volume poreux et de la surface spécifique. De plus la distribution des silanols (Si-OH) à l'intérieur des pores n'est pas régulière.

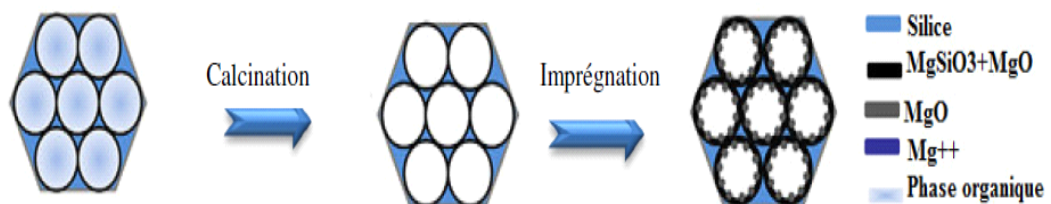


Figure. I.7: Fonctionnalisation de la surface de SBA-15 par greffage post synthétique [15].

III.1.1.3.2. Fonctionnalisation par synthèse directe :

La synthèse directe (aussi appelée Co-condensation) permet l'introduction des fonctions actives lors de la synthèse du matériau mésoporeux. Pour se faire, un sel précurseur de la fonction active est ajouté au précurseur silicique TEOS, en présence de l'agent structurant. Ainsi, lors de la condensation du précurseur silicique, la fonction sera incorporée dans la matrice silicique. De plus, il est généralement connu que la distribution des fonctions actives est plus homogène dans l'ensemble du matériau ; comparativement aux matériaux obtenus par greffage.

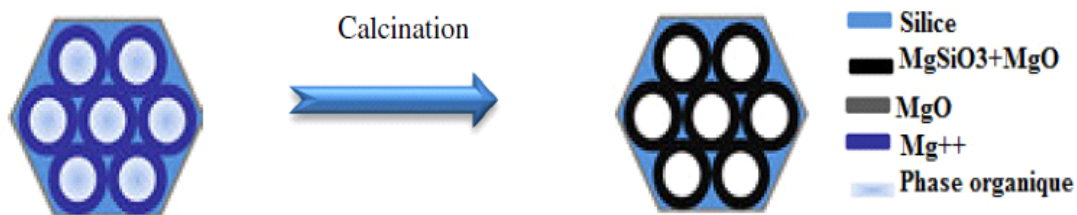


Figure. I.8: Fonctionnalisation de la surface de SBA-15 par synthèse directe [15].

III.1.2. Les matériaux mésoporeux non siliciques :

Les oxydes mésoporeux non siliciques ont suscité un grand intérêt en raison de leurs propriétés et de leurs applications potentielles.

Plusieurs méthodes ont été développées afin de préparer les matériaux mésoporeux non siliciques, qui sont principalement divisés en 3 grands types : les oxydes, les métaux, les carbones.

Selon la littérature, les oxydes ne peuvent se former que si :

- La source inorganique est la possibilité de former des polyanions ou des polycations permettant l'établissement des liaisons multidentales avec des tensioactifs.
- Les polycations ou les polyanions peuvent se condenser pour de former des murs stables.
- L'équilibre de la densité de charge entre le surfactant et l'espace inorganique est nécessaire afin de contrôler la formation d'une phase particulière.

Parmi ces matériaux, les oxydes de métaux de transition mésoporeux sont particulièrement importants car ils possèdent des électrons confinés aux murs nanométriques, des surfaces internes actives redox et des réseaux de pores connectés. Avec ces attributs, ils présentent de nombreuses propriétés intéressantes dans la conversion et le stockage d'énergie, la catalyse, l'adsorption, la séparation,... [16-22].

De plus, les matériaux mésoporeux les plus favorables rapportés au cours des dernières années, sont à base de carbone [23,24] : Lee et al. ont rapporté la synthèse de carbone mésoporeux en utilisant des aluminosilicates de structure HCMS (coquilles méso- poreuses à cœurs creux).

Le matériau mésoporeux silicique de type SBA-15 a été également utilisé comme agent structurant dans la synthèse des matériaux carboniques de type CMK-3 [25,26] et CMK-5 [27].

Les parois du carbone mésoporeux sont amorphes, de même que celles de la silice

mésoporeuse. Il convient toutefois de noter que la synthèse du carbone mésoporeux avec des parois en graphite a été également rapportée [28].

III.1.2.1. Modes de synthèse:

III.1.2.1.1. La réplique rigide (Hard Template) :

C'est une technique de nanomoulage, elle consiste à utiliser un agent de structuration rigide (un moule (Template)) dont l'espèce moulante (les pores) sont de tailles nanométriques: MCM-48, SBA-1, KIT-6.....

Le principe de cette méthode consiste à utiliser une matrice silicique comme moule. Les précurseurs d'ions métalliques sont infiltrés dans la porosité de cette matrice, puis la matrice silicique est éliminée par lavage acide ou basique concentré. Le matériau final est donc une réplique négative de la matrice initiale.

En mélangeant l'agent structurant rigide (SBA-15) et le sel précurseur métallique dans des conditions bien appropriées, puis le passage à l'étape de calcination pour former l'oxyde métallique. Cette opération est répétée plusieurs fois pour incorporer plus d'oxyde dans les pores de la matrice hôte.

Des oxydes mésoporeux : Co_3O_4 , NiO , CeO_2 , Cr_3O_3 ont été synthétisés par l'utilisation SBA-15 et la KIT-6 comme agent de structuration [29].

Le principe est représenté sur la figure. I.9:

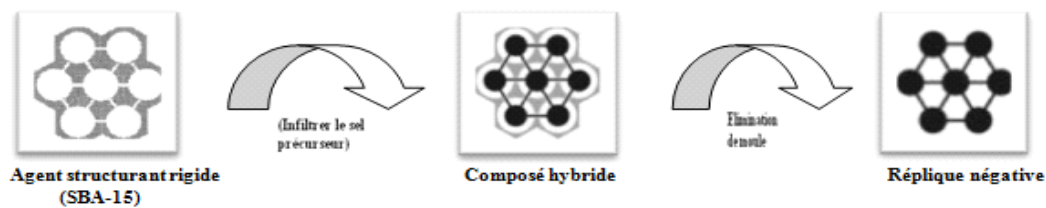


Figure. I.9: Principe de la réplique rigide [30].

III.1.2.1.2. La réplique souple (Soft Template) :

Le principe de cette méthode est d'utiliser un agent structurant souple pour diriger la formation des pores.

C'est une technique de moulage, dont le principe est d'utiliser un tensioactif (agent de structuration souple) pour former les mésopores. Elle est employée pour préparer des matériaux mésoporeux carbonés et métalliques. Le principe est représenté par la figure. I.10, après extraction de l'agent structurant, le matériau obtenu est une réplique exacte des cristaux liquides originaux.

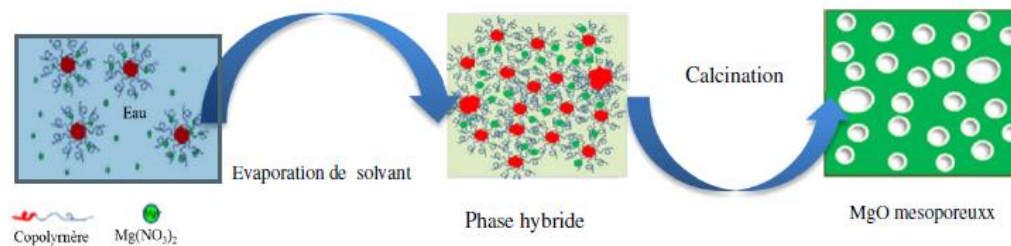


Figure. I.10: Principe de la réplcation souple [31].

III.1.2.1.3. Combustion :

En 2007, la synthèse de l'oxyde de magnésium a été rapportée par **B.Nagappa et al.** [32], ils ont utilisé les nitrates de Magnésium comme oxydant et la glycine comme combustible. L'oxyde a présenté une surface spécifique importante $S_{BET} = 107.24 \text{ m}^2/\text{g}$, il a été testé en adsorption des ions fluorure dans l'eau potable.

IV. L'oxyde de magnésium :



L'oxyde de magnésium (MgO) se présente sous la forme de poudre blanche trop basique, il absorbe l'eau et le dioxyde de carbone présents dans l'atmosphère.

a. L'oxyde de Magnésium mésoporeux :

Ces dernières années, les matériaux nanostructurés à morphologies bien contrôlées se sont révélés très intéressants en catalyse, vue leurs propriétés physico-chimiques particulières.

Les oxydes de magnésium (MgO), creux et poreux ont suscité beaucoup d'attention car leurs formes élargissent leurs applications en tant que catalyseurs, détecteurs de gaz,.....

En catalyse, MgO peut être utilisé comme catalyseur basique dans de nombreuses réactions organiques [33], et comme support de catalyseurs [34].

Diverses méthodes de synthèse ont été mises au point dans la littérature:

- Déposition chimique en phase vapeur assistée par Plasma [35],
- Ablation au laser [36],
- Déposition chimique en phase vapeur [37],
- Méthode sol-gel [38],
- Méthode précipitation [39],
- Méthode hydrothermale [40],
- Décomposition thermique de l'hydroxyde ou de carbonate [41].

Chen et al. ont préparé MgO mésoporeux en forme de tiges par une méthode de Co-précipitation humide [42].

Sun et al. ont rapporté la synthèse du matériau mésoporeux par assemblage des nanocristaux de MgO, ils ont utilisé des fibres de coton comme agent structurant [43].

Par réplcation rigide **Jan Roggenbuck et al.** [44] ont réussi à synthétiser un oxyde mésoporeux d'un bon potentiel catalytique : un diamètre poreux de 10.25nm ; et une surface spécifique de 280 m²/g.

Wang et al. ont rapporté la synthèse de MgO nanostructuré d'une grande surface spécifique (298 m²/g) par une méthode hydrothermale en utilisant P123 comme agent de structuration [45].

Piya Ouaraipryvan et al. ont préparé les nanocristaux de MgO via une réplcation souple, ils ont utilisé le chloro-hydrate de lauryl amine comme agent structurant; l'oxyde possède une phase cubique cristalline, et une surface spécifique de l'ordre 94 m²/g [46].

Les nanoplaques de l'oxyde de magnésium mésoporeux ont été préparé par **Zongxin Ling et al.** par la méthode solvothrmique à différentes températures (120, 150,180) °C ; l'oxyde de magnésium a présenté une surface spécifique élevée 373.2 m²/g à T : 180°C [47].

La silicate de magnésium mésoporeuse a été préparée par **Qingshaw lu et al.** via un procédé hydrothermal à T=140°C, ils ont utilisé la silicate de carbone (C/SBA-15) : comme source de silicium et comme support. L'oxyde MgO mésoporeux présente une surface spécifique élevée 446 m²/g et un diamètre poreux moyen égal à 15 nm [48].

Le Nickel supporté sur MgO/SBA-15 a été synthétisé par **Ning Wang et al.** par deux voies : synthèse directe et post synthèse, pour l'utiliser dans le vaporeformage du méthane, le Ni/8MgO/SBA-15 issu de la synthèse directe a présenté le potentiel catalytique le plus élevé : en conversion ; en sélectivité et en stabilité (il résiste au cokage) [49].

Ramasamy Anbarasan et al. ont synthétisé MgO par la voie Sol-gel assistée par Ultrasons dont l'effet de l'ultrason est d'augmenter la vitesse des réactions de synthèse et l'obtention des cristaux plus petits avec une répartition de taille plus uniforme [50].

Latha Kumari et al. [51] ont synthétisé un hydroxyde de magnésium (Mg(OH)₂) nanostructuré par voie hydrothermale en utilisant le sel de magnésium comme matière première. L'hydroxyde a été décomposé à 450 °C pour obtenir le MgO, ce dernier a montré une bonne activité optique dans la région UV.

Références bibliographiques :

- [1] R. Corriu, T.A. Nguyen, Chimie moléculaire, sol-gel et nanomatériaux, Editions Ecole Polytechnique, 2008.
- [2] C. Kresge, M. Leonowicz, W. Roth, J. Vartuli, J. Beck, nature 359 (1992) 710-712.
- [3] A. Corma, Chemical reviews 97 (1997) 2373-2420.
- [4] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, Angewandte Chemie International Edition 47 (2008) 2930-2946.
- [5] Y. Wan, D. Zhao, Chemical reviews 107 (2007) 2821-2860.
- [6] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, science 279 (1998) 548-552.
- [7] J.M. Kim, J.H. Kwak, S. Jun, R. Ryoo, Journal of Physical chemistry 99 (1995) 16742-16747.
- [8] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, Chemistry of Materials 6 (1994) 1176-1191.
- [9] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, science 269 (1995) 1242.
- [10] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Journal of the American Chemical Society 120 (1998) 6024-6036.
- [11] J.M. Rosenholm, M. Lindén, Journal of controlled release 128 (2008) 157-164.
- [12] J.M. Rosenholm, E. Peuhu, J.E. Eriksson, C. Sahlgren, M. Lindén, Nano letters 9 (2009) 3308-3311.
- [13] M. Choi, W. Heo, F. Kleitz, R. Ryoo, Chemical Communications (2003) 1340-1341.
- [14] T.-W. Kim, F. Kleitz, B. Paul, R. Ryoo, Journal of the American Chemical Society 127 (2005) 7601-7610.
- [15] N. Wang, X. Yu, K. Shen, W. Chu, W. Qian, international journal of hydrogen energy 38 (2013) 9718-9731.
- [16] Q. Huo, D.I. Margolese, P. Feng, T. Gier, P. Sieger, Generalized syntheses of periodic surfactant/inorganic composite materials, DTIC Document, 1994.
- [17] D.M. Antonelli, J.Y. Ying, Current Opinion in Colloid & Interface Science 1 (1996) 523-529.
- [18] D.M. Antonelli, A. Nakahira, J.Y. Ying, Inorganic chemistry 35 (1996) 3126-3136.
- [19] A. Sayari, P. Liu, Microporous materials 12 (1997) 149-177.
- [20] U. Ciesla, F. Schüth, Microporous and Mesoporous Materials 27 (1999) 131-149.
- [21] D.E. De Vos, M. Dams, B.F. Sels, P.A. Jacobs, Chemical reviews 102 (2002) 3615-3640.
- [22] G.J.d.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chemical reviews 102 (2002) 4093-4138.
- [23] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, The Journal of Physical Chemistry B 103 (1999) 7743-7746.
- [24] J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, Chem. Commun. (1999) 2177.
- [25] M. Kruk, M. Jaroniec, S.H. Joo, R. Ryoo, The Journal of Physical Chemistry B 107 (2003) 2205-2213.
- [26] H.J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Chem. Commun. (2001) 349.
- [27] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, Nature 412 (2001) 169-172.
- [28] T.W. Kim, I.S. Park, R. Ryoo, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 4375.
- [29] W. Yue, W. Zhou, Chemistry of Materials 19 (2007) 2359-2363.
- [30] H. Lu, F. Schüth, Comptes Rendus Chimie 8 (2005) 609-620.
- [31] H. Jeon, D.J. Kim, S.J. Kim, J.H. Kim, Fuel processing technology 116 (2013) 325-331.
- [32] B. Nagappa, G. Chandrappa, Microporous and Mesoporous Materials 106 (2007) 212-218.
- [33] A.L. Neal, Ecotoxicology 17 (2008) 362.
- [34] E. Alvarado, L. Torres-Martinez, A. Fuentes, P. Quintana, Polyhedron 19 (2000) 2345-2351.
- [35] F. Nastase, I. Stamatin, C. Nastase, D. Mihaiescu, A. Moldovan, Progress in solid state chemistry 34 (2006) 191-199.

- [36] P. Tran, B. Howard, D. Martello, Y. Soong, M. Chyu, *Science Direct* 46 (2008).
- [37] H. Ryu, B. Singh, K. Bartwal, *Advances in condensed matter physics* 2008 (2008).
- [38] S. Utamapanya, K.J. Klabunde, J.R. Schlup, *Chemistry of Materials* 3 (1991) 175-181.
- [39] Z. Ling, M. Zheng, Q. Du, Y. Wang, J. Song, W. Dai, L. Zhang, G. Ji, J. Cao, *Solid State Sciences* 13 (2011) 2073-2079.
- [40] J. Wang, O. Novaro, X. Bokhimi, T. Lopez, R. Gomez, J. Navarrete, M. Llanos, E. Lopez-Salinas, *Materials letters* 35 (1998) 317-323.
- [41] M. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J. Marinas, A. Porras, F. Urbano, *Journal of Materials Chemistry* 6 (1996) 1943-1949.
- [42] D. Chen, L. Zhu, P. Liu, H. Zhang, K. Xu, M. Chen, *Journal of Porous Materials* 16 (2009) 13-18.
- [43] R.-Q. Sun, L.-B. Sun, Y. Chun, Q.-H. Xu, H. Wu, *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 314-322.
- [44] J. Roggenbuck, M. Tiemann, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 1096-1097.
- [45] G. Wang, L. Zhang, H. Dai, J. Deng, C. Liu, H. He, C.T. Au, *Inorganic chemistry* 47 (2008) 4015-4022.
- [46] P. Ouraipryvan, T. Sreethawong, S. Chavadej, *Materials Letters* 63 (2009) 1862-1865.
- [47] Z. Ling, M. Zheng, Q. Du, Y. Wang, J. Song, W. Dai, L. Zhang, G. Ji, J. Cao, *Solid State Sciences* 13 (2011) 2073-2079.
- [48] Q. Lu, Q. Li, J. Zhang, J. Li, J. Lu, *Applied Surface Science* 360 (2016) 889-895.
- [49] N. Wang, X. Yu, K. Shen, W. Chu, W. Qian, *international journal of hydrogen energy* 38 (2013) 9718-9731.
- [50] P. Tamilselvi, A. Yelilarasi, M. Hema, R. Anbarasan, *Nano Bulletin* 2 (2013) 130106.
- [51] L. Kumari, W. Li, C.H. Vannoy, R.M. Leblanc, D. Wang, *Ceramics International* 35 (2009) 3355-3364.

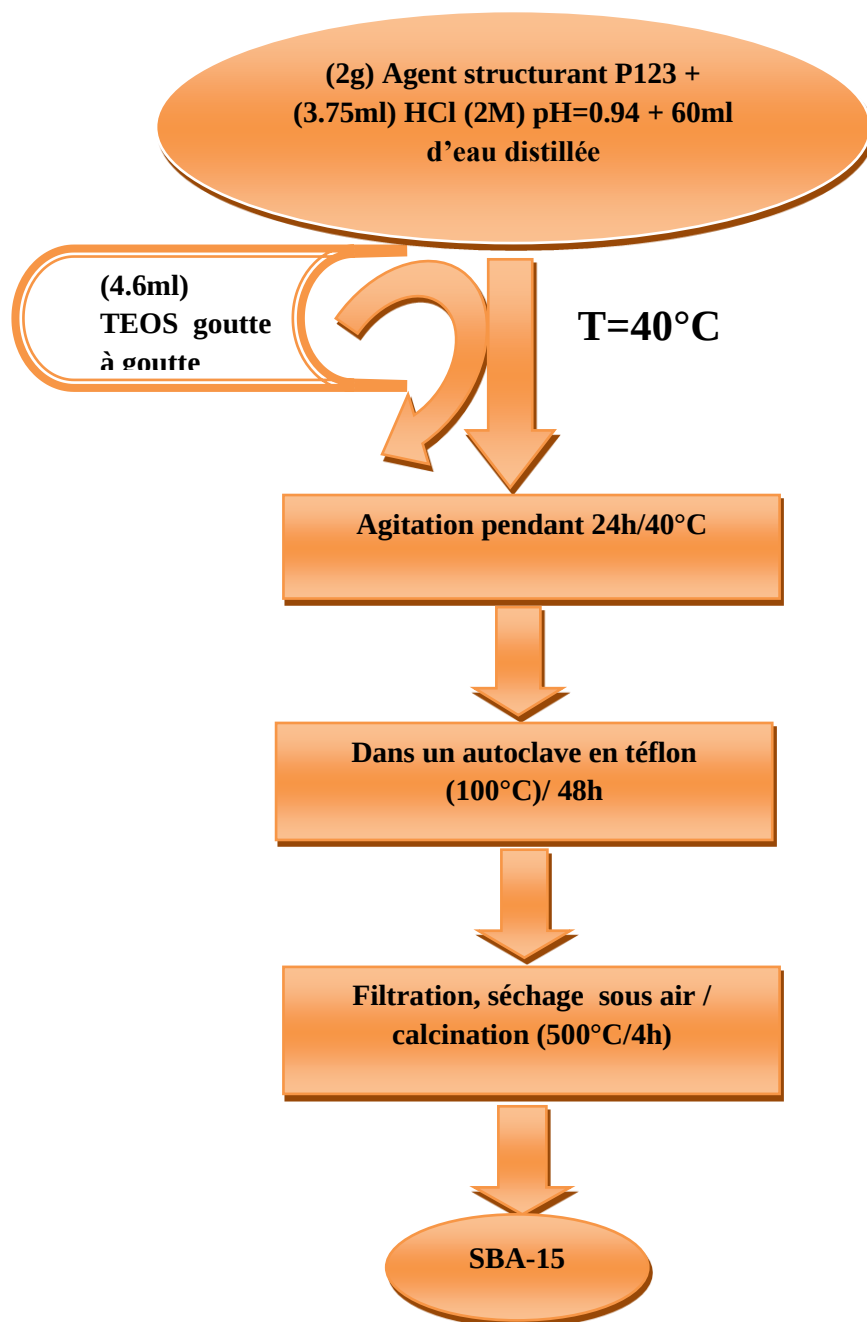
CHAPITRE II : TECHNIQUE EXPERIMENTALES



I. Synthèse de nanoparticules d'oxyde de Magnésium :

I.1. Préparation des matériaux mésoporeux SBA-15:

La SBA-15 est préparée suivant le mode opératoire indiqué par l'équipe de Zhao [1].



TEOS : TetraEthylOrthoSilicate

P123 : poly (oxyde d'éthylène)₂₀ poly (oxyde de propylène)₇₀ poly (oxyde d'éthylène)₂₀

Figure. II.1 : Mécanisme de préparation du mésoporeux SBA-15 [1].

I.2. Post-synthèse des matériaux MgO /SBA-15(n) :

Les matériaux MgO/SBA-15(n) sont préparés par la méthode d'imprégnation à humidité naissante suivant le protocole représenté par la figure. II.2 : (n : rapport molaire Si/Mg = 05 ; 10 ; 15; 60).

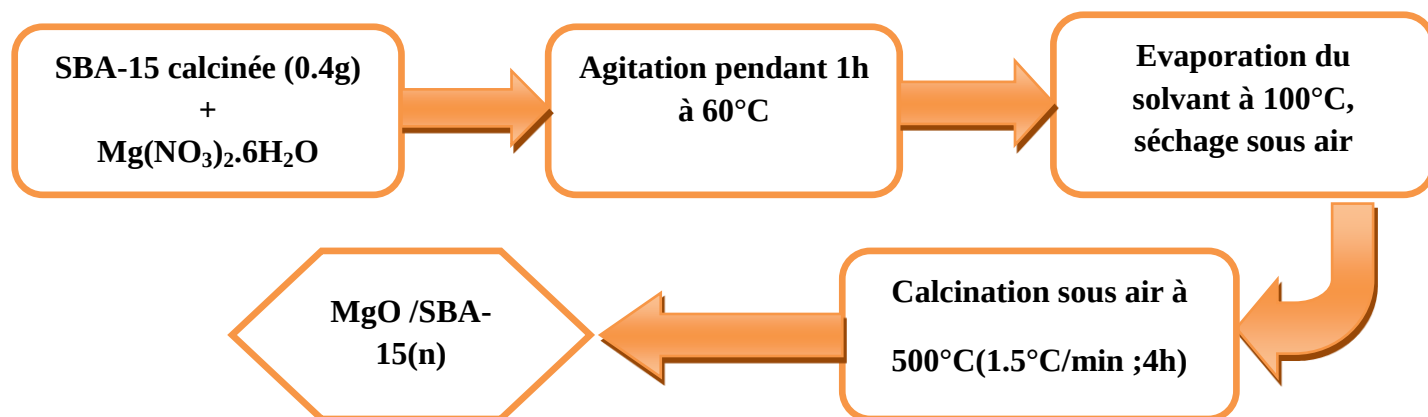


Figure. II.2 : Protocole de synthèse de MgO/SBA-15(n) par post-synthèse.

I.3. Synthèse par voie directe de MgO-SBA-15(n) :

Les matériaux MgO-SBA-15(n) sont préparés par synthèse hydrothermale directe sans ajustement de pH, selon le protocole représenté par la figure. II.3 : (n : rapport molaire Si/Mg= 05 ; 10 ; 15; 60).

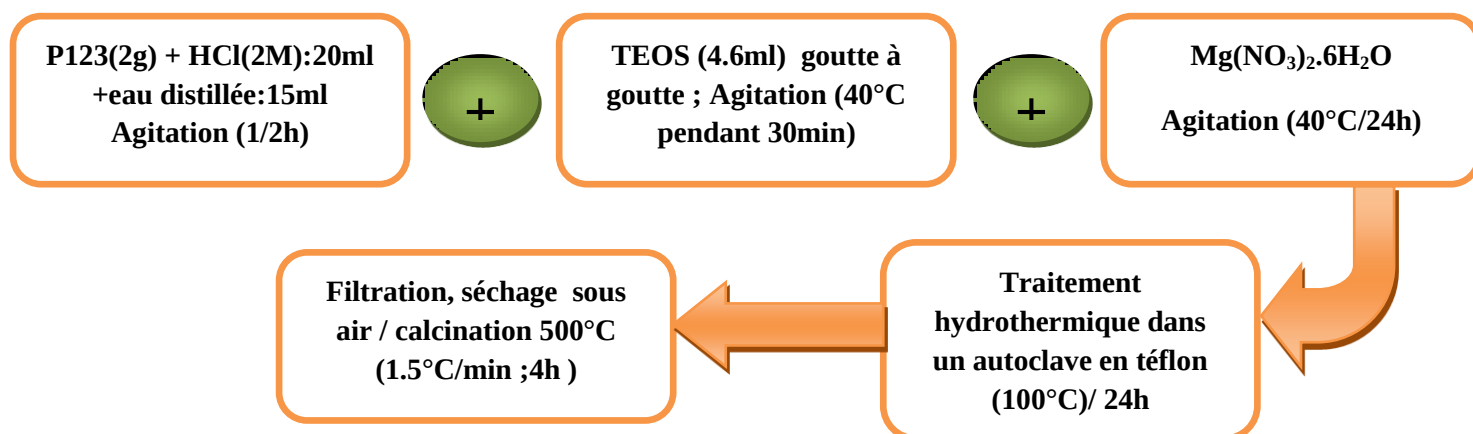


Figure. II.3 : Protocole de synthèse de MgO-SBA-15(n) par synthèse directe.

1.4. Synthèse par voie directe de MgO-SBA-15(n)US assistée par ultrasons:

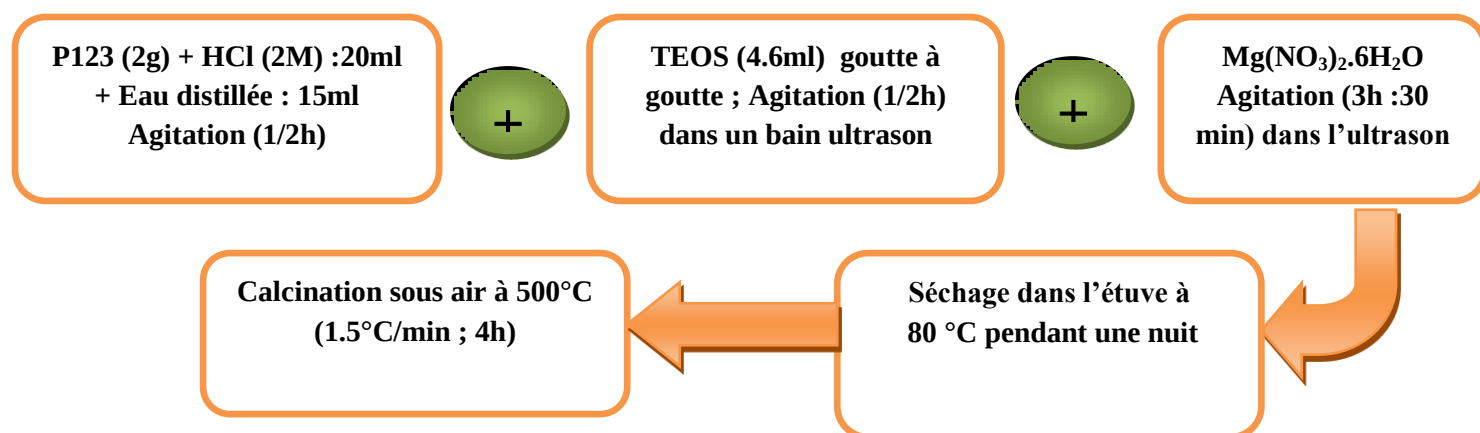


Figure. II.4 : Protocole de synthèse directe de MgO-SBA-15(n) US assistée par ultrasons.

I.5. Méthode solvothermale :

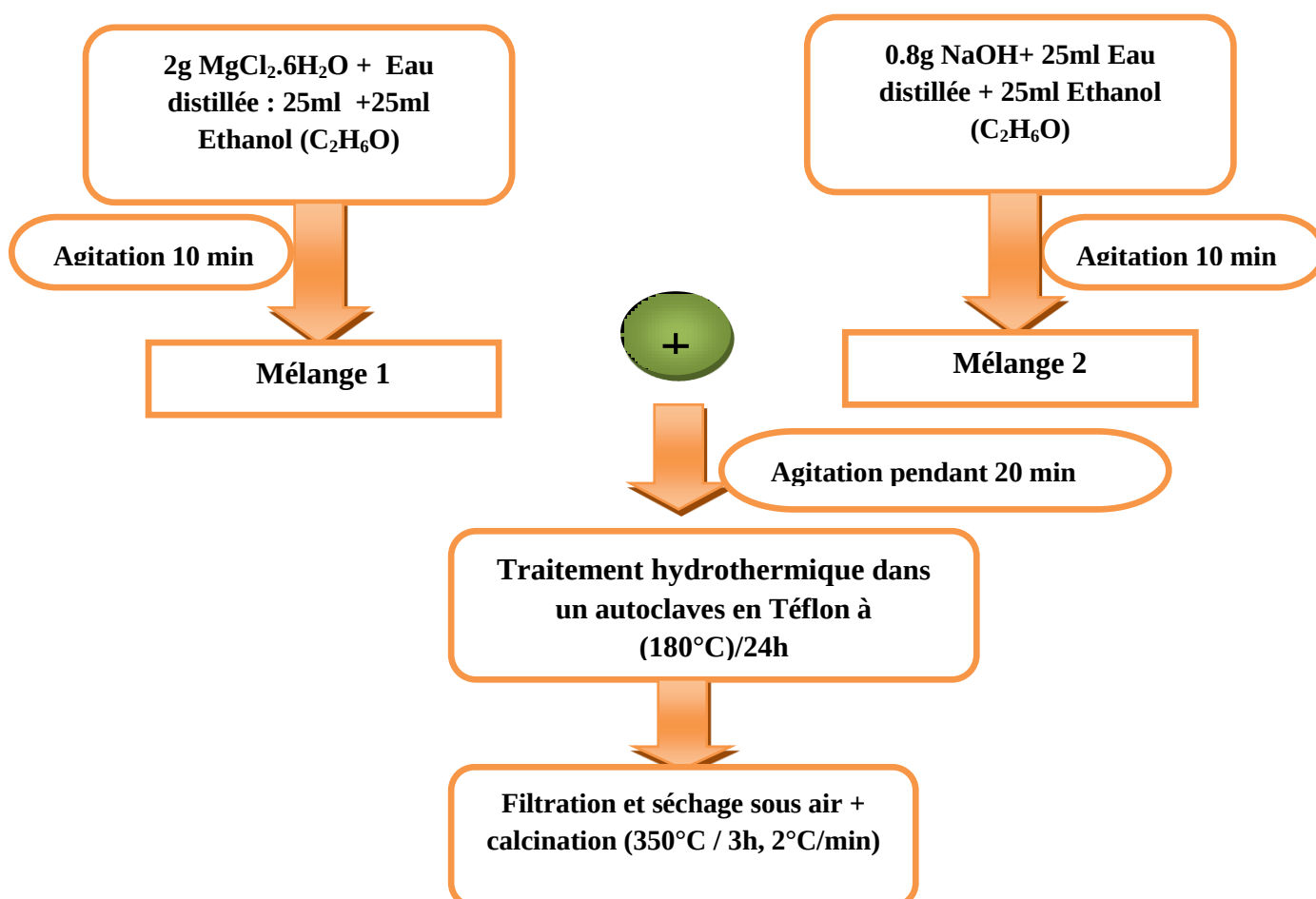


Figure. II.5 : Protocole de synthèse solvothermique de nanoplaques MgO [2].

II. Techniques de caractérisation :

II.1. Diffraction des rayons X [3] :

La diffraction des rayons X est une technique qui permet de connaître l'organisation de la matière. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques.

➤ Principe :

Cette technique est basée sur la mesure de l'angle de diffraction associé au vecteur d'onde diffracté dans une famille de plan parallèles (figure. II.6).

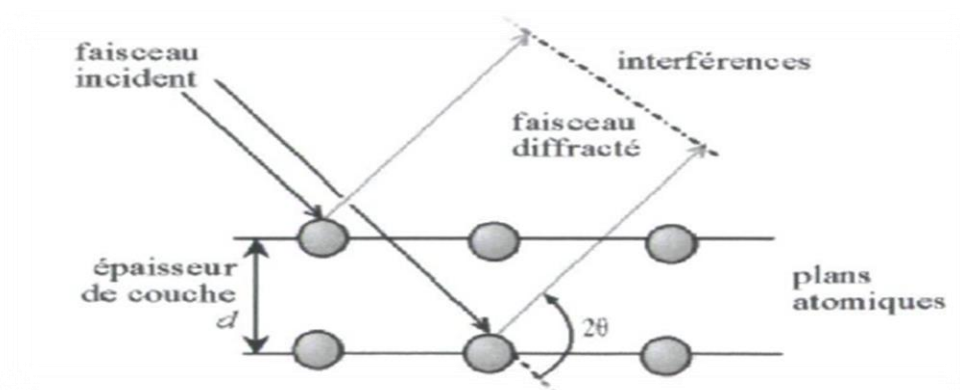


Figure .II.6 : Représentation schématique de la diffraction des rayons X [3].

Chacune des familles de plans de diffraction peuvent être répertorié selon les indices de Miller (hkl). À l'aide de la loi de Bragg, il est possible d'associer la distance entre les plans d'une famille de plans à l'angle de diffraction :

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

Ou :

n : ordre de diffraction (n=1) ;

λ (nm) : longueur d'onde ;

d_{hkl} (nm) : distance entre les plans ;

θ(°) : angle de Bragg (radians) ;

Les mesures de diffractions de rayons X ont été réalisées sur un appareil RigaKu, Mini Flex 600 équipé d'un détecteur (SC-70).

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux mésoporeux présentent un nombre de raies variables en fonction de la structure du réseau poreux du matériau. Ainsi, les valeurs des distances inter-réticulaires permettent de vérifier que les diffractogrammes sont caractéristiques des systèmes étudiés.

II.2. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) [4,5] :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

➤ Principe :

En spectroscopie d'absorption IR, l'énergie du rayonnement incident est à peu près égale à celle de la vibration de la molécule. Cette dernière va absorber le rayonnement et enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. L'approche classique de la spectroscopie d'absorption IR permet de montrer que seules les vibrations induisant une variation du moment dipolaire $\vec{\mu}$; formé sous l'action du champ électromagnétique, donnent lieu à une absorption IR.

➤ Conditions expérimentales :

Les mesures de spectroscopie d'absorption IR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre IR à transformée de Fourier, Agilent Technologies Cary 600 séries du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine d'infrarouge, correspondant à des nombres d'onde ($\nu = 1/\lambda$) compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

Les principaux nombres d'ondes pour l'étude d'une silice sont :

Tableau. II.1: Principaux nombres d'ondes pour l'étude d'une silice :

Nombre d'onde (cm^{-1})	vibration
3300 – 3600	ν (O-H) de l'eau et des silanols de surface
1650	δ (H_2O) hors du plan
950 – 1300	ν (Si-O) asymétrique des tétraèdres SiO_4
800	ν (Si-O) symétrique des tétraèdres SiO_4
450	δ (O-Si-O) d'angle de valence des tétraèdres SiO_4

- ν : les vibrations d'élongation,
- δ : les vibrations de déformation.

II.3. Analyse par Adsorption-désorption d'azote (BET): [6]

La méthode dite B.E.T (développée 1938) permet de mesurer la surface spécifique totale exprimée en m^2g^{-1} et d'évaluer la porosité par des mesures d'adsorption et de désorption isothermes de gaz (usuellement N_2). Cette méthode a été mise au point en se fondant sur les hypothèses suivantes :

Chapitre II : Techniques expérimentales

- L'adsorption est localisée sur des sites définis, chacun d'eux n'admettant qu'une seule molécule adsorbée. Tous les sites possédant la même énergie, la surface est homogène
- A partir de la deuxième couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est constante et équivalente à la chaleur de liquéfaction.
- La molécule d'adsorbat est suffisamment petite pour bien recouvrir la surface du solide ;
- Les interactions entre les molécules adsorbées sont négligeables ;
- A partir de la deuxième couche adsorbée, l'énergie d'adsorption est constante et équivalente à la chaleur de liquéfaction.

Ceci implique que l'interaction avec le solide devient négligeable au-delà de la monocouche ; ce phénomène est réversible à tout instant et donc il y a un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent et qui se désorbent.

Cette description très générale, des isothermes d'adsorption a été reprise de manière plus précise par l'IUPAC [7] qui a établi six types différents d'isothermes correspondant chacune à un type différent d'interaction et de porosité (Figure. II.7).

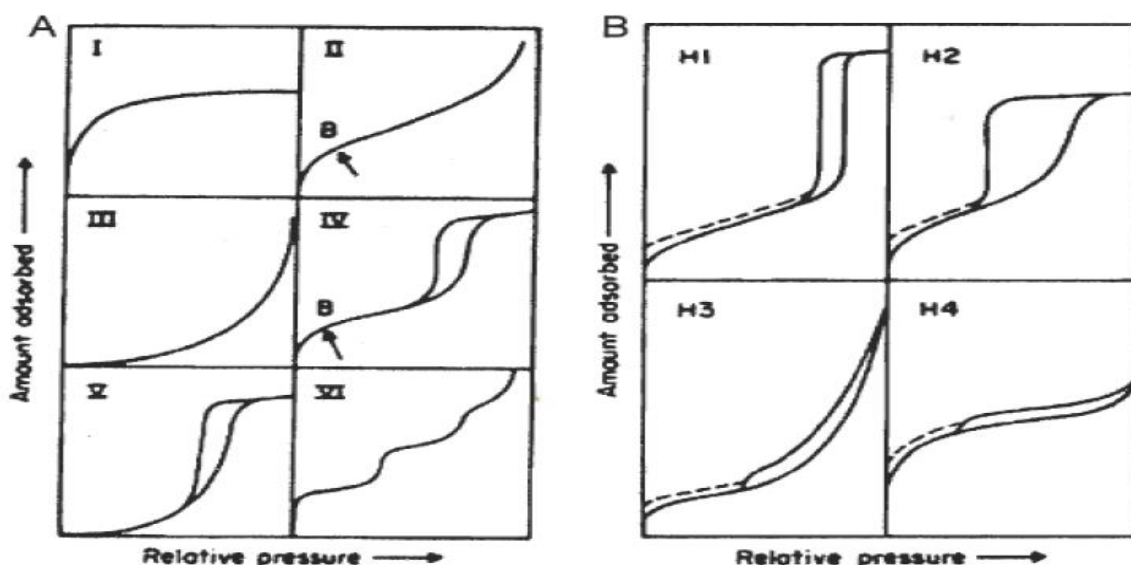


Figure. II.7 : Classification IUPAC d'isothermes d'adsorption-désorption de vapeurs condensables [7].

- **Type I :** le milieu ne contient que des micropores saturés pour les faibles valeurs de P/P_0 , il ne se produit ensuite aucune adsorption pour les valeurs plus élevées qui permettraient de remplir les micropores.
- **Type II :** le milieu est macroporeux, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire : épaisseur progressive de la couche adsorbée.
- **Type III :** le milieu est du même type pour l'isotherme de type II mais les interactions milieu poreux-gaz adsorbé sont faibles.

- **Type IV** : l'isotherme est identique à celle de type II aux basses pressions, un palier de saturation se développe aux hautes pressions. Elle correspond à un milieu mésoporeux dans lequel se produit une condensation capillaire, le phénomène n'est pas réversible, on observe en général une hystérèse entre les courbes d'adsorption et de désorption.
- **Type V** : le milieu est du même type que pour les isothermes type IV, mais les interactions milieu poreux- gaz adsorbé sont faibles.
- **Type VI** : cette isotherme correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Il est d'usage de calculer la surface spécifique d'un solide à l'aide de l'équation BET.

On utilise en pratique l'expression linéarisée dans le domaine de formation de la monocouche ($0,05 < P/P_0 < 0,35$)

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

P : Pression d'équilibre ;

P₀ : Pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température de la mesure ;

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

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

C : Constante caractéristique du système gaz / solide étudié ;

La surface BET est donc calculée à l'aide de la formule suivante :

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

m : masse du solide analysé ;

A : aire occupée par une molécule d'adsorbant (16,2 Å pour N₂) ;

N : nombre d'Avogadro $6.023 \cdot 10^{23}$ mol ;

V_M : volume molaire 22414 cm³/mol ;

Dans le cas de l'azote, l'équation (2) devient :

$$S_{BET} (m^2/g) = 4,35 \cdot V_m \quad (3)$$

Le volume poreux total est considéré comme égal au volume adsorbé dans les pores à l'état liquide. Il peut être exprimé par l'équation suivante :

$$V_{\text{poreux}} = \frac{\rho_{\text{gaz}}}{\rho_{\text{liquide}}} \times V = 1,547 \cdot 10^{-3} \times V \quad (4)$$

Où :

V_{poreux} : le volume d'azote en cm³.g⁻¹ ;

ρ_{gaz} : la masse volumique de l'azote à l'état gazeux (g.cm⁻³) ;

ρ_{liquide} : la masse volumique de l'azote à l'état liquide (g.cm⁻³) ;

V : le volume d'azote gazeux total adsorbé dans les pores du matériau, à la pression d'équilibre ;

P : ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ STP).

La méthode BJH (Barret, Joyner, Halenda) permet alors d'estimer la distribution de taille des pores à partir des isothermes d'adsorption- désorption.

Les surfaces spécifiques sont mesurées par BET par adsorption d'Azote sur un appareil : NOVA 1000e ; avant les analyses, les échantillons ont été dégazés pendant une nuit à 250°C sous vide.

II.4. Chromatographie en phase gazeuse (CPG) [8] :

➤ Principe :

C'est une méthode de séparation des composés volatils basée sur l'interaction entre ceux-ci et la phase stationnaire.

L'agitation brownienne apportée par la montée en température du four libère les composés de cette interaction. Le balayage de la colonne par le gaz vecteur entraîne les composés vers le détecteur. Le schéma général d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID) est représenté par la figure. II.8:

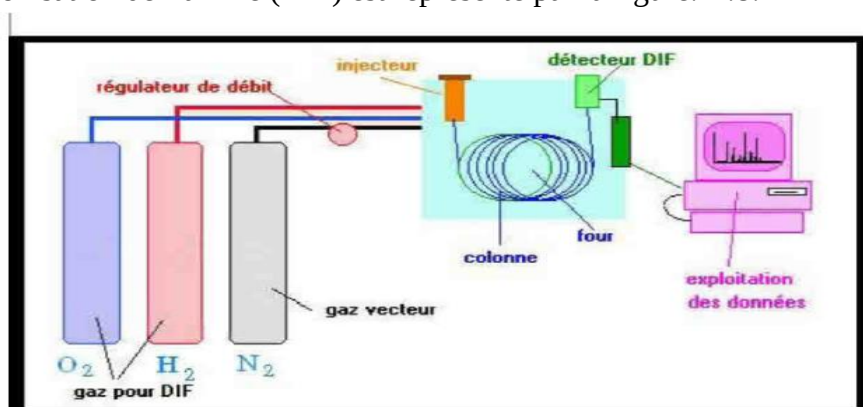


Figure. II.8 : Schéma de fonctionnement d'une chaîne chromatographique gazeuse.

Les analyses quantitatives et l'identification des réactifs et des produits de la réaction d'oxydation du cyclohexène sont données par un chromatographe en phase gaz (SCHIMADZU GC- 14B) couplé à une colonne capillaire HP-FFAP, d'une longueur 30m, diamètre 0,3 mm, l'épaisseur du film 0,25 μm et d'un détecteur FID, couplé à un intégrateur SCHIMADZU C-8A.

Les analyses sont faites dans les conditions suivantes :

- Température initiales 60°C, Température finale= 170°C ;
- Temps initial = 3 min, Temps final = 11 min ;
- Montée de T° = 10°C/ min ;
- Pressions : PN_2 (gaz vecteur ; purge) = 8 ml/min ;
 PH_2 = 35 ml/min ;
 PAir = 350 ml/min.

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

Composé	Temps de rétention
Heptane	3.98, 4.21, 6.27
Cyclohexène	4.22
Epoxyde	8.01
cyclohexanol	10.45
cyclohexanone	12.09
cyclohexénone	13
cyclohexénol	21.99

La relation suivante nous permet le calcul des concentrations de ces produits dans le mélange réactionnel :

$$C_i/C_{et} = (A_i/A_{et}) / (\lambda_i/\lambda_{et}) \quad (5)$$

Où :

C_i : la concentration du produit i

A_i : la surface du produit i

C_{et} : la concentration de l'étalon.

A_{et} : la surface de l'étalon i

λ_i : le coefficient de réponse du produit i
l'étalon.

λ_{et} : le coefficient de réponse de

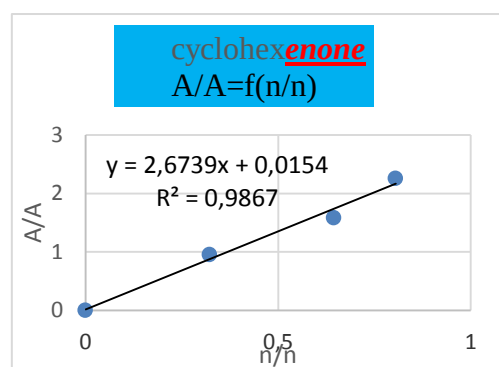
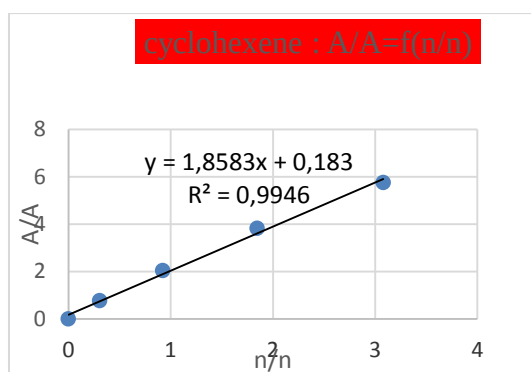
Un étalonnage a été effectué afin de déterminer les coefficients de réponse.

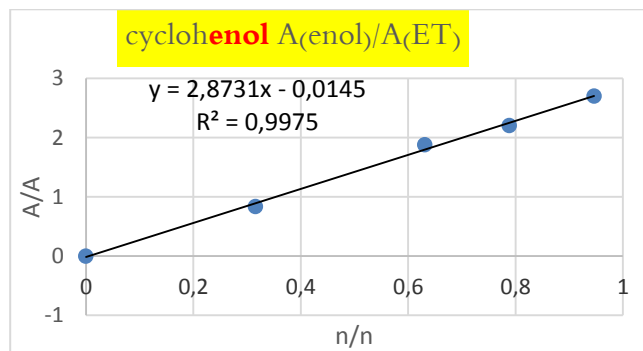
➤ **Principe de l'étalonnage :**

Deux étapes sont suivies dans l'étalonnage :

- La première est l'injection de chaque produit seul pour connaître son temps de rétention.
- La deuxième est la préparation de mélanges de différentes compositions des constituants qui doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction.

Le tracé des graphes $A_i/A_{et} = f(C_i/C_{et})$ de chaque composé nous permet de déduire le rapport des coefficients de réponse de chaque produit et réactif et par la suite de calculer la concentration C_i par la relation (5).





➤ Dosage iodométrique :

Cette méthode nous permet de connaître la quantité de TBHP dans le mélange réactionnel, ainsi que le TBHP ne peut être identifié par CPG, pour cela on prélève 1ml du mélange réactionnel ou de la phase aqueuse, on complète jusqu'à 10 ml avec l'eau distillée, le milieu est acidifié par 10 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4 à 95-97%) 1M.

Ce mélange est ensuite versé sur 1g d'iodure de potassium (KI). La solution devient jaunâtre par formation des ions I_3^- . Une agitation du mélange pendant 30 min à 40°C est nécessaire avant son dosage avec une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) 0.1 M.

A partir du dosage iodométrique, on obtient le volume de thiosulfate de sodium (V_a) qui sert à doser le TBHP restant dans la réaction à l'instant t .

Le nombre de moles TBHP restant dans la réaction à l'instant t est donc :

$$n = Ca \cdot V_a / 2 \quad (6)$$

Ca : étant la concentration de $Na_2S_2O_3$ (0,1M)

Ainsi le nombre de moles de TBHP consommé dans la réaction d'oxydation à l'instant t est :

$$n_{TBHP} = n_0 - n \quad (7)$$

n_0 est le nombre de **TBHP** à l'instant t_0 .

➤ Calcul de la conversion et de la sélectivité :

La conversion et la sélectivité sont calculées par les relations suivantes :

$$\text{Conversion}(\%) = [(A_0 - A) / A_0] \cdot 100 \quad (8)$$

$$\text{Sélectivité}(\%) = [A_i / (A_0 - A_i)] \cdot 100 \quad (9)$$

A_0 : la surface initiale du cyclohexène ;

A : la surface finale du cyclohexène ;

A_i : la surface du produit i .

Références bibliographiques:

- [1] G. Li, X. Zhao, Industrial & engineering chemistry research 45 (2006) 3569-3573.
- [2] Z. Ling, M. Zheng, Q. Du, Y. Wang, J. Song, W. Dai, L. Zhang, G. Ji, J. Cao, Solid State Sciences 13 (2011) 2073-2079.
- [3] L. Marcoux, Thèse de Doctorat, Université Laval, 2013.
- [4] W. Perkins, J. Chem. Educ 63 (1986) A5.
- [5] L. Glasser, J. Chem. Educ 64 (1987) A228.
- [6] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Journal of the American chemical society 60 (1938) 309-319.
- [7] A. F. Cronstedt, Akad. Handl. Stockholm., 18, 1756, 120.
- [8] S.El-Korso, Thèse de Doctorat, Université de tlemcen, 2013.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

PARTIE I : CARACTERISATION DES MATERIAUX MESOPOREUX SYNTHETISES :

I.1. Caractérisation par adsorption-désorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux mésoporeux SBA-15 et MgO-SBA-15(n) de différents rapports Si/Mg=(5,10) assisté par ultrason sont représentées dans la figure. III.1.

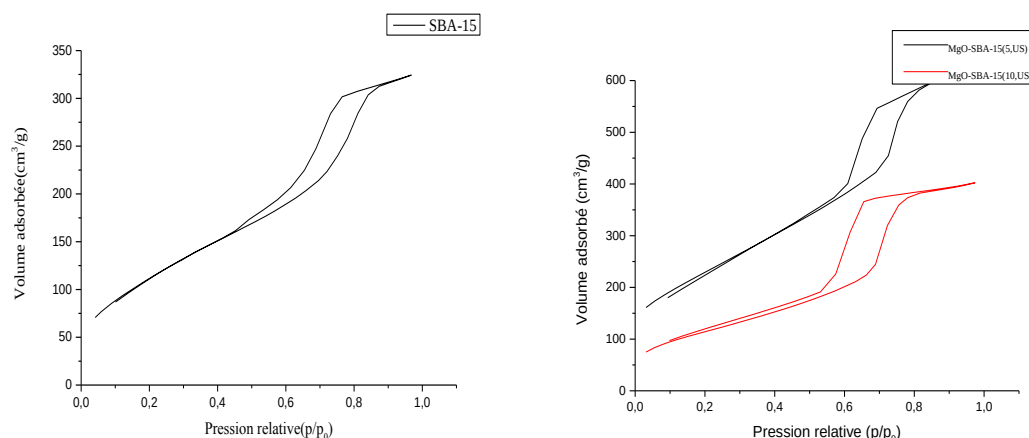


Figure. III.1. Les isothermes d'adsorption-désorption des matériaux mésoporeux : SBA-15, MgO-SBA-15(5,10) US.

Les matériaux assistés par ultrason présentent des isothermes de type IV selon la nomenclature définie par l'UPAC [1], qui révèlent la présence des mésopores, menés des boucles d'hystérèses de type H1 [1] qui correspondent à des pores bien organisés forme cylindrique unidimensionnel ou à des agglomérats de sphères uniformes compactes [2].

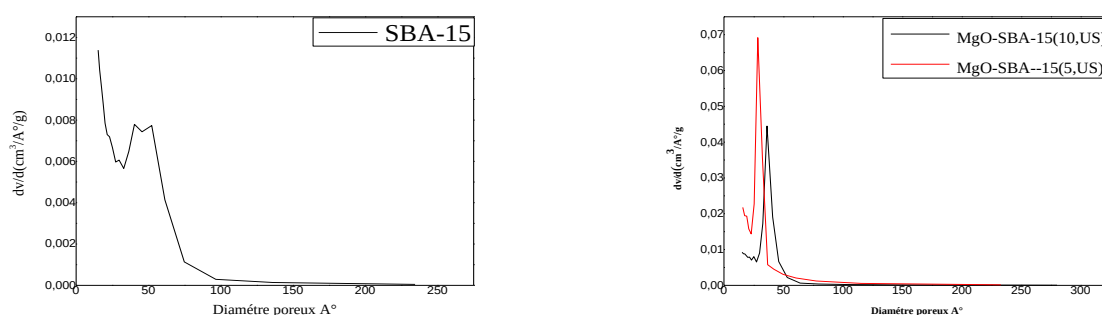


Figure. III.2. Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux SBA-15 et MgO-SBA-15(5,10) US.

La figure. III.2 montre que la distribution poreuse est bien homogène et centrée autour 2.8 et 3.6 nm pour les matériaux de rapport 10 et 5 respectivement .

Les paramètres texturaux des différents matériaux sont regroupés dans le tableau.III.1 :

Tableau. III.1 Caractéristiques texturales des matériaux SBA-15 et MgO-SBA-15(n) US :

	S_{BET} (m^2/g)	Volume poreux ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Taille moyenne des pores (nm)
SBA-15	600	0.65	1.5
MgO-SBA-15(5) US	563	0.80	2.8
MgO-SBA-15 (10) US	415	0.56	3.6

Pour les matériaux issus de la synthèse assistée par ultrason, on remarque une diminution de la surface spécifique et de volume poreux du matériau MgO-SBA-15 (10) US par rapport à ceux de la SBA-15ce qui peut prouver l'incorporation de l'oxyde.

La diminution de taille de pores de MgO-SBA-15(5) US par rapport à MgO-SBA-15 (10) US peut être corrélée à l'obstruction des pores par l'oxyde, ou bien par la contraction des micelles de tensioactif par les ondes ultrasonores.

I.2 Etude par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

Les figures III.3 ; III.4 ; III.5 ; III.6 ; III.7 représentent les spectres IR du matériau SBA-15 et ceux des matériaux MgO-SBA-15(n) US ;MgO-SBA-15(n) ; Nano-MgO :

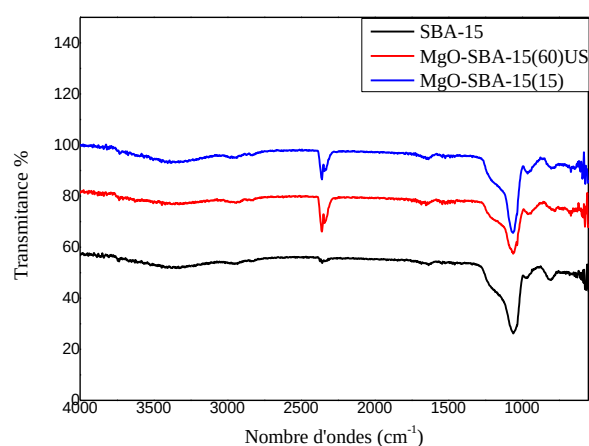


Figure. III.3: Caractérisation par FTIR des matériaux : SBA-15; MgO-SBA-15(15) ; MgO-SBA-15(60) US.

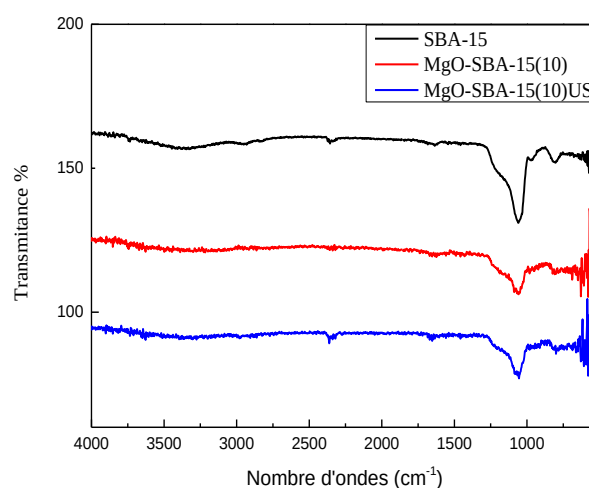


Figure. III.4 : Caractérisation par FTIR des matériaux : SBA-15 ; MgO-SBA-15(10) US ; MgO-SBA-15(10).

Les matériaux MgO-SBA-15(n) ; MgO-SBA-15(n) US ; présentent les mêmes bandes de vibrations de la SBA-15.

La bande autour 1093 cm^{-1} attribuée à l'élongation asymétrique des ponts Si-O-Si est plus intense dans le matériau MgO-SBA-15(15) que dans la SBA-15 mais moins intense dans le matériau MgO-SBA-15(60) US, ceci est corrélé à la participation des ponts siloxanes dans l'incorporation du MgO, qui se traduit en diminution des ponts siloxanes.

La bande autour 808 cm^{-1} attribuée au mode d'élongations symétriques des ponts siloxanes, est moins intense que celle du SBA-15, qui confirme la participation des siloxanes dans l'insertion de l'oxyde dans la matrice silicatée.

Il est connu que l'oxyde de magnésium est un bon adsorbant de CO_2 , la présence de la bande à environ 2363 cm^{-1} attribuée au mode de vibration de CO_2 dans les matériaux MgO-SBA-15(n) US peut corrélée la présence de l'oxyde.

Les bandes aux environ de 449 cm^{-1} et 671 cm^{-1} sont attribués de bandes des vibrations de Mg-O, [3,4].

Pas de modification de la bande autour 960 cm^{-1} bande caractéristique des groupes silanols de surface.

Chapitre III : Résultats et discussions

La figure III.4 montre la diminution de l'intensité de la bande caractéristique des ponts siloxanes et la disparition de la bande autour 960 cm^{-1} pour les deux matériaux préparés par synthèse directe et par ultrason qui révèle l'insertion du métal par les silanols.

La bande de vibration de CO_2 est présente dans le matériau MgO-SBA-15(10) US corrélant la présence du MgO à la surface. Son absence dans le matériau issu de la synthèse hydrothermale nous laisse suggérer que le MgO est emprisonné dans les murs de la SBA-15.

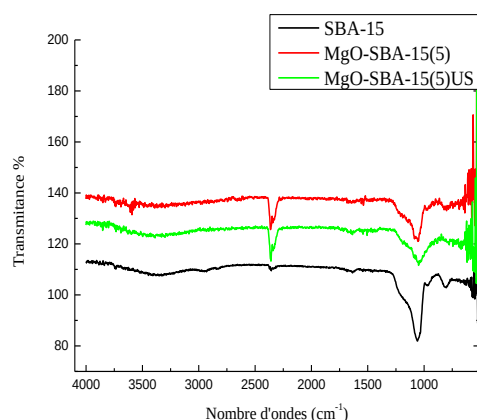


Figure. III.5: Caractérisation par FTIR des matériaux : SBA-15; MgO-SBA-15(5); MgO-SBA-15(5) US.

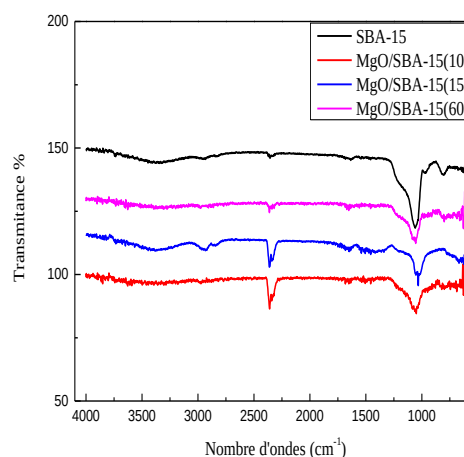


Figure. III.6 : Caractérisation par FTIR des matériaux: SBA-15; MgO/SBA-15(n).

La figure. III.5 montre la disparition de la bande autour 960 cm^{-1} pour le matériau MgO-SBA-15(5) US expliquant l'incorporation d'une quantité plus importante de l'oxyde par cette méthode.

On peut mieux distinguer l'incorporation de l'oxyde de magnésium dans le matériau SBA-15 par cette méthode de greffage car toute la quantité incorporée doit être exposée à la surface ce qui facilite la détection d'hétérogénéité. La figure. III.6 montre une diminution remarquable de l'intensité de la bande caractéristique des ponts siloxanes (1062 cm^{-1}) en fonction de la diminution du rapport molaire Si/Mg . De même pour la bande autour 808 cm^{-1} et la bande autour du 960 cm^{-1} jusqu'à leur disparition complète avec l'augmentation de la quantité de l'oxyde de magnésium incorporée.

On observe que la bande caractéristique de CO_2 devienne plus intense quand le rapport molaire Si/Mg décroît ce qui montre la forte insertion MgO à la surface des matériaux.

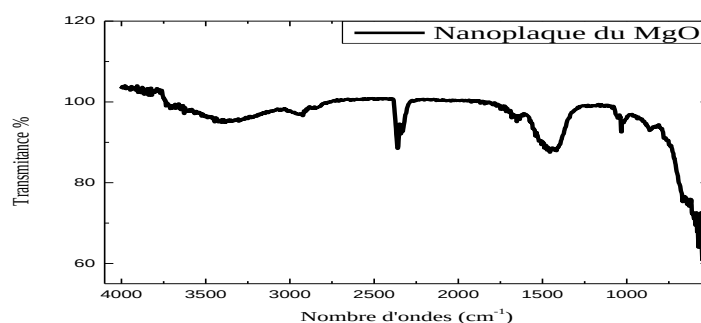


Figure. III.7: Caractérisation par FTIR des nanoplaques du MgO.

La figure. III.7 montre la présence d'une bande autour de 429cm^{-1} correspondant au mode d'élongation de Mg-O [5-6]. Due à ses propriétés acido-basiques de la surface, le MgO chimisorbe les molécules d' H_2O et de CO_2 de l'atmosphère [5]. La bande autour de 1076cm^{-1} est attribuée aux ions H^+ [5]. Celle autour de 1435cm^{-1} correspond à l'adsorption caractéristique des ions carbonate CO_3^{2-} sur la surface tandis que une faible bande absorption autour de 2365cm^{-1} est attribuée au mode de vibration de CO_2 [5-7]. Les bandes autour de 1636cm^{-1} et de 3438cm^{-1} sont attribuées au mode de vibration d'élongation des molécules d'eau physisorbées et des hydroxyles de surface [8-10].

I.3 Etude par diffraction des rayons X (DRX) :

La structure cristalline des nanoplaques du MgO a été déterminée par l'analyse DRX.

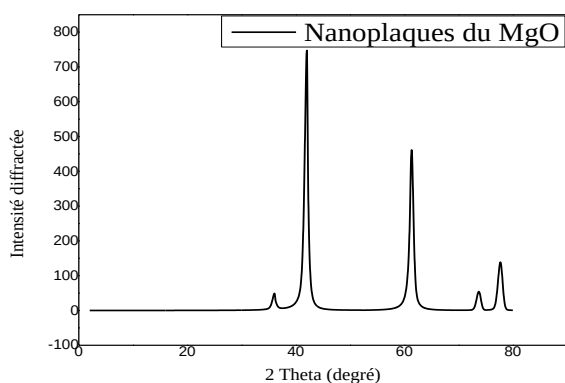


Figure. III.8 : Caractérisation par DRX de nanoplaques du MgO.

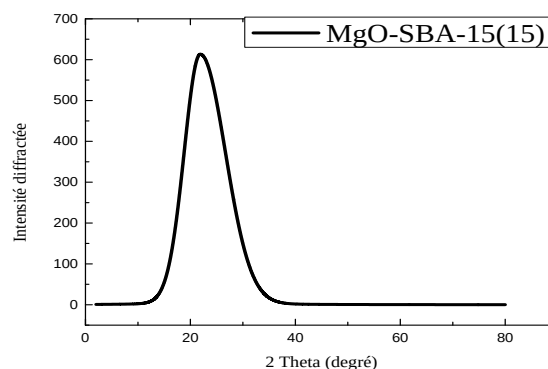


Figure. III.9 : Caractérisation par DRX du matériau : MgO-SBA-15(15).

Le diffractogramme des nanoplaques du MgO est présenté par la figure. III.8 qui montre la présence des pics intense localisée à $2\text{ Thêta} = 36.8^\circ(111)$; $42.9^\circ(200)$; $62.3^\circ(220)$; $74.5^\circ(311)$; $78.5^\circ(222)$ indique la formation de MgO [6].

La taille moyenne des particules des nanomatériaux égale à 12.016 nm a été déterminée par la méthode Debye- Scherrer :

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta.$$

Tableau. III.2: Détermination de la taille des particules à partir des données DRX :

2 Thêta (degré)	Largeur à mi-hauteur (FWHM) (degré)	Taille des particules (nm)
68.8	0.67	14.08
42.9	0.69	12.22
62.3	0.75	12.24
74.5	0.90	10.97
78.5	0.96	10.57

La figure. III.9 montre que pour les matériaux SBA-15 incorporés de l'oxyde de magnésium, aucun pic caractéristique de l'oxyde n'a été détecté ce qui prouve que ce dernier est bien dispersé dans la matrice du SBA-15 ou sous forme d'une phase amorphe. Une large bande est observée pour des valeurs de θ comprises entre 20 et 30° caractéristique de la propriété amorphe des parois.

PARTIE II : TEST CATALYTIQUE

Dans ces dernières années, l'époxydation des oléfines est devenue l'une des réactions les plus importantes dans l'industrie de la synthèse organique [11]. Parmi les oléfines, le cyclohexène est l'un des composés les plus étudiés. L'oxyde de cyclohexène (époxyde cyclohexane) est un monomère qui entre dans l'industrie des polymères, il est utilisé également dans la synthèse alicyclique des matériaux à base de pesticides, pharmaceutiques, parfumeries et dans l'industrie des colorants et teintures [12-13].

Les produits issus de cette réaction sont principalement l'époxyde de cyclohexane, le cyclohexénol, la cyclohexénone, le cyclohexane-diol et cyclohexanone.

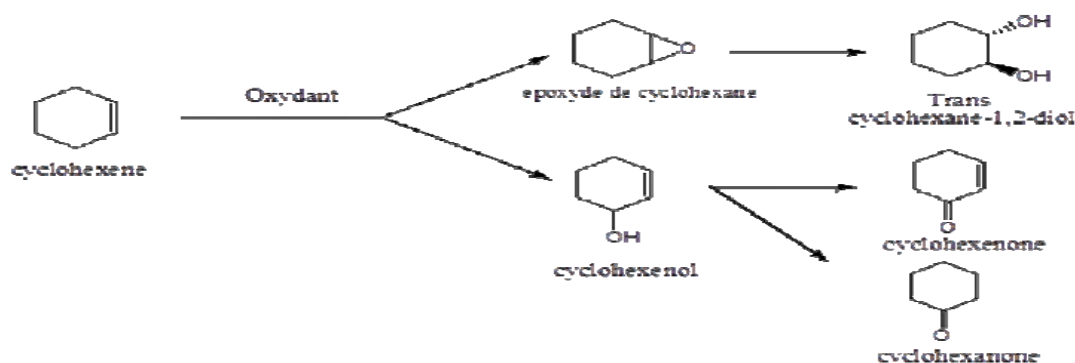


Figure. III.10 : Produits issus de la réaction d'oxydation du cyclohexène.

Dans notre laboratoire, la réaction d'oxydation du cyclohexène par TBHP ou H_2O_2 a été largement étudiée en présence de différents catalyseurs.

Tableau. III.3: Travaux réalisés sur l'oxydation du cyclohexène au laboratoire LCSCO :

	Catalyseur	Oxydant	Conv (%)	Sélectivité (%)						Réf
				ène-ol	ène-one	époxyde	One	Ol	Diol	
S. Boudjema et al. (2014)	PVMO/HMont	H_2O_2	59,7%	Allylique : 4,9%		12,8%	/	/	82,3%	[14]
A. Dali et al. (2015)	Ru/Ti-PILC	TBHP	59%	13%	87%	/	/	/	/	[15]
N. Belaidi et al. (2015)	V/Cr-AAC	TBHP	31.5%	4.7%	11%	71.1%	23.2%	/	/	[16]
S. El-Korso et al. (2014)	VO ₂ -SiO ₂	TBHP	39%	3%	3%	82%	12%	/	/	[17]

Notre étude porte sur l'effet des catalyseurs synthétisés par les différentes méthodes dans la réaction d'oxydation du cyclohexène, en utilisant le TBHP comme oxydant.

➤ Mode opératoire :

Sachant que le TBHP commercial est une solution aqueuse qui contient 30% de H_2O , cette quantité doit être éliminée car le H_2O est un inhibiteur de la réaction. Pour cela, 10ml heptane, est

Chapitre III : Résultats et discussions

ajoutée à 5.5 ml TBHP dans un erlenmeyer fermé, le mélange est agité pendant 24 h, puis la phase aqueuse est séparée de la phase organique par décantation.

La quantité de TBHP présente dans les deux phases est quantifiée par un dosage iodométrique (décrit auparavant dans le chapitre II) afin d'évaluer la quantité de TBHP consommée dans la réaction.

Une série de test catalytique à été mise en œuvre comme suit :

Dans un ballon tri-col muni d'un réfrigérant, 15 ml heptane est ajouté à 3 ml du cyclohexène, la température est menée à 60°C, la phase organique est ajouté au mélange puis 0.1g du catalyseur et le mélange est mis sous agitation pendant 6h.

Les produits de la réaction ont été analysés par CPG ; des prélèvements de 0.9ml ont été pris à t₀ (avant l'ajout de catalyseur), et t_f (fin de réaction), afin d'évaluer la quantité convertie de cyclohexène ainsi que les produits issus de la réaction.

Les résultats de la réaction sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau.III.4: Résultats des tests catalytiques issus de CPG :

Méthode de synthèse	Catalyseurs	Rapport Si/Mg	Conversion (%)	Sélectivité (%)			
				Enol	Enone	One	Autres
Synthèse directe	MgO-SBA-15	10(US)	47.59	/	34.77	65.23	/
		10	66.21	75.81	18.22	3.01	2.96
		5(US)	63.98	72.07	19.50	3.06	5.37
		5	40.25	5.70	0.86	93.44	/
Post synthèse	MgO/SBA-15	60	33.22	79.81	12.65	2.71	4.83
		10	31.96	0.28	13.38	85.32	1.02
		15	58.72	64.13	12.37	11.42	12.08
solvothermique	MgO	/	77.71	66,12	8,44	5,61	19.83

Conditions opératoires : 15 ml Heptane ; 3ml Cyclohexène ; 5.5ml TBHP ; m_{cata}= 0,1g, T (Reflux)= 60°C ; Temps (6h).

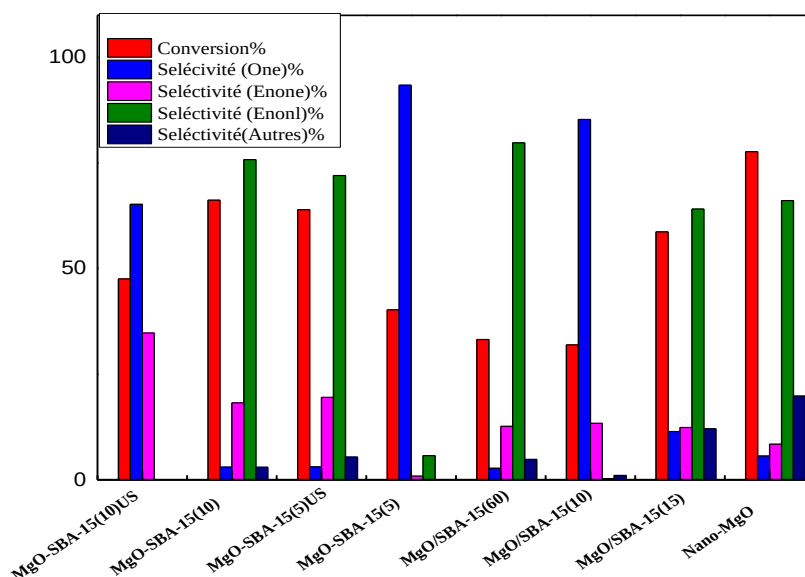


Figure. III.11 : Résultats des tests catalytiques.

Tableau. III.5 Résultats de dosage iodométrique :

Catalyseur	Conversion TBHP%
MgO-SBA-15-10(US)	6
MgO-SBA-15-10	24
MgO-SBA-15-5(US)	33
MgO-SBA-15-5	20
MgO/SBA-15-60	2
MgO/SBA-15-10	4
MgO/SBA-15-15	26
Nano-MgO	28

Le tableau. III.4 montre que nos catalyseurs sont actifs dans l'oxydation du cyclohexène et que leurs sélectivités sont orientées principalement vers le cyclohexénol et cyclohexanone.

La structure mésoporeuse de SBA-15 incorporé de métaux permet une meilleure accessibilité des molécules volumineuses aux sites actifs qui se reflètent dans les conversions élevées du cyclohexène.

La meilleure conversion est obtenue avec le nano-MgO issu de la synthèse solvothermique (77.71%), qui est un oxyde de magnésium pure. La sélectivité est orientée vers le produit intermédiaire Enol (66.12%), ce qui prouve qu'il y'a plus de sites actifs, ainsi qu'une activité due à la taille des particules formées (10-14 nm).

Pour les matériaux SBA-15 incorporés à l'oxyde de magnésium par les différentes méthodes :

La meilleure conversion est obtenue avec le matériau MgO-SBA-15(10) issu de la synthèse hydrothermale (66.21%), avec une sélectivité de (75.81%) en Enol. Selon les caractérisations obtenues, on peut corrélérer ce résultat à la présence des sites actifs à la surface comme l'indique le spectre IR (disparition de la bande 960 cm^{-1} , diminution de la bande 3400 cm^{-1}). En augmentant la quantité de MgO incorporé, on remarque une chute de conversion (40.25%) et la réaction cette fois-ci est orientée vers One (93.44%) qu'on peut suggérer la formation des agglomérats qui font boucher les pores.

Pour les catalyseurs préparés par Ultrasons, la meilleure conversion est obtenue par le matériau MgO-SBA-15(5) US. Ce matériau possède une grande surface spécifique ($563\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) et un volume poreux élevé ($0.80\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$) et des sites actifs présents à la surface selon les spectres IR. Il est à noté que la méthode sol-gel assisté par US a été mentionnée rapide et rentable dans la synthèse des matériaux mésoporeux silicatés comme il a été montré pour le cobalt SBA-15 préparé par Ultrasons [18].

La méthode Post-synthétique reste une méthode très utilisée dans l'incorporation d'hétéroéléments dans les matériaux SBA-15. Une diminution de la conversion (59-33%) est observée en augmentant la quantité de l'oxyde incorporé (60-15), cette perte d'activité peut être corrélée à l'obstruction partielle des pores par les hétéroéléments qui est l'inconvénient majeur de cette méthode. Pour MgO/SBA-15(10), la sélectivité est orientée vers cyclohexanone. On peut justifier ce résultat par l'épaisseur des murs qui rend la désorption du cyclohexénol plus difficile ce qui favorise son oxydation en cyclohexanone.

Références bibliographiques:

- [1] K.S. Sing, Pure and applied chemistry 57 (1985) 603-619.
- [2] N. Wang, X. Yu, K. Shen, W. Chu, W. Qian, international journal of hydrogen energy 38 (2013) 9718-9731.
- [3] M. Rezaei, M. Khajenoori, B. Nematollahi, Powder technology 205 (2011) 112-116.
- [4] G. Song, S. Ma, G. Tang, X. Wang, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 364 (2010) 99-104.
- [5] N.C.S. Selvam, R.T. Kumar, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 9809-9815.
- [6] J. Zhou, S. Yang, J. Yu, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 379 (2011) 102-108.
- [7] H. Niu, Q. Yang, K. Tang, Y. Xie, Journal of Nanoparticle Research 8 (2006) 881-888.
- [8] W. Jiang, X. Hua, Q. Han, X. Yang, L. Lu, X. Wang, Powder technology 191 (2009) 227-230.
- [9] Z. Zhao, H. Dai, Y. Du, J. Deng, L. Zhang, F. Shi, Materials Chemistry and Physics 128 (2011) 348-356.
- [10] F. Gu, S.F. Wang, M.K. Lü, W.G. Zou, G.J. Zhou, D. Xu, D.R. Yuan, Journal of crystal growth 260 (2004) 507-510.
- [11] R.A. Sheldon, H. Van Bekkum, Fine chemicals through heterogeneous catalysis, John Wiley & Sons, 2008.
- [12] D. Das, K. Parida, Catalysis letters 128 (2009) 111-118.
- [13] M. Dusi, T. Mallat, A. Baiker, Catalysis Reviews 42 (2000) 213-278.
- [14] S. Boudjema, E. Vispe, A. Choukchou-Braham, J. A. Mayoral, R. Bachir, J.M. Fraile, Royal Society Of Chemistry Advances (2014).
- [15] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Royal Society Of Chemistry Advances 5 (2015) 29167.
- [16] N. Belaidi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, Applied Clay Science 107 (2015) 14.
- [17] S. El-Korso, I. Khaldi, S. Bedrane, A. Choukchou-Braham, F. Thibault-Starzyk, R. Bachir, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 394 (2014) 89.
- [18] B. Li, Y. Zhu, X. Jin, Journal of Solid State Chemistry 221 (2015) 230-239.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail est la synthèse de nanoparticules d'oxyde de magnésium.

Plusieurs méthodes ont été élaborées pour cette synthèse : synthèse directe sans ajustement de pH, post-synthèse et méthode solvothermale.

A l'aide des techniques adsorption-désorption d'azote, spectroscopie infrarouge à transformée de fourrière et diffraction des rayons X, nous avons montré que :

- La structure du matériau SBA-15 est maintenue après incorporation du magnésium via différentes stratégies.
- La meilleure incorporation de l'oxyde de Magnésium est observée dans les catalyseurs issus de la synthèse directe assistée par Ultrasons.
- Une diminution de la surface spécifique et du volume poreux des matériaux MgO-SBA-15 confirme l'insertion du magnésium dans le réseau silicaté.

Les résultats de l'étude de l'oxydation du cyclohexène sur les catalyseurs synthétisés ont montrés que :

- Ces catalyseurs sont actifs en oxydation du cyclohexène et sélectifs en cyclohexénol et cyclohexanone.
- Les nanoplaques du MgO présentent une activité importante comparativement à ceux préparés par synthèse directe et post-synthèse.
- Une meilleure activité est observée pour le catalyseur préparé par Ultrasons avec le plus faible rapport Si/Mg.