



3<sup>e</sup> République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche



Scientifique

Université 20 août 1955-SKIKDA

Faculté de Technologie

Département de  
Pétrochimie

# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

## Master

Filière : Industries Pétrochimique

Spécialité : catalyse en Génie

Pétrochimique

**Thème :**

**Etude de la dégradation d'un polluant organique (colorant Crystal violet) .En appliquant le procédé d'oxydation catalytique.**

**Réalisé par**

- Chenikher Raid.
- Boubreyemm Abdeldjalil.

**Encadré par :**

Moumen .A

**Année Universitaire 2024/2025**

# Sommaire

<b>Chapitre I : Etudes bibliographiques sur la catalyse</b> .....	<b>1</b>
<b>I.1. Introduction</b> : .....	<b>1</b>
<b>I.2. Définition</b> : .....	<b>1</b>
<b>I.2.1. La catalyse</b> : .....	<b>1</b>
<b>I.2.2. Le catalyseur</b> : .....	<b>2</b>
<b>I.3. Le rôle de la catalyse et du catalyseur</b> : .....	<b>2</b>
<b>I.4. Les types de la catalyse</b> : .....	<b>3</b>
<b>I.4.1. Catalyse homogène</b> : .....	<b>3</b>
<b>I.4.2. Catalyse hétérogène</b> .....	<b>3</b>
<b>I.4.3. La catalyse enzymatique</b> .....	<b>4</b>
<b>I.5. Propriétés caractéristiques des catalyseurs industriels</b> .....	<b>5</b>
<b>I.5.1. Les propriétés intrinsèques</b> : .....	<b>5</b>
<b>I.5.1.1. Activité</b> .....	<b>5</b>
<b>I.5.1.2. Sélectivité</b> .....	<b>5</b>
<b>I.5.1.3. Stabilité</b> .....	<b>5</b>
<b>I.5.1.4. Régénérabilité</b> .....	<b>6</b>
<b>I.5.1.5. Reproductibilité</b> .....	<b>6</b>
<b>I.5.2. Les propriétés techniques</b> : .....	<b>6</b>
<b>I.5.3. Les phénomènes de surfaces</b> : .....	<b>6</b>
<b>I.5.3.1. L'adsorption</b> .....	<b>6</b>
<b>I.5.3.2. L'adsorption physique (physisorption)</b> .....	<b>6</b>
<b>I.5.3.3. L'adsorption chimique (chimisorption)</b> .....	<b>6</b>
<b>I.5.4. La désactivation des catalyseurs</b> : .....	<b>6</b>
<b>I.5.4.1. Empoisonnement</b> .....	<b>7</b>
<b>I.5.4.2. Encrassement</b> .....	<b>7</b>
<b>I.5.4.3. Diminution de l'aire active par frittage</b> .....	<b>7</b>
<b>I.5.4.4. Perte des espèces actives</b> .....	<b>7</b>
<b>I.6. Mode d'action d'un catalyseur</b> : .....	<b>7</b>
<b>I.7. L'acte catalytique : description et analyse</b> :.....	<b>7</b>

I.7.1.Mécanisme d'action d'un catalyseur :.....	7
I.7.1. Mécanisme d'action d'un catalyseur : .....	9
I.7.2.Description qualitative de l'acte catalytique: .....	10
I.8. Méthodes de préparation des catalyseurs :.....	11
I.8.1.Préparation des catalyseurs massiques : .....	12
I.8.1.1. Méthode céramique : .....	12
I.8.1.2. Méthode par chimie douce : .....	12
I.8.2. Les méthodes de préparation des catalyseurs supportés : .....	13
I.9. Les applications :.....	15
I.9.1.La catalyse et l'énergie : .....	15
I.9.2.La catalyse et la production de la matière .....	16
I.9.2.1.Santé : .....	16
I.9.2.2.Alimentation : .....	16
I.9.2.3.Matériaux :.....	16
I.9.3.La catalyse et l'environnement .....	16
Chapitre II :Etudes bibliographiques sur les zéolites .....	19
II.1. HISTORIQUE: .....	19
II.2. STRUCTUREETPROPRIETESDESZEOLITHES: .....	21
II.2.1. Structure des zéolites:.....	21
II.2.2.Propriétés des zéolites:.....	23
II.2.2.1. L'échange ionique:.....	23
II.2.2.2. L'activité catalytique: .....	24
II.2.2.3. Porosité et sélectivité de forme : .....	24
II.2.2.4. L'adsorption:.....	25
II.3. CARACTERISTIQUES DE DIFFERENTES TYPES DE ZEOLITHES :	25
II.4. APPLICATION DES ZEOLITHES:.....	26
Chapitre III : méthodes de preparation de catalyseur supportés.....	30
III.1.Introduction.....	30
III.2. Généralités sur les catalyseurs supportés : .....	30
III.2.1.Définition: .....	30
III.2.2.Intérêts:.....	30
III.2.3. Définition de support .....	31
III.2.4. Le rôle de support:.....	31

III.2.5. Nature de support :.....	31
III.3.Synthèse de catalyseurs supportés.....	32
III.3.1.Les méthodes de préparation de catalyseur supporté :.....	32
III.3.1.1.L'imprégnation :.....	32
III.3.1.2.Méthodes par précipitation: .....	32
Chapitre IV :MATERIELS ET METHODES .....	36
IV.3 Techniques d'analyse:.....	38
IV.3.1.La spectrophotométrie UV/Visible .....	38
IV.4.Méthode de Préparation .....	39
IV.4.1 Préparation de support : .....	39
IV.5 La courbe d'étalonnage: .....	41
IV.6.Application de catalyseur dans la réaction de dégradation du colorant CV	
:	41
CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	47
V.1.Traçage de la courbe d'étalonnage : .....	47
V.2.Les effets des différents paramètres expérimentaux .....	47
V.2.1.Effet de la Masse du Catalyseur sur l'Adsorption du Cristal Violet	48
V.2.2.Effet du Volume de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	49
V.2.3.Effet de la Concentration Initiale.....	50
V.2.4.Effet de la Température .....	51
V.2.5.Étude cinétique de l'élimination du colorant cristal violet. ....	52
V.6. Paramètres thermodynamiques.....	52
Conclusion générale .....	54

## Liste de figure

Figure I.1: Diagramme énergétique comparatif entre une réaction sans catalyse (non catalytique) et une réaction avec catalyse (catalytique).....	11
Figure I.2: La Catalyse hétérogène [8].....	12
Figure I.3: Mécanisme de catalyse enzymatique[9].....	13
Figure I.4: Evolution de l'énergie potentielle d'un système réactionnel.....	17
Figure I.5: Les cinq étapes d'une réaction catalytique [10].....	19
FigureII.1:Deux zéolithes naturelles:laScolécite (à droite)et la Stilbite (à gauche).....	29
Figure II.2: Structure microscopique de la zéolite .....	31
FigureII.3 : Une structure tétraédrique analogue à la silice.....	32
FigureII.4 : Une zéolite est un empilement de cages sodalite [3].....	32
FigureII.5 : structure de zéolithe ZSM-5.....	33
FigureII.6 : Mécanismes de sélectivité de forme.....	35
FigureII.7 : Domaines d'application des zéolithes.....	36
Figure IV.1: structure chimique de cristal violet.....	46
Figure IV.2:les étapes de préparation de support (zéolithe).....	49
Figure IV.3: Les étapes de préparation du catalyseur NiO/ZL.....	50
Figure V.1: Courbe d'étalonnage du CV.....	47
Figure V.2: Effet de la masse de(NiO/ZL)sur la dégradation de CV à T=25°C, .....	48
Figure V.3: L'effet du volume initial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la dégradation du CV, condition de la réaction : m=0.9g , T=25°C, pH=7, C=20mg/l, t=40min.....	49
Figure V.4: L'effet de la concentration initiale sur la dégradation du CV , condition de la réaction : m=0.9, V=1ml, T=25°C, pH=7, t=40 min.....	50
Figure V.5: Effet de la température sur la dégradation du CV condition de la réaction: m=0.9g, V=1ml, C=10mg,t=40min. ....	51
Figure V.6: . Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre du CV sur le NiO/ZL .....	52
Figure V.7: . Représentation de ln (Kapp) en fonction de la température (1/T). ....	53

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1: étapes clés du développement des zéolithes synthétiques.....</b>	<b>30</b>
<b>Tableau 2: Les principales caractéristiques des différents types de Zeolithes .....</b>	<b>36</b>
<b>Tableau 3: Les matériels et produits utilisés.....</b>	<b>44</b>
<b>Tableau 4: . Propriétés physico-chimiques du Cristal Violet.....</b>	<b>46</b>
<b>Tableau 5: Coefficient de détermination R2 et constantes de vitesse apparente Kapp .....</b>	<b>52</b>

## **RESUME :**

Dans cette étude, un catalyseur hétérogène à base d'oxyde de nickel (NiO-ZT) a été élaboré par imprégnation humide, en utilisant une zéolithe locale comme support. Le Crystal Violet (CV), utilisé comme polluant modèle, a été dégradé par oxydation catalytique en présence de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et du catalyseur NiO-ZT. Les paramètres influençant la décoloration, tels que le volume de  $H_2O_2$ , la température, la concentration en colorant et la dose du catalyseur, ont été étudiés. Les conditions optimales obtenues sont : 1 ml de  $H_2O_2$ , 10 mg/L de concentration du colorant, 0,9 g de NiO-ZT, à 45 °C. L'étude cinétique a montré que la dégradation suit un modèle de pseudo-premier ordre. Les résultats expérimentaux confirment l'efficacité du catalyseur dans la dégradation du Crystal Violet.

**Mots-clés : Crystal Violet, imprégnation, dégradation, oxydation, zéolithe.**

## **ABSTRACT:**

In this study, a heterogeneous catalyst based on nickel oxide (NiO-ZT) was prepared using the wet impregnation technique, with local zeolite (ZT) serving as the support. Crystal Violet (CV), chosen as a model pollutant, was subjected to catalytic oxidation in the presence of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and the NiO-ZT catalyst. Key parameters affecting decolorization including H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> volume, reaction temperature, dye concentration, and catalyst dosage were investigated. Optimal conditions were determined to be: 1 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 mg/L dye concentration, 0.9 g of NiO-ZT, at 45°C. Kinetic analysis indicated that the degradation follows a pseudo-first-order model. Experimental results confirmed the catalyst's high efficiency in degrading Crystal Violet.

**Keywords: Crystal Violet, impregnation, degradation, oxidation, zeolite.**

## ملخص:

في هذا العمل، تم تحضير محفز غير متجانس أساسه أكسيد النيكل (NiO-ZT) باستخدام تقنية التشريب الرطب، مع اعتماد الزيوليت المحلي كداعم صلب. تم اختيار صبغة Crystal Violet كملوث نموذجي لدراسة عملية الأكسدة التحفيزية بوجود  $H_2O_2$  والمحفز NiO-ZT. تم فحص تأثير عدة عوامل على كفاءة إزالة اللون، منها حجم  $H_2O_2$ ، درجة الحرارة، تركيز الصبغة، وكمية المحفز. وُجد أن الشروط المثلى هي: 1 مل من  $H_2O_2$ ، 10 مغ /ل و 0.9 غ من NiO-ZT، ودرجة حرارة  $45^{\circ}C$ . كما أظهرت دراسة الحركية أن التفاعل يتبع نموذج الرتبة الأولى الكاذبة. وقد أثبتت النتائج فعالية المحفز في إزالة Crystal Violet من الوسط المائي.

**الكلمات المفتاحية:** كريستال فيوليت، تشريب، تحلل، أكسدة، زيوليت.

# **Introduction générale**

# Introduction générale

L'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants. Environ 25% des maladies actuelles qui touchent les êtres humains sont dues à l'exposition à la pollution environnementale (air, eau, ou sol) pendant une période de temps, ce qui est devenu un souci global. Parmi ces déchets, on trouve les colorants synthétiques qui sont largement utilisés dans les industries du papier, des cosmétiques et de l'agroalimentaire.

L'élimination incorrecte de ces colorants causerait des dommages à la flore et la faune, car ils peuvent entraver la photosynthèse et présenter un risque pour la santé humaine car ils sont potentiellement cancérigènes, parmi ces colorants il ya les colorants de famille triphénylméthanes on prend l'exemple ici du cristal violet étudié dans notre mémoire.

Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de

Développement durable, Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les processus d'oxydation avancés (AOPs) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent et base sur l'utilisation d'un oxydant très réactif (le radical OH). L'utilisation de catalyseurs hétérogènes, y compris de catalyseurs supportés, dans les processus de traitement de l'eau s'est avérée être une approche efficace. Par conséquent, les photo catalyseurs à base de nanomatériaux se sont avérés plus efficaces que les procédés conventionnels pour transformer les molécules de colorants conventionnels en dioxyde de carbone, en oxyde d'hydrogène et en d'autres sous-produits sûrs. Divers matériaux, dont le verre de silice, l'argile et les zéolites, ont été utilisés comme supports pour diverses nanoparticules.

La zéolite est un matériau écologique couramment utilisé pour la création de nano composites en raison de sa nature non toxique, et a cause de ces propriétés, a fait l'objet d'études approfondies en tant que support de catalyseur.

Ce travail a pour but de préparer un catalyseur à base de Ni supporté sur un support naturel qui est la zéolite locale puis on va étudier le pouvoir catalytique de ce catalyseur dans la dégradation de colorant qui est le Crystal violet par l'oxydation chimique en présence de peroxyde d'hydrogène

L'étude de mon mémoire se divise en deux parties, une partie théorique et une partie expérimentale, la partie théorique comprenant trois chapitres et la partie expérimentale comprenant deux chapitres

**Chapitre I : Etudes**  
**bibliographiques sur la**  
**catalyse**

# **Chapitre I : Etudes bibliographiques sur la catalyse**

## **I.1.Introduction :**

La catalyse est une discipline pluridisciplinaire apparue au début du XIXe siècle. En 1835, J. J. Berzelius a inventé le terme “catalyse”, dérivé des mots grecs “Lysis” (décomposition) et “Kata” (vers le bas). La compréhension des phénomènes catalytiques a considérablement progressé grâce au développement de méthodes de mesure des vitesses de réaction aux travaux de S.A.Arrhenius. La catalyse est définie comme l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique simplement par sa présence, restant intacte à la fin de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est utilisée en très petites quantités par rapport aux réactifs [1,2].

La catalyse a connu des développements significatifs dans l'industrie, notamment avec la première application dans la synthèse de l'ammoniac étudiée en 1910 (Haber, 1868 – 1934, lauréat du prix Nobel en 1919) [3]. De même, dans l'industrie pétrolière, les premières unités catalytiques sont faites leur apparition vers 1927 (hydrogénation), suivies des procédés de craquage catalytique, d'alkylation aliphatique, d'hydrogénation et enfin du reformage catalytique (platforming, UOP, 1950) [4].

Plusieurs systèmes catalytiques ont été étudiés dans les réactions de reformage du méthane, principalement à base de métaux nobles (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir) et de métaux de transition (Ni, Fe, Co). Le nickel est particulièrement privilégié en raison de sa bonne activité et de son coût relativement bas. Cependant, les catalyseurs à base de nickel ont tendance à se désactiver avec le temps en raison de la formation de coke, accentuée par le frittage de l'espèce active. Pour remédier à ce problème, le développement de nouveaux matériaux où le nickel est incorporé dans des catalyseurs supportés et dans des structures bien définies a été suggéré.

## **I.2. Définition :**

### **I.2.1. La catalyse :**

Le terme «catalyse» désigne un processus qui vise à modifier la cinétique chimique en abaissant la barrière énergétique à franchir [5]. La notion de catalyse est intimement liée aux problèmes d'énergie. En effet, la catalyse a pour effet : i) de diminuer l'apport énergétique nécessaire au déroulement d'une réaction chimique ; et ii) d'orienter les réactions chimiques pour les rendre sélectives [6].

Par définition, l'effet du catalyseur ne peut être que cinétique, il se retrouve en effet intact en fin de réaction : sa présence ne peut donc modifier les grandeurs thermodynamiques caractéristiques (variations d'enthalpie  $\Delta H$ , d'enthalpie libre  $\Delta G$ ) et la constante d'équilibre liée à ces grandeurs. Les conséquences de cette remarque sont très importantes. En premier lieu, il ne faut pas espérer obtenir, en présence d'un catalyseur, une réaction thermodynamiquement impossible dans les conditions de l'expérience ( $\Delta G$  positif et grand) [7].

En d'autres termes la catalyse est l'action d'une substance appelée catalyseur sur une transformation chimique dans le but de modifier sa vitesse de réaction. Le catalyseur, qui est en général en quantité

beaucoup plus faible que les réactifs, n'est pas consommé et est retrouvé inchangé à la fin de la réaction. S'il est séparable facilement du milieu réactionnel, il pourra être recyclé dans une nouvelle synthèse.

### **I.2.2. Le catalyseur :**

On appelle catalyseur « toute substance qui altère la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux » (Ostwald, 1902). La catalyse est donc une branche de la cinétique chimique qui, de façon plus générale, étudie l'influence de tous les facteurs physiques ou chimiques déterminant les vitesses de réaction.

La notion de catalyseur est intuitive et elle est passée dans le langage courant pour désigner, par exemple, une personne physique ou morale provoquant par son action ou son exemple une importante transformation politique ou sociale, dont elle n'est pas le moteur.

La définition du catalyseur s'est précisée peu à peu et s'est progressivement distinguée de celle assez voisine de l'initiateur.

Un initiateur est une substance qui produit aussi l'accélération de certains processus chimiques, mais, ce faisant, il est nécessairement détruit. Les peroxydes organiques sont, par exemple, des initiateurs de la polymérisation du styrène liquide en polystyrènes solides (matières plastiques).

Il en est de même des inhibiteurs, improprement nommés catalyseurs négatifs, ou anticatalyseur, qui ralentissent fortement ou même suppriment certaines réactions. Des anti- oxygènes tels que les alcoyl-phénols inhibent l'oxydation du caoutchouc par l'oxygène de l'air. Les peroxydes initiateurs et les alcoyl-phénols sont consommés et chimiquement dénaturés au cours de leur action. Au contraire, un catalyseur reste identique à lui-même au cours de la catalyse et peut ainsi, en principe, être indéfiniment utilisé. Par exemple, le platine ou le palladium divisés catalysent la combinaison des gaz hydrogène et oxygène en eau (Davy, 1817). Moyennant certaines précautions, ces catalyseurs peuvent provoquer la

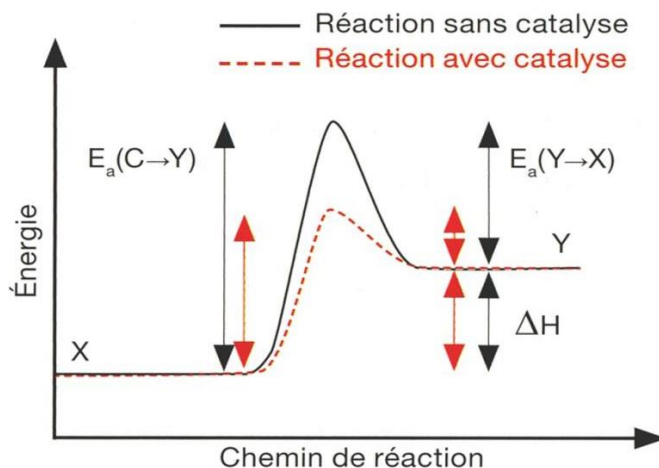
Combinaison de quantités aussi grandes que l'on veut d'hydrogène et d'oxygène [7].

### **I.3. Le rôle de la catalyse et du catalyseur :**

L'intervention d'un catalyseur a pour rôle de remplacer plusieurs étapes difficiles dans la réaction non catalytique par une succession d'étapes plus facile. Ceci se traduit généralement par une énergie d'activation globale de la réaction catalysée plus faible que celle de la réaction spontanée ou non catalytique (Figure I- 1) [6].

En outre, la majorité des catalyseurs sont des "catalyseurs positifs". Ces derniers accélèrent les réactions chimiques et ils sont aussi appelés «promoteurs» dans la science.

Cependant, il existe aussi des « catalyseurs négatifs » qui ralentissent ou stoppent les réactions chimiques. Ceux-ci sont utilisés moins souvent que les catalyseurs positifs.



**Figure I-1 : Diagramme énergétique comparatif entre une réaction sans catalyse (non catalytique) et une réaction avec catalyse (catalytique)**

## I.4. Les types de la catalyse :

La catalyse, en augmentant substantiellement la vitesse des transformations chimiques des réactifs vers les produits désirés, constitue une technologie clé pour atteindre les objectifs recherchés dans un large éventail de secteurs et demeure ainsi d'un impact essentiel au développement durable de notre société.

Selon la nature du catalyseur, la catalyse est souvent distinguée en trois catégories principales à savoir :

### I.4.1. Catalyse homogène :

Dans ce type de catalyse, le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel et forme une seule phase avec les réactifs. Il est engagé lors de la première étape de la réaction, puis régénéré sous sa forme initiale à la fin de cette réaction. Il n'apparaît donc pas dans le bilan global de la réaction. L'intérêt de ce type de catalyse est de contrôler la réaction qui se déroule sur un site unique dont l'environnement est bien défini, de plus, il est introduit en quantité inférieure par rapport aux réactifs et permet d'accélérer une transformation chimique [3].

### I.4.2. Catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est définie, lorsque le catalyseur est solide et insoluble dans les systèmes chimiques dont la réaction se produit à la surface ou à l'interface d'un catalyseur dans une phase liquide ou gazeuse. Les catalyseurs peuvent être : un métal pur, un alliage, un oxyde ou un mélange d'oxydes (oxyde

mixte). Les réactions se produisent beaucoup plus vite sur les sites actifs ; plus ces sites actifs sont nombreux et plus la réaction est favorisée [4].

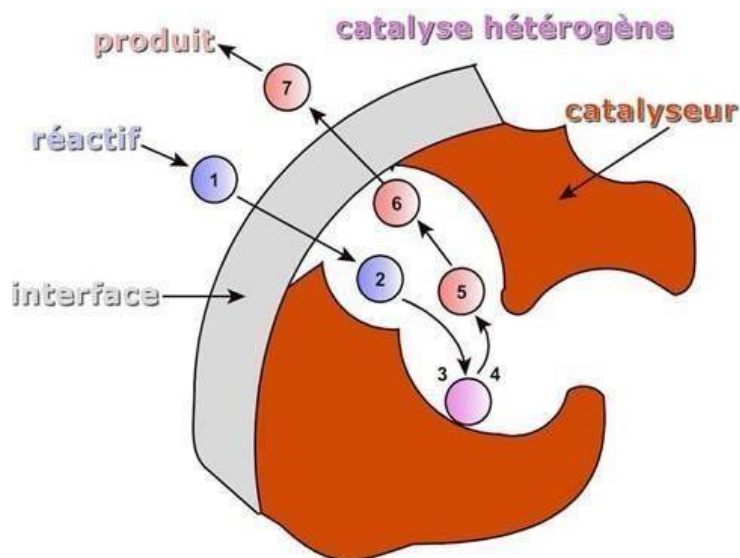
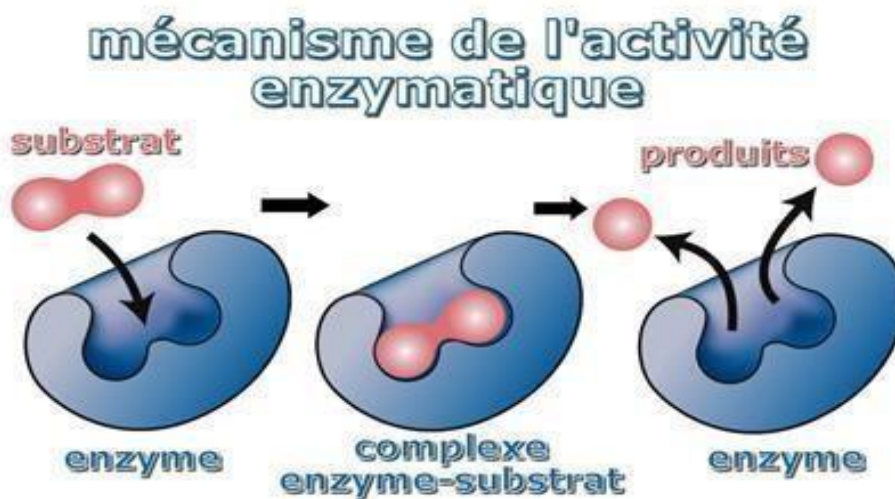


Figure I.2 : La Catalyse hétérogène [8].

### I.4.3. La catalyse enzymatique

Le catalyseur dans ce cas est une enzyme ; une protéine élaborée par un organisme vivant. Ce type de catalyse s'apparente à la fois à la catalyse homogène (le catalyseur et les réactifs du milieu biologique ne forment qu'une seule phase aqueuse) et à la catalyse hétérogène (par le mode d'action : présence de site actif).



Figure(I.3) : Mécanisme de catalyse enzymatique [9].

## **I.5. Propriétés caractéristiques des catalyseurs industriels**

Les catalyseurs sont des substances qui modifient la vitesse d'une réaction chimique sans subir de modification chimique permanente, ils ont la capacité d'activer des réactifs chimiques et de les faire réagir en utilisant une quantité d'énergie relativement faible de matériaux catalytiques pour modifier la vitesse de réaction, car les catalyseurs ne s'épuisent pas au cours d'une réaction chimique. Une surface catalytique peut donc être utilisée indéfiniment pour accélérer ou ralentir une réaction chimique. Les catalyseurs modifient habituellement la vitesse de réaction en se liant aux molécules de réactifs au cours d'une réaction chimique. Les catalyseurs et les molécules de réactifs sont séparés les uns des autres à la fin de la réaction chimique donc les propriétés caractéristiques d'un catalyseur sont :

- A** : il diminue la quantité d'énergie nécessaire pour le déclenchement d'une réaction.
- B** : il modifie la vitesse de réaction, mais il n'affecte pas le début ou la fin de la réaction.
- C** : il peut être lié aux réactifs au cours de la réaction, mais il s'en détache à la fin.
- D** : il ne change pas chimiquement avant ou après la réaction.

### **I.5.1. Les propriétés intrinsèques :**

#### **I.5.1.1. Activité**

Une grande activité, c'est-à-dire l'obtention d'une vitesse de réaction élevée qui se traduira par une productivité élevée. [10]

#### **I.5.1.2. Sélectivité**

Un bon catalyseur est sélectif et permet la formation d'un seul type de produit alors que la réaction peut suivre de nombreux chemins, il permet d'obtenir de bons rendements de produit désiré en réprimant les réactions parasites. [10,11]

#### **I.5.1.3. Stabilité**

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement au cours du temps dans les conditions opératoires et de régénération. En effet c'est qu'en théorie que le catalyseur reste inaltéré durant la réaction, pratiquement il est loin d'en être ainsi et parmi les causes d'évolution entraînant progressivement la perte de l'activité et la sélectivité

1. Le dépôt de coke sur le catalyseur.
2. L'attaque des sites actifs par des poisons.
3. Le frittage des particules métalliques.

#### **I.5.1.4. Régénérabilité**

Un catalyseur régénérable est un catalyseur qui conserve son activité, sa sélectivité, et garde au maximum sa solidité au cours des régénérations ultérieures.

### **I.5.1.5.Reproductibilité**

Elle consiste à vérifier les caractéristiques de plusieurs catalyseurs issus d'un même procédé de préparation. [10]

### **I.5.2.Les propriétés techniques :**

- La morphologie
- La résistance thermique
- La résistance mécanique
- La reproductibilité du catalyseur
- La porosité
- La régénérabilité

### **I.5.3.Les phénomènes de surfaces :**

#### **I.5.3.1. L'adsorption**

Chaque molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui finalement peut aboutir à la liaison de cette particule avec la surface qui reste dans les conditions propices, le processus durant lequel une molécule ou un atome incide à une surface reste sur cette surface après impact est appelé adsorption. Suivant la nature et l'intensité des forces de liaisons mises en jeu, on distingue l'adsorption chimique. [11,12]

#### **I.5.3.2. L'adsorption physique (physisorption)**

Dans ce cas les forces mises en jeu entre le solide (adsorbant) et le gaz (adsorbat) sont de type de van der Waals, l'énergie d'interaction entre le solide et la molécule adsorbée est faible ( $<10\text{Kcal.mol}^{-1}$ ). L'adsorption n'est pas spécifique.

#### **I.5.3.3. L'adsorption chimique (chimisorption)**

Lors de l'adsorption chimique, il y a réaction entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui se traduit par le transfert et la mise en commun des électrons (formation d'une liaison chimique ionique ou covalente), l'énergie dégagée au cours d'une chimisorption est importante, contrairement à la physisorption la chimisorption est spécifique.

### **I.5.4.La désactivation des catalyseurs :**

Les catalyseurs ont une vie longue et active mais ils ne sont pas éternels. Ils peuvent perdre leur activité ou leur sélectivité pour plusieurs raisons. [13,11]

### **I.5.4.1. Empoisonnement**

Le poison du catalyseur est une substance qui réduit son activité en s'adsorbant sur ses sites actifs. On parle d'empoisonnement temporaire lorsque le poison est lentement désorbé et d'empoisonnement permanent lorsqu'il ne désorbe pas.

### **I.5.4.2. Encrassement**

L'encrassement décrit un blocage physique des sites tel que le dépôt de coke.

### **I.5.4.3. Diminution de l'aire active par frittage**

Le frittage est un processus physique irréversible qui conduit à la réduction de l'aire active, il se traduit par une migration des petites cristallites qui se rassemblent en cristaux de taille supérieure.

### **I.5.4.4. Perte des espèces actives**

Les espèces actives peuvent se convertir en espèces moins actives ou moins sélectives (par exemple lorsqu'un catalyseur métallique forme un alliage avec les impuretés métalliques ou interaction avec le support).

## **I.6. Mode d'action d'un catalyseur :**

De façon générale, l'action d'un catalyseur est liée à la possibilité pour ce dernier de former avec au moins un réactif, un intermédiaire réactionnel correspondant à une voie différente et plus rapide que la réaction non catalysée, cet intermédiaire réactionnel réagit seul, ou avec un autre réactif, pour en former une ou plusieurs étapes. L'intervention du catalyseur a pour effet de remplacer une ou plusieurs étapes difficiles dans la réaction non catalysée par une succession d'étapes plus faciles. Ceci se traduit généralement par une énergie d'activation globale de la réaction catalysée plus faible que celle de la réaction spontanée.

La catalyse permet d'augmenter substantiellement la vitesse des transformations chimiques en améliorant la sélectivité de la réaction vers le produit recherché [14].

## **I.7. L'acte catalytique : description et analyse:**

### **I.7.1. Mécanisme d'action d'un catalyseur :**

Dans le cadre général, l'action des catalyseurs entre en fait dans l'étude des mécanismes réactionnels, c'est-à-dire de la recherche des étapes successives par lesquelles les molécules des corps mis en réaction se transforment pour donner des produits finaux. Une réaction entre un ou plusieurs produits prend un certain temps. Il faut parfois quelques centièmes de secondes ou plusieurs jours. La présence du catalyseur modifie le mécanisme réactionnel et ouvre à la transformation une voie souvent plus complexe mais finalement plus

rapide, comportant des étapes à faible énergie d'activation. La vitesse d'une réaction  $V$  dépend de la fréquence des collisions efficaces entre les réactifs (Loi d'Arrhenius) :

$$V = Ae^{-E/RT}$$

$E$  est l'énergie d'activation de la réaction (énergie cinétique minimale pour que la collision entre les réactifs soit efficace) et  $A$  est un facteur rendant compte de la fréquence des collisions et des exigences quant à l'orientation des molécules les unes par rapport aux autres pour qu'elles réagissent.

Lorsqu'on procède à une réaction via la voie catalysée, la vitesse de la réaction  $V$  augmente car l'énergie d'activation  $E$  diminue et le facteur pré-exponentiel diminue également. En effet, la probabilité de rencontre entre les espèces adsorbées est plus faible que la probabilité de rencontre entre les réactifs au sein du fluide (gaz ou liquide). Aussi, pour compenser cette diminution de  $A$  (divisé environ par  $10^{12}$ ), est-il nécessaire d'abaisser l'énergie d'activation d'au moins  $65 \text{ kJ/mol}^{-1}$ . D'une manière générale, une réaction catalysée possède une énergie d'activation environ  $100 \text{ kJ/mol}^{-1}$  inférieure à l'énergie d'activation de la réaction non catalysée [14]. En plus, le catalyseur ne modifie pas la différence d'enthalpie libre entre les produits et les réactifs de la réaction considérée mais permet d'opérer la réaction selon un mécanisme différent. Les états initiaux et finaux sont inchangés, mais ce deuxième chemin réactionnel est énergétiquement plus favorable que celui de la réaction non catalysée. Pour ce faire, la réaction évolue via des intermédiaires d'un type différent des complexes activés habituellement rencontrés : ce sont des espèces dites adsorbées, résultant de l'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur

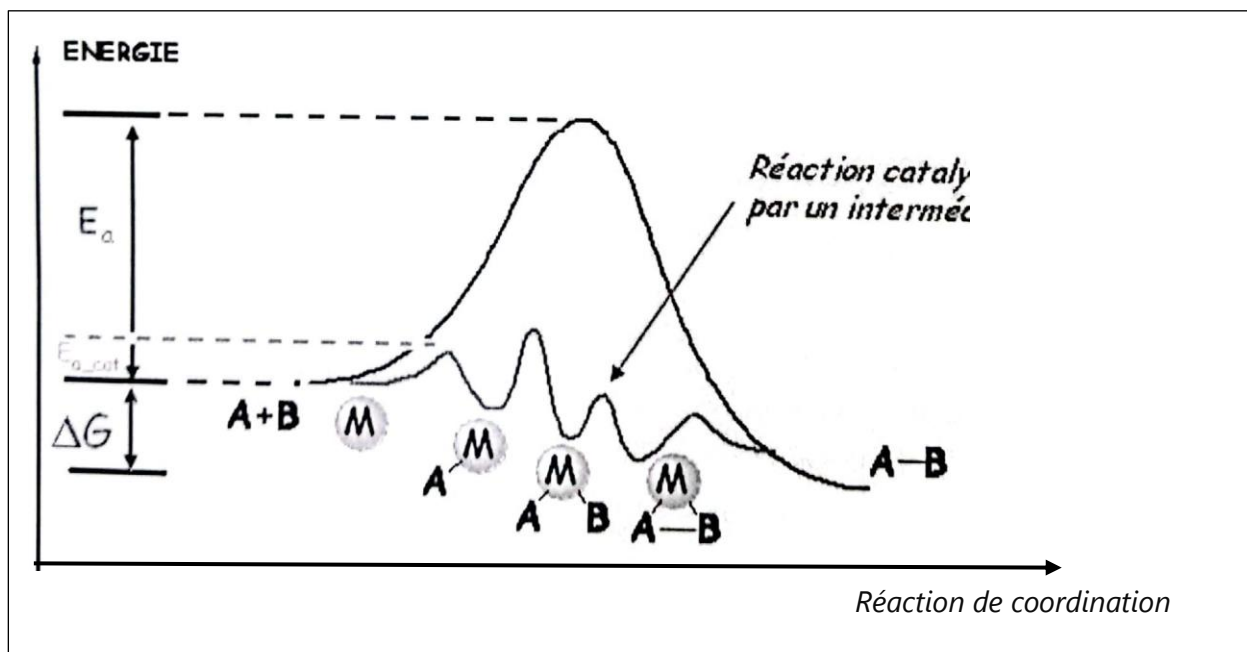


Figure I.4 I: Evolution de l'énergie potentielle d'un système réactionnel.

### **I.7.1. Mécanisme d'action d'un catalyseur :**

Le mot catalyse à longtemps servi à cacher l'ignorance complète où se trouvaient les chimistes devant certains phénomènes inexplicables. L'action des catalyseurs entre en fait dans le cadre général de l'étude des mécanismes réactionnels, c'est-à-dire de la recherche des étapes successives par lesquelles les molécules des corps mis en réaction se transforment pour donner les produits finaux.

Ces étapes comportent chacune la rupture ou la formation d'un petit nombre de liaisons chimiques entre atomes, et mettent souvent en jeu des intermédiaires très instables et rarement isolables, comme les radicaux libres ou les ions.

La présence du catalyseur modifie le mécanisme réactionnel et ouvre à la transformation une voie souvent plus complexe mais finalement plus rapide, comportant des étapes à faible énergie d'activation. Cela n'est possible que dans la mesure où le catalyseur est lui-même un réactif pour une ou plusieurs de ces étapes, et un produit pour une ou plusieurs autres : il est donc constamment consommé et régénéré au cours de la catalyse, et il ne reste intact qu'en apparence.

Généralement, le catalyseur réagit avec les molécules de réactif les plus inertes (stables) et les fait entrer dans le cycle réactionnel ; c'est ce que l'on exprime en disant que le catalyseur active ces molécules. Ainsi, un catalyseur d'oxydation « active » la molécule d'oxygène, un catalyseur d'hydrogénation celle d'hydrogène. Cette activation comporte ou non une dissociation de la molécule activée. Les atomes du catalyseur sur lesquels portent ces réactions sont appelés centres actifs.

Les étapes ultérieures libèrent les centres actifs, qui deviennent ainsi à nouveau disponibles pour recommencer le cycle. Par exemple, la molécule à oxyder ou à hydrogéner réagit avec l'oxygène ou l'hydrogène lié au catalyseur. Elle peut elle-même avoir été au préalable activée par un processus semblable. La nature et la réactivité des intermédiaires résultant de la réaction des centres actifs avec les molécules initiales déterminent l'activité et la sélectivité du catalyseur.

Il est relativement facile d'identifier les centres actifs et les espèces intermédiaires dans la catalyse homogène, par les méthodes habituelles de la chimie. La tâche est beaucoup plus difficile en catalyse hétérogène, car ces centres actifs font partie de la surface d'un solide, auquel ils restent liés, mais l'existence de ces centres est bien connue, et elle explique notamment les phénomènes d'adsorption chimique. Toutefois, le rapprochement entre catalyses homogène et hétérogène, et l'emploi des méthodes physico-chimiques les plus modernes permettent d'affirmer que les différences entre ces deux classes de phénomènes ne sont pas aussi grandes que l'on avait pensé.

### **I.7.2. Description qualitative de l'acte catalytique :**

La réaction catalysée globalement passe par de cinq étapes consécutives (Figure I.6) physiques et chimiques, ces étapes sont les suivantes :

1. La diffusion des réactifs vers la surface active du solide.

2. L'adsorption des réactifs sur le catalyseur.
3. La transformation chimique des espèces adsorbées.
4. La désorption des produits de la surface du catalyseur.
5. La diffusion des produits quittant la surface vers le fluide.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur et à l'intérieur de ces grains pour les grains poreux. Sur laquelle se déroule la réaction, il faut que les réactifs puissent atteindre rapidement la surface active et que les produits puissent également s'en éloigner rapidement pour que cette surface, soit constamment alimentée pour être utilisée au maximum de sa potentialité. Ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique est régi par les lois de la diffusion (loi de Fick). La loi de Fick permet de calculer le flux des molécules de réactif, c'est-à-dire le nombre de molécules de réactif qui échoueront sur la surface active par centimètre carré et par seconde.

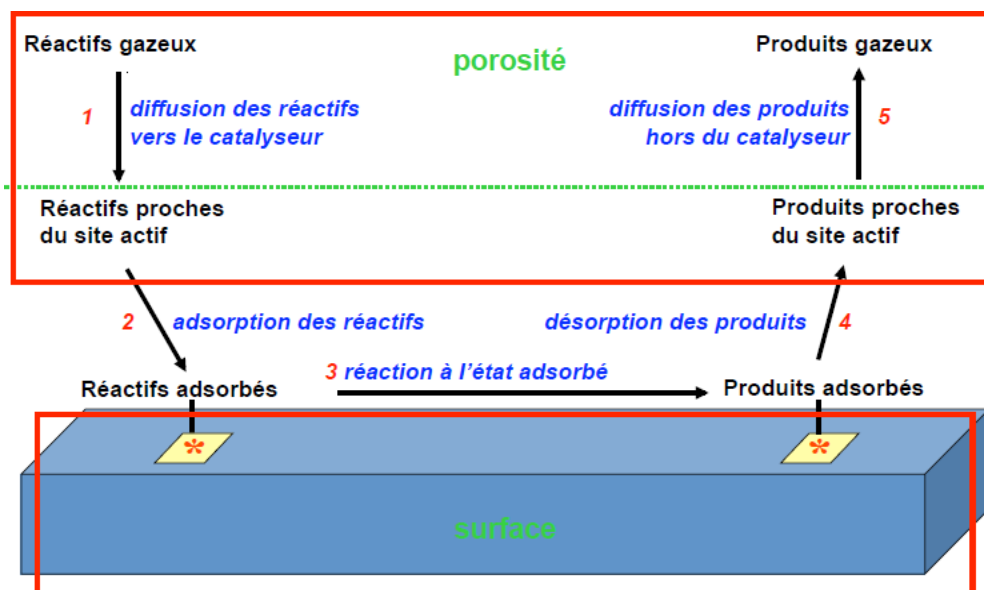
Les étapes 2, 3, et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique proprement dite.

Le processus d'adsorption et son processus inverse, la désorption, sont à la base des réactions catalysées par les solides prévenus au voisinage de la surface catalytique, les réactifs sont adsorbés, c'est-à-dire qu'ils réagissent avec la surface catalytique pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques plus réactives; ces espèces adsorbées réagiront entre elles suivant un processus réactionnel énergétiquement plus favorable que celui impliqué dans le cas d'une simple activation thermique.

Le processus d'adsorption est lui-même un processus complexe qui se déroule en deux étapes :

Une adsorption physique (ou physisorption), mettant en jeu des liaisons du type de Van Der Waals (quelques  $\text{kJ/mol}^{-1}$ ), ou les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface des catalyseurs sont des forces de Van der Waals.

Du même type que celles qui assurent la cohésion des liquides, cette adsorption se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible, une réversibilité parfaite, c'est à dire que par simple chauffage ou baisse de pression les molécules adsorbées sont immédiatement libérées.



**Figure I.5 : Les cinq étapes d'une réaction catalytique [10].**

Suivie d'une adsorption chimique (ou chimisorption) qui conduit à la formation de liaisons covalentes ou ioniques entre la molécule de réactif et la surface du solide. Cette chimisorption, comme toutes les réactions chimiques, obéit aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique.

La plupart des phénomènes d'adsorption, notamment ceux qui se réalisent à basse température, sont réversibles ; il existe cependant certaines adsorptions qui lorsqu'elles sont réalisées à haute température, comme l'adsorption dissociative des hydrocarbures saturés sur métaux ou celle de composés réducteurs sur oxydes. Le processus inverse c'est-à-dire la désorption des produits, répond donc aux mêmes lois que l'adsorption ;

- Les produits de réaction ne doivent pas être trop fortement sur le catalyseur sinon ils peuvent interdire aux réactifs l'accès de la surface active, jouant ainsi le rôle de poisons ;
- dans une transformation par étapes consécutives ou le produit recherché est un produit intermédiaire, il importe que ce produit se désorbe rapidement de façon à minimiser les dégradations ultérieures.

La transformation chimique des espèces adsorbées se déroule suivant des mécanismes généralement complexes. En fait, les atomes radicaux et, de façon plus générale, les complexes de surface qui se sont formés au cours de l'adsorption des molécules de départ ne restent pas nécessairement « figés » dans la phase adsorbée, si la température devient suffisante, ils s'activent à leur tour, en acquérant une plus grande mobilité à la surface du solide et la réaction chimique en découle.

## **I.8. Méthodes de préparation des catalyseurs :**

### **I.8.1. Préparation des catalyseurs massiques :**

Les catalyseurs solides sont aujourd'hui des produits très élaborés, souvent très complexes, obtenus à partir de produits chimiques commercialement disponibles ; la majeure partie des catalyseurs industriels sont préparés selon l'enchaînement donné qu'on peut regrouper en trois grandes catégories caractérisées par la nature des produits obtenus

- les catalyseurs massiques ;
- les catalyseurs imprégnés sur supports préformés ;
- les catalyseurs malaxés-agglomérés.

Dans notre travail, nous tenons un grand intérêt pour la famille des catalyseurs supportés, car elle est le type le plus utilisée dans différents travaux effectués en catalyse hétérogène.

#### **I.8.1.1. Méthode céramique :**

Cette voie de synthèse est une technique simple à réaliser, avec un cout énergétique 12 et économique acceptable.

En effet, le principe consiste à mélanger des réactifs solides, suivi de broyage puis la calcination pour la cristallisation de la structure pérovskite. Les réactifs choisis, en fonction de la pérovskite désirée, peuvent être de nature variée, tels que les nitrates, les oxydes simples, les carbonates... Ceux-ci sont mélangés puis broyés afin d'homogénéiser le mélange des précurseurs, et finalement calcinés à très haute température (supérieure à 1000°C). Cette étape de calcination permet l'obtention de la structure cristalline pérovskite, mais les hautes températures appliquées engendrent des oxydes mixtes à très faible surface spécifique ( $SSA$ ) ( $< 5m^2/g$ ).

#### **I.8.1.2. Méthode par chimie douce :**

Afin d'améliorer la compacité des échantillons et d'augmenter leur conductivité totale, il convient de réduire la taille des grains sans broyage. Une méthode pour ce faire consiste à utiliser une méthode de type chimie douce pour élaborer des poudres nanoparticulaires.

Le terme "chimie douce" est apparu vers les années soixante-dix pour désigner les méthodes de synthèse des composés inorganiques à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Les synthèses par chimie douce semblent être la meilleure option pour obtenir des poudres nanocristallines. L'état nanométrique des poudres est bien connu pour favoriser une cinétique de densification rapide avec des températures de frittage inférieures [15]. Différentes techniques de synthèse

par chimie douce ont été développées qui ont conduit à la formation de nano-poudres avec de meilleures propriétés chimiques et physiques que les micro-poudres obtenues par réaction à l'état solide classique [16].

Plusieurs travaux portant sur la synthèse de composés LAMOX par diverses voies de chimie douce ont été publiés.

## **I.8.2. Les méthodes de préparation des catalyseurs supportés :**

### **. Définition :**

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) inorganique servant d'ossature qui contient la phase active. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci [17].

### **. Intérêts :**

L'association des deux composants d'un catalyseur supporté, dont les qualités respectives se complètent, permet d'obtenir un matériau aux performances améliorées. L'utilisation d'un support pour la phase active entraîne plusieurs avantages. En effet, en fixant la substance active au sein du support, l'agglomération des espèces métalliques est réduite. De plus, il est beaucoup plus facile de récupérer un catalyseur à la fin d'une réaction catalytique lorsqu'il est supporté.

#### **➤ Contraintes**

Le matériau catalytique préparé devra répondre à certaines exigences concernant les éléments actifs :

- Leur répartition en tailles.
- Leur dispersion au sein du support.

Le but est donc d'obtenir une surface active le plus grand possible avec une très faible teneur en métal et donc une très petite taille des éléments. Il est à noter que ceci sera d'autant plus vrai que les métaux concernés seront des métaux nobles (Rh, Pd, Pt, Ir,...) lesquels sont assez coûteux, [17]

#### **➤ Méthodes de préparation :**

##### **a) Introduction**

La synthèse d'un catalyseur se fait en deux étapes : la préparation du précurseur suivie de sa réduction. Il existe plusieurs méthodes de préparation d'un catalyseur supporté selon la nature du support et celle du produit recherché. Chaque procédé de synthèse présente des avantages et des inconvénients. Les techniques les plus répandues sont : la méthode d'imprégnation, co-précipitation et précipitation.

## **b) Méthode d'imprégnation**

Le principe de cette méthode d'imprégnation prend une certaine période qui consiste à effectuer un mouillage d'un support solide avec une solution de sel métallique appelée précurseur, [18] suivi du séchage et de la calcination.

Selon le rapport volume de la solution contenant le précurseur au volume poreux, deux méthodes peuvent être distinguées :

- Le mouillage sans interaction ou « incipient - witness ». Dans cette méthode le volume de la solution du précurseur est inférieur au volume poreux du support.
- Le mouillage avec interaction ou « wet-soaking ». Ici le volume de la solution contenant le précurseur est supérieur à celui des pores du support [19].

## **c) Méthode de co-précipitation**

Quand la charge en métal dépasse 10-15%, la méthode de co-précipitation est préférée. Elle consiste à mélanger en solution un sel métallique à un composé se convertissant en support. Les résidus sont des précipités (hydroxydes, silicates, nitrates, carbonates.), qui se transforment en oxyde après lavage et calcination [19].

## **d) Méthode de précipitation :**

Dans la méthode de précipitation la solution contient un support en poudre et un sel métallique. Ceux-ci réagissent pour donner un hydroxyde ou un carbonate sur les particules du support. Des petites particules de dispersion uniforme se forment sur la surface du support. Par contre, la croissance rapide en solution mène à une distribution non homogène des cristallites. Ce phénomène peut être évité par un ajout contrôlé de base avec une bonne agitation du milieu [20].

Ces procédés nécessitent une série de différentes opérations unitaires dont les principales sont.

- La séparation,
- La calcination,
- La mise en forme.

**Séparation :** La décantation, filtration, centrifugation et lavage : ces techniques permettent la séparation de solides à partir d'une solution mère. La technique choisie dépendra de la taille des particules.

**Le séchage :** il permet d'éliminer le solvant, le plus souvent l'eau, des pores du solide. Là encore, cette étape sera facile dans le cas d'une précipitation et plus compliquée avec un gel et surtout avec un flocculat car il présente une forte teneur en eau (supérieure à 90% dans certains cas).

**Calcination :** La calcination correspond à un traitement thermique effectué après le séchage et permet, selon les cas, l'activation ou la réduction du précurseur métallique. Les paramètres réactionnels de cette étape sont la durée, la température atteinte et la nature de l'atmosphère ambiante. Ils peuvent avoir un effet non négligeable sur la dispersion des éléments actifs. La calcination peut être dans certains cas accompagnée d'une étape d'activation/réduction.

**Mise en forme :** Par la technique de préparation de catalyseur dite « en masse » le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre constituée d'un mélange de fines particules. Son utilisation en catalyse à l'échelle industrielle nécessite une étape de mise en forme qui sert à modifier la taille des grains du catalyseur. Cette opération peut être mise en œuvre selon trois procédés : la granulation, le compactage, l'extrusion.

## **I.9. Les applications :**

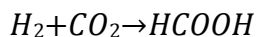
### **I.9.1. La catalyse et l'énergie :**

Un problème majeur est le stockage des énergies intermittentes. L'utilisation de l'énergie électrique produite par des éoliennes ou des dispositifs photovoltaïques pour la production d'hydrogène par électrolyse est une solution envisageable dès aujourd'hui, mais elle pose à son tour le problème du stockage de ce gaz qui est techniquement complexe.

La formation d'hydrocarbures liquides est le moyen de stockage le plus efficace et le plus facile en terme d'utilisations), ce qui explique le succès du pétrole au XX<sup>ème</sup> siècle. La formation de méthane est une alternative dans la mesure où ce gaz peut être directement intégré dans les réseaux actuels de transport et de distribution. Ceci explique le regain d'intérêt pour les synthèses Fischer-Tropsch qui permettent la transformation du gaz de synthèse provenant à l'heure actuelle de diverses sources (charbon, biomasse...) en hydrocarbures liquides.

Une alternative est l'utilisation du dioxyde de carbone piégé (si les procédés de capture se mettent en place) pour le transformer par réaction de Sabatier :  $4H_2 + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

Des approches alternatives se mettent en place utilisant des relais d'hydrogène, c'est-à-dire des molécules capables de capter et de reléguer l'hydrogène dans des conditions douces facilitant ainsi son utilisation (température < 100°C). Une nouvelle filière très prometteuse a récemment été développée par une équipe allemande de l'Institut de la catalyse de Leibniz. Elle permet d'utiliser le CO<sub>2</sub> pour stocker l'hydrogène sous forme d'acide formique. Cette réaction a lieu en solution (catalyse homogène), utilise un catalyseur à base de fer et est réversible. L'acide formique, liquide et non toxique pourrait ensuite être utilisé comme vecteur d'hydrogène dans diverses applications, notamment de type pile à combustible :



En conclusion, les procédés catalytiques sont indissociables de la filière énergétique actuelle et de toute prospective en matière d'énergie. Ils interviennent aujourd'hui dans la production de la majorité des produits de première nécessité (fibres textiles, matériaux usuels, électronique...). L'accroissement de l'efficacité des processus catalytiques a d'ores et déjà permis d'apporter des solutions pour réduire la demande en énergie et la production de résidus polluants. La catalyse intervient également directement dans les processus de conversion et de stockage d'énergie. De plus, de nouveaux procédés faisant appel d'une part aux nanotechnologies, permettant ainsi de coupler propriétés physiques et chimiques, et d'autre part à une approche bio-inspirée sont aujourd'hui à l'étude. Cette recherche pourrait conduire à une meilleure efficacité dans la conversion et l'utilisation des énergies renouvelables (notamment solaire et éolienne).

## **I.9.2.La catalyse et la production de la matière**

### **I.9.2.1.Santé :**

Développement de nouveaux médicaments protéines et enzyme artificielle

### **I.9.2.2.Alimentation :**

Protection des cultures, fixation d'azote substitution optimisation des engrais

### **I.9.2.3.Matériaux :**

Production de nouveaux matériaux : plastiques textiles biomatériaux matériaux autoréparables

## **I.9.3.La catalyse et l'environnement**

Face au nombre croissant de véhicules motorisés et pour limiter la pollution de l'air, depuis la fin des années 1990, de nombreux pays ont rendu un élément catalyseur obligatoire pour les moteurs à essence et/ou diesel. Cependant les véhicules sont toujours plus nombreux, et ils parcourent des distances croissantes, et certains polluants ne sont pas traités par les catalyseurs.

Enfin, il semble que certains pots catalytiques vieillissent mal et puissent perdre une partie de leur contenu dans l'environnement. Outre que ces métaux sont précieux, ils peuvent polluer.

**Impacts positifs :** Les pots catalysés ont permis de diminuer les émissions de 3 polluants monoxydes de carbone (CO, toxique), oxydes d'azote (précurseurs de l'ozone) ainsi que des hydrocarbures imbrûlés (polluants et parfois mutagènes et cancérogènes), et indirectement du plomb (en favorisant les carburants sans plomb) [21].

- Parmi les procédés les plus récents en utilisant la catalyse dans le traitement de l'eau et l'air, sont **les procédés d'oxydation avancés POA**. Ces POA apportent une solution en prouvant leur efficacité, permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour **l'environnement**

# Resource bibliographique

- [1] :J.F.Lepage, "Catalyse de contact", Editions Technip,(1978).
- [2] : F.audji t, thèse de magister de l'université de Boumerdes, (2008).
- [3] : Astruc, chimie organométallique , EDPS sciences, Grenoble 2000.
- [4] :BaconG.E, the scattering of neutron by atoms, clarendon Press,1975.
- [5] J.Angenault – La Chimie-dictionnaire encyclopédique -Dunod 1995.
- [6] G.A.SomarjajietM.-P.Delplanck–Chimiedessurfacesetcatalyse,Edi-science International, 1995.
- [7] H.J.-M.DOUB, J.-E. Germain ,«CATALYSE», Encyclopædia Universalis
- [8] :[https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.aquaportail.com%2Fdefinition13857catalyseheterogene.html&psig=AOvVaw3fkFEJ2\\_qpaT69eIl9v\\_hT&ust=1651101604185000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQjRxqFwoTCMCQ2f7usvcCFQAAAAAdAAAAABAR](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.aquaportail.com%2Fdefinition13857catalyseheterogene.html&psig=AOvVaw3fkFEJ2_qpaT69eIl9v_hT&ust=1651101604185000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQjRxqFwoTCMCQ2f7usvcCFQAAAAAdAAAAABAR). Consulté le 27/04/2022.
- [9] :[https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.aquaportail.com%2Fdefinition-2468enzyme.html&psig=AOvVaw2oVjyxgSvONljPBvZB\\_WYh&ust=1651100065917000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQjRxqFwoTCKjF8K3psvcCFQAAAAAdAAAAABAU](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.aquaportail.com%2Fdefinition-2468enzyme.html&psig=AOvVaw2oVjyxgSvONljPBvZB_WYh&ust=1651100065917000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQjRxqFwoTCKjF8K3psvcCFQAAAAAdAAAAABAU). Consulté le 27/04/2022.
- [10] S.Serir, Préparation et Caractérisation des vox et niox supportes sur la bentonite intercalée au fer application a l'époxydation du cyclohexane, thèse de doctorat université de Tlemcen.(**2015**).
- [11] V.Belandria, B.Anne Marie, O.L Marie Debaq, E . Schear, Les reacteurs polyphasiques Master France .(**2018**).
- [12] Z.Henache, Mémoire de Magister,(UMMO)Tizi-Ouzou.(**2011**).
- [13] R.Maurel, M.Granlier, Actualité Chimique.1(**1973**)8.
- [14] M.L. Dumas, I. BEN-AIM L'indispensable de la critique chimique. Edition Bréal, Paris France 2001.
- [15] S. Ashtekar, D. K. Chakrabarty, Proc. Indian Acad. Sci., 106 (1994) 621
- [16] X. Sun, J. Wang, J. Chen, J. Zheng, H. Shao, C. Huang, Microporous Mesoporous Mater., 259 (2017) 238
- [17] Laurie BARTHE, Thèse de Doctorat, de l'université de TOULOUSE,(2007).
- [18] F.Pinna, "catalysistoday".41(1998)P129-137.
- [19] OUAFAK.N., these de Magister, Université de MENTOURI CONSTANTINE,(2007).

[20] D. Cournet, Technique de l'ingénieur, génie des procédés, « catalyse hétérogène », J 1250(1994). M. Furman: Conception et fabrication par stéréolithographie d'un catalyseur monolithique en vue de l'intensification du procédé photo-catalytique pour la dépollution de l'air thèse (2006)

**Chapitre II : Etudes**

**bibliographiques sur les**

**zéolites**

# Chapitre II : Etudes bibliographiques sur les zéolites

## II.1. HISTORIQUE :

L'histoire des zéolites a véritablement commencé avec la découverte, il y a 250 ans, par le minéralogiste suédois Cronstedt d'un minéral (la stilbite) qui, par suite de sa grande teneur en eau, gonflait quand on le chauffait dans une flamme [1].

À cette nouvelle famille de minéraux (aluminosilicates hydratés), Cronstedt donna le nom de zéolites dérivant des mots grecs zeoetlithos : la pierre qui bout .Pendant près de 200 ans, les zéolites furent encore essentiellement utilisées pour la beauté de leurs cristaux (joaillerie).

C'est l'avènement de zéolites synthétiques et simultanément la découverte de larges bassins sédimentaires qui ont permis leur utilisation pour de nombreuses applications.

Notons que la quasi-impossibilité de disposer de lots de zéolites naturelles, homogènes en composition et propriétés, limite considérablement leur utilisation industrielle les réservant pour des usages particuliers en relation directe avec l'homme et son environnement (matériaux de construction isolants, pisciculture, élevage, etc.).



Figure II.1 : Deux zéolites naturelles : la Scolecite (à droite) et la Stilbite (à gauche)

Les spécialistes en synthèse des zéolites ont été (et continuent à être) particulièrement créatifs : ainsi alors que seulement une quarantaine de zéolites différentes ont été trouvées dans la nature, plus de 130 ont été synthétisées. Par ailleurs, le champ de la synthèse reste largement ouvert, des considérations théoriques suggérant la possibilité d'un nombre bien plus élevé de structures zéolithiques a permis de les utiliser ensuite dans diverses applications allant de la séparation de gaz à des procédés catalytiques[2].

Les premières zéolithes synthétiques (appelées X, Y, A) ont rapidement trouvé des applications dans trois grands domaines (tableau II.1).

**Tableau.II.1 : étapes clés du développement des zéolithes synthétiques.**

1930-1940	Travaux pionniers de Barrer en synthèse et adsorption
1949-1954	Découverte et synthèse des zéolithes A, X, Y (Milton, Breck)
1954	Commercialisation des zéolithes A, X, Y (Union Carbide) Applications en : <ul style="list-style-type: none"> <li>- séchage, séparation n-isoalcanes (Union Carbide, 1959)</li> <li>- catalyse : isomérisation Y (Union Carbide, 1959), craquage X (Mobil, 1962)</li> <li>- échange d'ion : zéolithe A en remplacement des phosphates dans les détergents (Henkel, 1974)</li> </ul>
1967-1969	Synthèses de zéolithes (MFI, BEA) riches en silice (Mobil) Applications de la zéolithe MFI dans des procédés à sélectivité de forme : <ul style="list-style-type: none"> <li>- conversion du méthanol en essence (années 1970, MTG Nouvelle-Zélande, 1986)</li> <li>- déparaffinage (1981)</li> <li>- isomérisation des xylènes (1974)</li> </ul>
1980 (années)	Synthèse secondaire (désalumination, substitution isomorphique)
1982-1986	Synthèse d'aluminophosphates, SAPO, MeAPO, etc. (Union Carbide) Applications en : <ul style="list-style-type: none"> <li>- isodéparaffinage (SAPO11, Chevron, 1997)</li> <li>- conversion du méthanol en oléfines MTO (SAPO34, UOP-Norsk Hydro)</li> </ul>
1983	Synthèse de titanosilicalites TS1 (Enichem) Application en hydroxylation du phénol (1986)
1992	Synthèse de tamis moléculaires mésoporeux MCM41 (Mobil)
1994, 1998	Zéolithes nanocristallines, Délamination (Corma)

## II.2. STRUCTURE ET PROPRIETES DES ZEOLITHES :

### II.2.1. Structure des zéolithes :

Les zéolithes sont des aluminosilicates parfaitement cristallisés de formule générale  $M_2nO$ ,

$Al_2O_3, ZSiO_2$  où  $n$  est la valence du cation M et où Z peut varier de 2 (règle de Lowenstein) à l'infini.

Structurellement, les zéolithes sont des polymères cristallins basés sur un arrangement tridimensionnel de tétraèdres  $TO_4$  ( $SiO_4$  ou  $AlO_4^-$ )

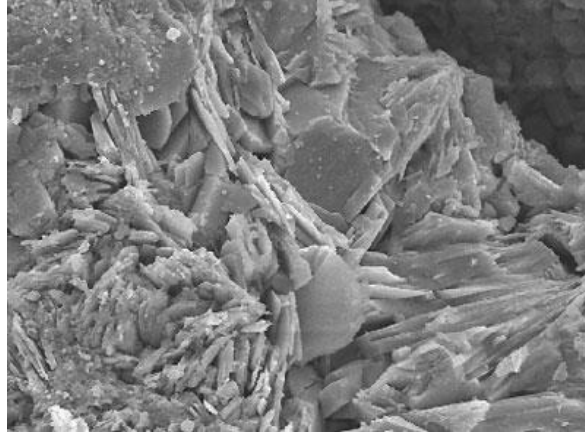


Figure II.2 : Structure microscopique de la zéolite

liés par leurs atomes d'oxygène pour former des sous- unités et finalement de larges réseaux constitués de blocs identiques (les mailles élémentaires). Il en résulte une structure très aérée constituée d'un réseau très régulier de canaux et cages avec des ouvertures inférieures à 10 Å (micropores). Pour l'essentiel, les processus intervenant en adsorption, catalyse et échange d'ions se produisent dans ces pores de taille très voisine des molécules.

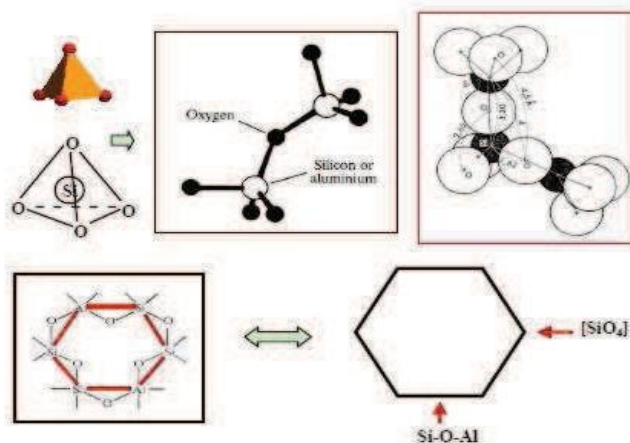
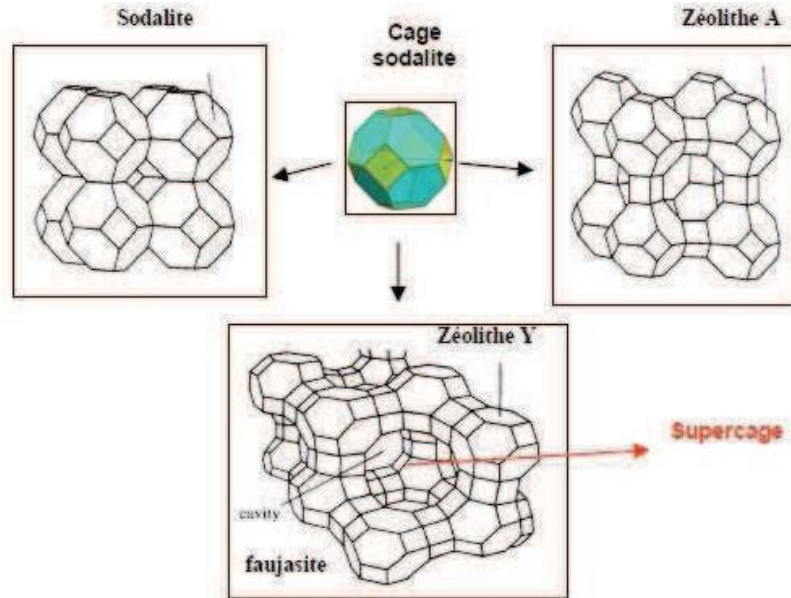


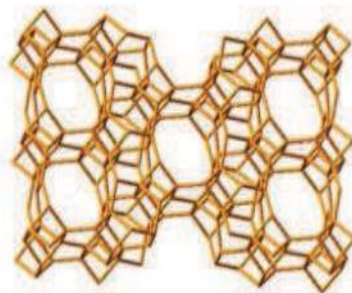
Figure II.3 : Une structure tétraédrique analogue à la silice.



**FigureII.4 : Une zéolite est un empilement de cages sodalite [3].**

Il existe de nombreux types structuraux de zéolithes (ZSM-5, Bêta, Y...) et chacun est caractérisé par son rapport silicium sur aluminium (Si/Al) (acidité) et sa structure tridimensionnelle (accessibilité).

La spécificité des zéolithes est de posséder un réseau de canaux interconnectés leur conférant une très grande surface spécifique, une structure poreuse contrôlée et également un comportement particulier vis-à-vis des produits et réactifs.



**FigureII.5 : structure de zéolithe ZSM-5.**

Pour désigner les structures zéolithiques, la commission de l'Association Internationale des Zéolithes (IZA) a défini un code composé de trois lettres majuscules. Par exemple, FAU correspond à la structure Faujasite à laquelle les zéolithes bien connues X et Y appartiennent. La cinquième édition de l'Atlas des

types de zéolithe récemment publiée par l'IZA [4] décrit 133 structures zéolithiques. Des mises à jour régulières peuvent être trouvées sur le site web de l'IZA (<http://www.iza-structure.org/databases/>). Une notation courte donne une description du système poreux : direction des canaux, nombre d'atomes T (engras) dans les ouvertures de pore, diamètre cristallographique libre de l'ouverture (en Å), 1, 2 ou 3 astérisques indiquant si le système est mono-, bi- ou tridimensionnel.

Cette notation courte doit cependant être complétée par la représentation graphique du système poreux, celle-ci montrant la présence de cages ou/et de canaux et leur taille, information essentielle pour les applications catalytiques.

## **II.2.2. Propriétés des zéolithes :**

### **II.2.2.1. L'échange ionique :**

Jusqu'à un passé récent, l'hypothèse d'un échange binaire, entre un cation métallique et un cation métallique sortant, était contestée. Or, de nombreuses études [5] [6], ont montré que le processus d'échange n'est pas une opération aussi simple et qu'il y a également intervention d'un proton.

L'obtention de Zéolithes échangés s'effectue de diverses manières :

- Echange au contact d'une solution saline aqueuse (échange hydrothermal) ou dans un solvant non aqueux [7].
- Echange au contact d'un sel fondu : exemple de Ca-A au contact de nitrates de Li, Na, K et Rb fondus vers 350°C [7].
- Echange au contact d'un composé gazeux : exemples de H-Y, Na-Y, H-M et Na-M au contact de HCl anhydre ou NH<sub>4</sub>Cl vers 250 °C [8].

L'échange hydrothermal est le procédé le plus utilisé, dans le cas des zéolithes.

### **II.2.2.2. L'activité catalytique :**

L'activité catalytique est l'une des propriétés la plus importante qui est proportionnelle au taux de substitution de l'ion alcalin (Na, ...).

L'une des causes de l'activité catalytique est la réaction du champ électrostatique qui est dû à la substitution de deux ions alcalins monovalents par un cation bivalent dans la structure Zéolithique.

La délocalisation du cation bivalent introduit ne peut compenser qu'à distance les charges excédentaires de deux tétraèdres d'aluminium.

### II.2.2.3. Porosité et sélectivité de forme :

La porosité est due à la présence des pores, des canaux et des cavités de différentes dimensions.

On parle de la sélectivité de forme lors que des molécules détaillées réduite sou de formes linéaires peuvent y accéder. Il y a deux types de sélectivités :

- sélectivité due aux contraintes stériques exercées par les parois des pores sur la formation des intermédiaires et états de transition des réactions (transitionstate selectivity).
- sélectivité provoquée par la concentration des réactifs dans les pores avec augmentation préférentielle des vitesses des réactions bimoléculaires [9].

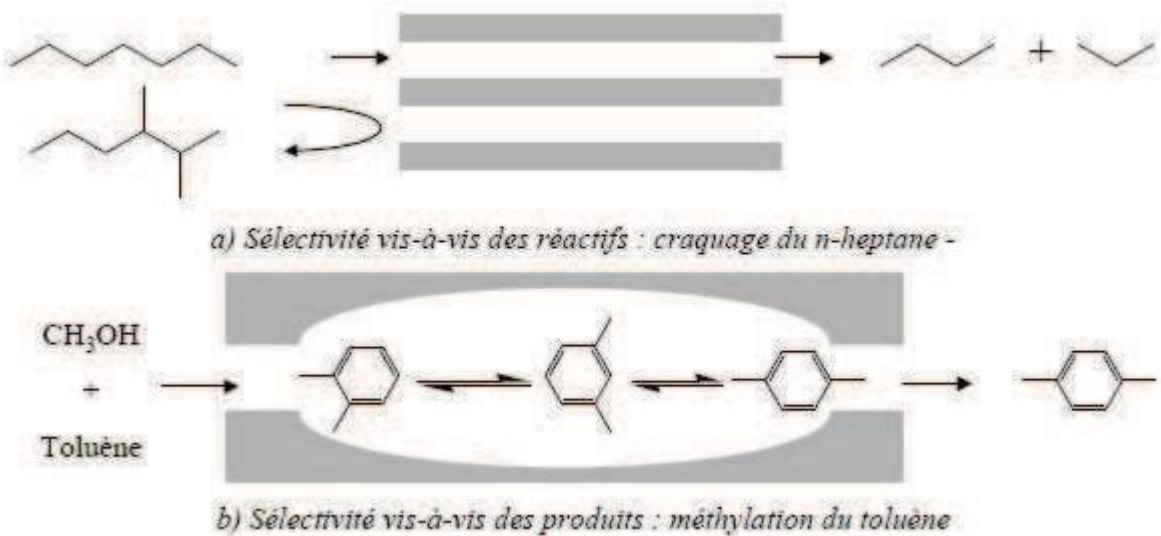


Figure II.6 : Mécanismes de sélectivité de forme.

### II.2.2.4. L'adsorption :

Les zéolithes naturelles et synthétiques sont couramment utilisées dans des traitements par adsorption en raison des caractéristiques tridimensionnelles de leurs pores .On emploie souvent le terme de « tamis moléculaire » pour désigner les zéolithes. Elles permettent de séparer des molécules de taille et de nature différentes. Les faujasites sont utilisées dans la séparation d'hydrocarbures provenant du traitement du Pétrole. Enfin, les zéolithes sont aussi utilisées dans la production d'oxygène médical à partir de l'air, ou pour piéger une partie du CO<sub>2</sub> libérée lors de la production du ciment.

### II.3. CARACTERISTIQUES DE DIFFERENTES TYPES DE ZEOLITHES :

Les principales caractéristiques des différents types de Zéolithes sont regroupées dans le tableau suivant :

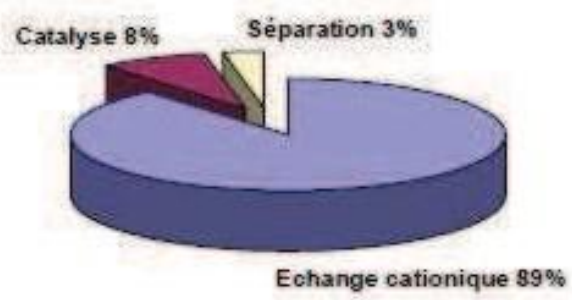
**TableauII.2 : Les principales caractéristiques des différents types de Zeolithes**

Nom	Rapport Si/Al	Cation séchangeables	ØÅ canaux principaux
Alcalcine	1/2	Na	2.6
ZSM-5	Variant	Na,K,Ca	5-7
Phillipsite	1/3	K,Na,Ca	4.2-4.4
Erionite	1/3	Na,K,Ca	3.6-5.2
Heulanchite	1/3,5	Ca, Na	3.5-7.1
Clinoptilotite	1/5	Na,K,Ca	--
Chabasite	1/2	Na,Ca	3.6-3.7

### II.4. APPLICATION DES ZEOLITHES :

Les applications des zéolithes dans l'industrie sont nombreuses et variées :

- leur caractère hydrophile est employé dans les échange des gaz ;
- l'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation ;
- la possibilité d'échanger le cation compensateur permet l'utilisation des zéolithes dans des procédés d'échanges ioniques tels que l'adoucissement de l'eau ;
- lorsque le cation est remplacé par un proton, la zéolithe possède un caractère acidemis à profit dans des réactions catalytiques, notamment dans l'industrie pétrolière
- enfin, leurs propriétés d'adsorption sont employées dans des procédés de purification dans l'industrie pharmaceutique ou encore dans la protection de l'environnement pour l'adsorption de COV dans les effluents gazeux ou de métaux lourds ou de polluant organiques dans les effluents aqueux [10].



**Figure II.7 : Domaines d'application des zéolithes.**

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.F.Cronstedt, Akad.Handl.Stockholm, 18(1756)120.
- [2] A.Dwyer, An Introduction to Zeolite molecular sieves, Wiley, Chichester , (1988).
- [3] Emmanuel Angot, “Etude par diffraction et absorption des rayons X de l'amorphisation sous pression dans des matériaux analogues de la silice “.Dsm.ens.Lyon, (2007).
- [4] C. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson (Eds.), Atlas of zeolite framework types, 5th Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, (2001).
- [5] D.Drummond,A.dejonge,L.V.C.Rees,J.Phys.Chem,87,1967(1983).
- [6] S.Sternberg,A.Cerbu,rev.Roum.Chim,14,1215(1969).
- [7] R.B.Barret,J.A.Marinsky,J.Phys.Chem,75,85,(1971).
- [8] R.M.Barrer,A.G.Kanellopoulos,J.Chim.Soc.5A,775(1972).
- [9] P.B.Weisz,V.J.Frilette,J.Phys.Chem.,64(1960)382][P.B.Weisz,Erdoelund Kohle,18(1965)525.
- [10] J.Reungoat, « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels », these de doctorat , l'Université de Toulouse,(2007) 85.

**Chapitre III :**  
**Méthodes de préparation des**  
**catalyseurs supportés**

# **Chapitre II : méthodes de préparation des catalyseurs supportés**

## **III.1.Introduction**

Les catalyseurs supportés jouent un rôle crucial dans de nombreuses réactions chimiques industrielles et environnementales. En général, ils consistent en des particules catalytiques actives dispersées sur un support inerte. Ce support stabilise et offre une surface spécifique élevée pour la fixation des catalyseurs, favorisant ainsi des réactions efficaces et sélectives. Cette approche permet d'améliorer la réactivité des catalyseurs, de prolonger leur durée de vie et de contrôler la sélectivité des produits, contribuant ainsi de manière significative aux processus de transformation chimique et à la réduction des émissions polluantes.

## **III.2. Généralités sur les catalyseurs supportés :**

Les catalyseurs supportés sont constitués de petits agrégats métalliques déposés à la surface d'un support. Un des procédés de synthèse consiste à remplir les pores d'un support par une solution métallique. Le support inorganique sert d'ossature qui disperse la phase active, Il est constitué de grains de tailles d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, caractérisé généralement d'une grande surface spécifique. Pour les catalyseurs supportés, c'est la phase active qui va activer une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci [1].

### **III.2.1.Définition :**

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) inorganique servant d'ossature qui contient la phase active. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci [2].

### **III.2.2.Intérêts :**

L'association des deux composantes d'un catalyseur supporté, dont les qualités respectives se complètent, permet d'obtenir un matériau aux performances améliorées.

L'utilisation d'un support pour la phase active entraîne plusieurs avantages.

En effet, en fixant la substance active au sein du support, l'agglomération des espèces métalliques est réduite. De plus, il est beaucoup plus facile de récupérer un catalyseur à la fin d'une réaction catalytique lorsqu'il est supporté.

### **III.2.3. Définition de support**

Est généralement défini comme étant un matériau ne possède pas d'activité catalytique mais qui offre la possibilité de disperser l'agent actif pour accroître la surface spécifique (surface de contact) ; il doit être mécaniquement et thermodynamiquement stable pour supporter les conditions de la réaction et de la régénération .il doit posséder une aire spécifique importante et une porosité convenable [3].

### **III.2.4. Le rôle de support :**

Le rôle du support est aussi important que celui du métal. En effet, le support fournit certaines propriétés texturales et structurales qui joue un rôle important pour la stabilité de la phase active mais aussi offre la possibilité de bien disperser la phase métallique active. De plus, la sélection du support doit prendre en compte ses propriétés texturales et chimiques telles que la surface, la porosité, les propriétés redox, la basicité de surface et la capacité de stockage de l'oxygène, dans le but d'augmenter l'interaction métal-support et la dispersion des particules métalliques actives, empêcher le frittage ainsi que la formation du coke.

### **III.2.5. Nature de support :**

Deux types de supports sont le plus souvent rencontrés :

- les grains d'un oxyde ou de plusieurs oxydes mélangés, de forme sphérique ou cylindrique (alumine, silice, cérine...) [4,5].
- Les monolithes céramiques, à base de cordiérites, ou métalliques, comportant une multitude de petits canaux parallèles généralement de section carrée (structure sous forme de nid d'abeilles).

## **III.3.Synthèse de catalyseurs supportés**

### **III.3.1. Les méthodes de préparation de catalyseur supporté :**

#### **III.3.1.1. L'imprégnation :**

La méthode d'imprégnation est la technique la moins onéreuse et la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde réfractaire stable mécaniquement et thermiquement, par la phase active. L'opération principale de cette technique est le mouillage du support solide, en suspension dans l'eau, par des solutions de sels précurseurs de la phase active, suivie d'un séchage et d'une calcination. Chacune de ces étapes a son importance pour la détermination de la texture finale du catalyseur [6,7].

#### **Le séchage**

Il permet d'éliminer le solvant, le plus souvent l'eau, des pores du solide. Là encore, cette étape sera facile dans le cas d'une précipitation et plus compliquée avec un gel et surtout avec un flocculat car il présente une forte teneur en eau (supérieure à 90% dans certains cas).

#### **Calcination**

La calcination vise principalement à stabiliser et à renforcer la structure du support du catalyseur. Cela permet de s'assurer que le support est propre, sans impuretés indésirables, et qu'il possède une surface spécifique optimale pour la dispersion uniforme du catalyseur actif.

#### **L'activation**

Généralement les catalyseurs supportés subissent divers traitements d'activation thermique, en l'occurrence une calcination suivie d'une réduction. Dans certains cas, une calcination préalable à la réduction a un effet bénéfique sur la dispersion [8,9]. Cependant certains auteurs montrent que les conditions de températures dans lesquelles s'effectue le traitement peuvent affecter différemment la réductibilité des espèces formées. Une calcination sous air permet d'éliminer les traces d'humidité qui favorisent généralement le frittage du précurseur métallique. Elle permet également de décomposer le complexe du sel précurseur

en un composé plus facilement réductible. Puis le catalyseur subit un traitement en milieu réducteur dans le but de l'amener à l'état métallique [1,3].

### **III.3.1.2. Méthodes par précipitation :**

Dans la méthode de précipitation la solution contient un support en poudre et un sel métallique. Ceux-ci réagissent pour donner un hydroxyde ou un carbonate sur les particules du support. Des petites particules de dispersion uniformes forment sur la surface du support. Par contre, la croissance rapide en solution mène à une distribution non homogène des cristallites. Ce phénomène peut être évité par un ajout contrôlé de base avec une bonne agitation du milieu.

Ces procédés nécessitent une série de différentes opérations unitaires dont les principales sont :

- La separation ,
- La calcinations ,
- La mise en forme.

**Séparation :**

La décantation, filtration, centrifugation et lavage : ces techniques permettent la séparation de solides à partir d'une solution mère. La technique choisie dépendra de la taille des particules.

**Calcination :**

La calcination correspond à un traitement thermique effectué après le séchage et permet, selon les cas, l'activation ou la réduction du précurseur métallique. Les paramètres réactionnels de cette étape sont la durée, la température atteinte et la nature de l'atmosphère ambiante. Ils peuvent avoir un effet non négligeable sur la dispersion des éléments actifs. La calcination peut être dans certains cas accompagnée d'une étape d'activation/réduction.

**Mise en forme :**

Par la technique de préparation de catalyseur dite « en masse » le produit obtenu se présente sous forme d'une poudre constituée d'un mélange de fines particules. Son utilisation en catalyse à l'échelle industrielle nécessite une étape de mise en forme qui sert à modifier la taille des grains du catalyseur. Cette opération peut être mise en œuvre selon trois procédés : la granulation, le compactage, l'extrusion.

## Référence bibliographique

- [1] :M.DelArco,A.Caballero,P.Malet,V.Rives. J.Catal 113(**1988**)120-128.
- [2] :Laurie BARTHE, Thèse de Doctorat , de l'université de TOULOUSE,(2007).
- [3] :H.Agaras, G.Cerrela.Appl.Catal45(1988)53-60.
- [4] M.Granovskii,I.Dincer,M.A.Rosen.J.Power.Sources (**2006**)1186-1193.
- [5] M. A. Vasiliades, M. M. Makri, P. Djinović, B. Erjavec,A. Pintar, A.M. Efstathiou, Appl. Catal. B 197 (**2016**) 168-183.
- [6] :Z.L.Zhang,X.E.Verykios.J.Chem.Soc.Chem.Commun(**1995**)71-72.
- [7] :V.Calvino-Casilda,R.Martin-Aranda,I.Sobczak,M.Ziolek. Appl.Catal.A303(**2006**)121-130.S.P.Jiang,Mat.Eng.A418(**2006**)199-210.
- [8] :A.Kribii.ThèseUniversitédePoitiers(1986).
- [9] :J.M.Dumas, C. Geron,A. Kribii, J. Barbier.Appl.Cata

**Chapitre IV :**  
**MATERIELS ET**  
**METHODES**

# **Chapitre IV : MATERIELS ET METHODES**

## **: IV.1.Introduction**

Le but de la présente étude est de synthétiser un catalyseur à base de zéolithe naturel local par la méthode d'imprégnation humide en utilisant un précurseur métallique, à savoir  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Le support zéolithique est utilisé dans son état traité, et une série de paramètres expérimentaux ont été examinés dans l'oxydation catalytique du colorant cristal violet en milieu aqueux. Ces paramètres comprennent l'impact de la dose de catalyseur, la concentration de polluant, le volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la température.

**Tableau IV.1. Les matériels et produits utilisés**

<b>Matériels utilisés</b>	<b>Produits utilisés</b>
Fioles (1L, 250ml, 100ml, 5ml)	$\text{H}_2\text{O}_2$
Bicher (100ml)	Nitrate de nickel
Entrepreneur	NaOH
Cristalliseur	Crystal violet
Papier filter	
Agitateur	
Pipete	
Centrifugeuse	
Eprouvette graduel	
Support	
Balance	
PH mètre	

### IV.3. Crystal violet

Le cristal violet (parfois appelé violet de gentiane est un colorant violet de la famille des "violets de méthyle" figure IV.1. Les propriétés physico chimique sont regroupées dans le tableau

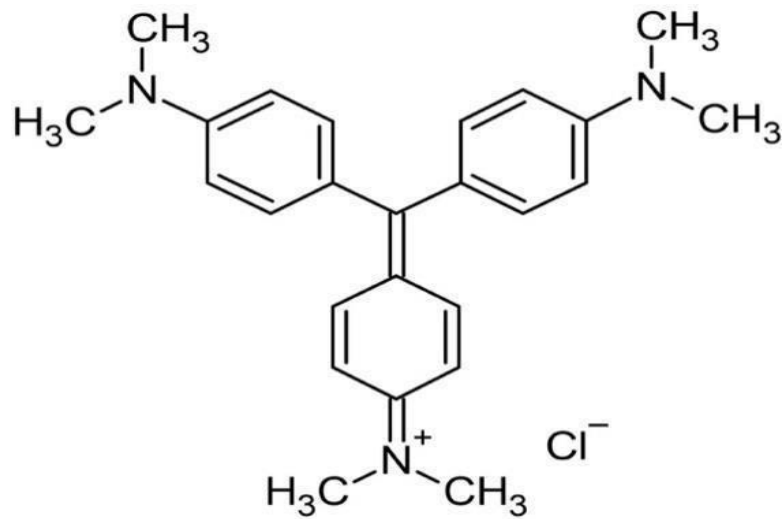


Figure IV.1 : structure chimique de cristal violet

**Tableau IV.2. Propriétés physico-chimiques du Cristal Violet**

<b>Propriétés</b>	<b>Cristal violet</b>
<b>Noms chimique</b>	<b>chlorure de 4-[4,4'-bis(diméthylamino) benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-llidène]diméthylammonium</b>
<b>Numéro de CAS</b>	<b>548-62-9</b>
<b>Formule chimique</b>	<b>C<sub>25</sub>H<sub>30</sub>C<sub>1</sub>N<sub>3</sub></b>
<b>Masse moléculaire</b>	<b>407g/mol</b>
<b>λ<sub>max</sub></b>	<b>595(nm)</b>
<b>Caractérisation chimique</b>	<b>Colorant basic</b>
<b>Etat</b>	<b>Poudreux</b>
<b>Couleur</b>	<b>Brillant violet</b>
<b>Odeur</b>	<b>Inodore</b>

### **IV.3 Techniques d'analyse :**

#### **IV.3.1. La spectrophotométrie UV/Visible**

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de BEER-LAMBERT.

La relation de BEER-LAMBERT décrit qu'à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} l C$$

$A_\lambda$  : est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde.  $C$  : (mol.L<sup>-1</sup>) est la concentration de l'espèce absorbante.  $l$  : (cm) est le trajet optique.

## IV.4.Méthode de Préparation

Le support (zeolite) et le catalyseur ont été préparés selon les procédures suivantes :

### IV.4.1 Préparation de support :

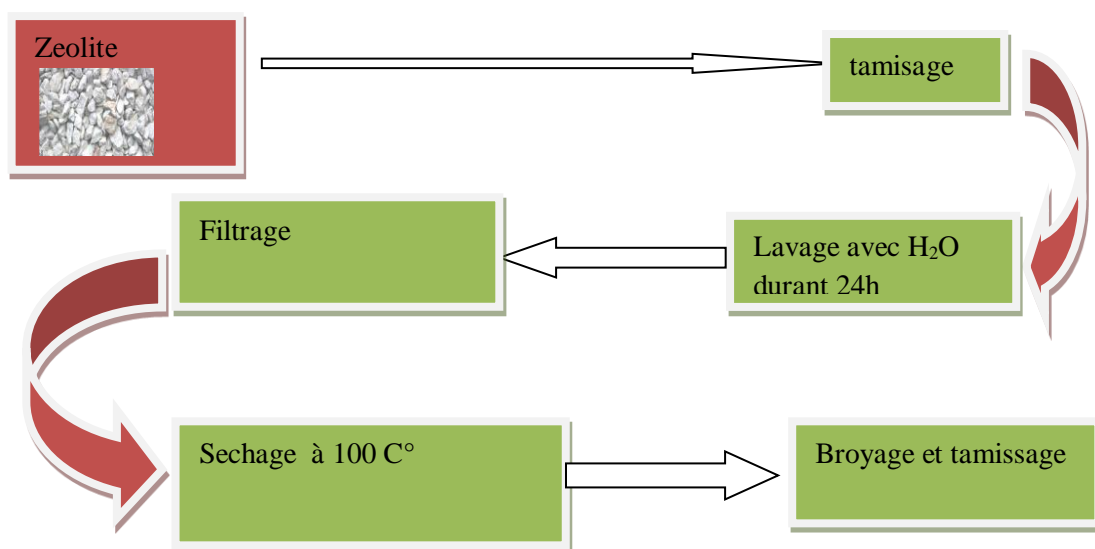


Figure IV.2 : les étapes de préparation de support (zéolithe)

➤ **Filtrage :**

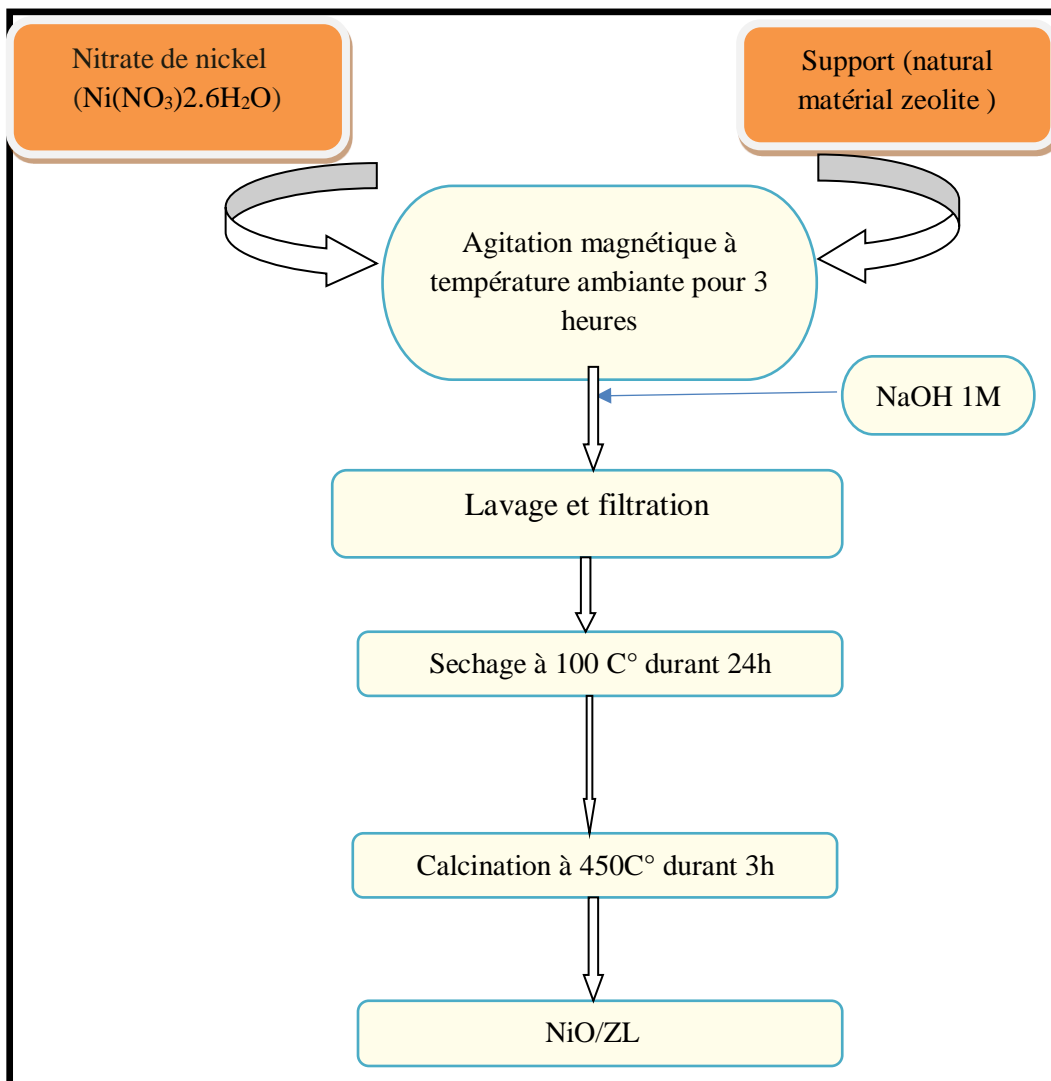
La séparation solide-liquide a été effectuée par filtration, permettant l'écoulement du liquide à travers le papier filtre et la rétention du solide imprégné à la surface du filtre.

➤ **Séchage :**

Afin d'éliminer le solvant (eau) présent dans les pores du support, le matériau a été séché à 100°C pendant 24 heures.

➤ **La calcination :**

Après séchage, l'échantillon de catalyseur a été calciné dans un four à 450°C pendant 3 heures. A la fin le catalyseur qui a été obtenu est désigné par le symbole (NiO/ZL). Le schéma ci-dessous résume les différentes étapes de préparation du catalyseur.



**Figure IV.3. Les étapes de préparation du catalyseur NiO/ZL**

## **IV.5 La courbe d'étalonnage :**

L'étape initiale a consisté à préparer une solution mère de colorant d'une concentration de 1000 mg/L dans une fiole jaugée de 1 L. Une série de solutions filles a été préparée par dilutions successives de la solution mère, avec des concentrations de 1, 5, 10, 15, et 20 mg/L. Ces solutions ont été analysées par spectrophotométrie UV-visible. Les résultats obtenus ont permis de tracer une courbe d'étalonnage reliant l'absorbance à la concentration ( $A = f(C)$ ).

## **IV.6. Application de catalyseur dans la réaction de dégradation du colorant CV :**

Le teste catalytique de notre catalyseur a été réalisé selon le Protocol expérimental suivant :

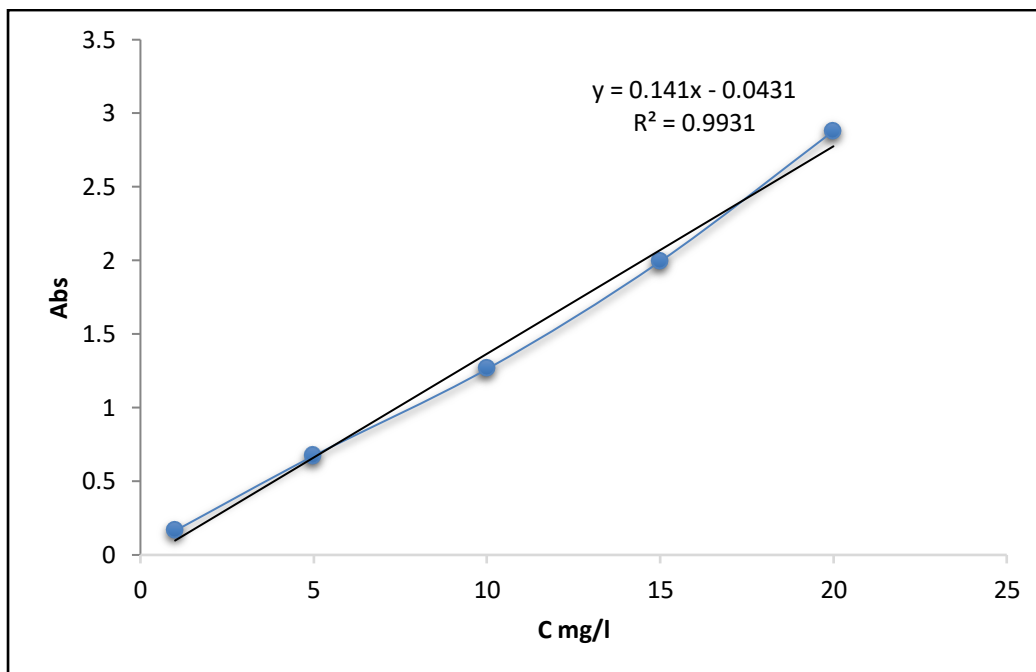
Des solutions de CV (à partir de la solution de base) sont préparées dans des béchers avec une concentration de 20 mg/l dans un volume de 250 ml. Une masse de 0,3 gramme de catalyseur (NiO/ZL) est ajoutée à 250 ml de solution. Une agitation constante à 300 tr/min pendant 60 minutes a été effectuée pour assurer l'homogénéité de la solution et pour augmenter la surface de contact entre le solide et le colorant. Ensuite, 1ml de peroxyde d'hydrogène( $H_2O_2$ ) a été ajouté après 5 minutes du début de la réaction. Des échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers (5min) après la séparation des phases liquide et solide par centrifugation. La concentration de cristal violet dans le mélange réactionnel a été suivie au cours du temps par spectrophotométrie UV-visible.

**CHAPITRE V:**  
**RESULTATS ET**  
**DISCUSSIONS**

# **CHAPITRE V : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

## **V.1.Traçage de la courbe d'étalonnage :**

Une fois l'absorbance lue, la concentration de la solution de Crystal violet peut donc être obtenue à partir de l'équation de droite ci-dessus. Les courbes sont des droites qui passent par tous les points.



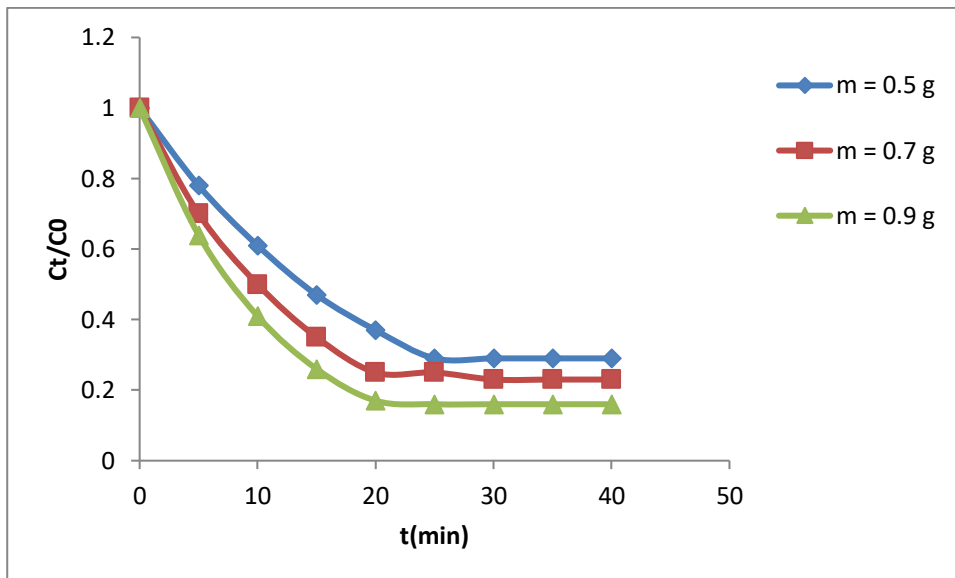
**Figure V.1. Courbe d'étalonnage du CV**

## **V.2.Les effets des différents paramètres expérimentaux**

Pour analyser l'impact catalytique de notre catalyseur préparé, nous avons mené des expériences sur la réaction de dégradation du colorant CV en présence de peroxyde d'hydrogène. Nous avons étudié les paramètres clés, notamment le dosage du catalyseur, le volume de  $H_2O_2$  et la température

### V.2.1.Effet de la Masse du Catalyseur sur l'Adsorption du Cristal Violet

Pour vérifier l'effet de la masse du catalyseur sur la dégradation du CV, plusieurs valeurs de masse (0,5, 0,7 et 0.9 g) ont été étudiées.

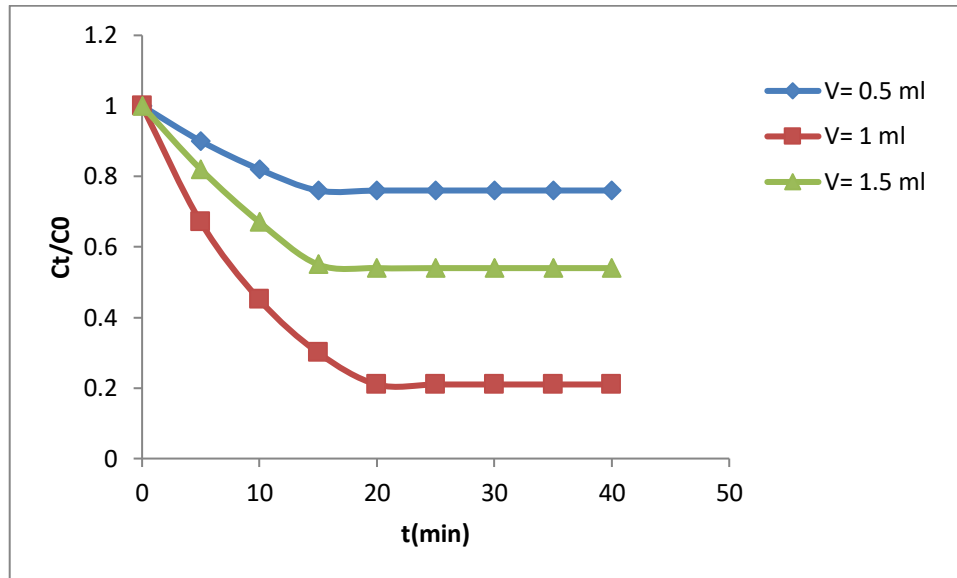


**Figure V.2. Effet de la masse de (NiO/ZL) sur la dégradation de CV à T=25°C, V=1ml, C=20mg/l, pH=7, t=40min.**

Les résultats de la figure V.2 ont montré que la dégradation du colorant est proportionnelle à la dose de catalyseur, c'est-à-dire que l'augmentation de la dose de catalyseur entraîne une augmentation du nombre de sites actifs responsables de l'oxydation du colorant ; l'activité catalytique du catalyseur augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur, et la présence de peroxyde d'hydrogène entraîne la génération d'une grande quantité d'ions hydroxyde. Il a été démontré que le processus de dégradation est attribué aux radicaux hydroxydes ( $^{\circ}\text{OH}$ ). En d'autres termes, la présence d'un nombre important de sites actifs entraîne une augmentation du nombre de radicaux OH, qui sont responsables de la dégradation du colorant. La valeur optimale de dégradation du colorant a été obtenue pour une masse de catalyseur de 0,9 g.

### V.2.2.Effet du Volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

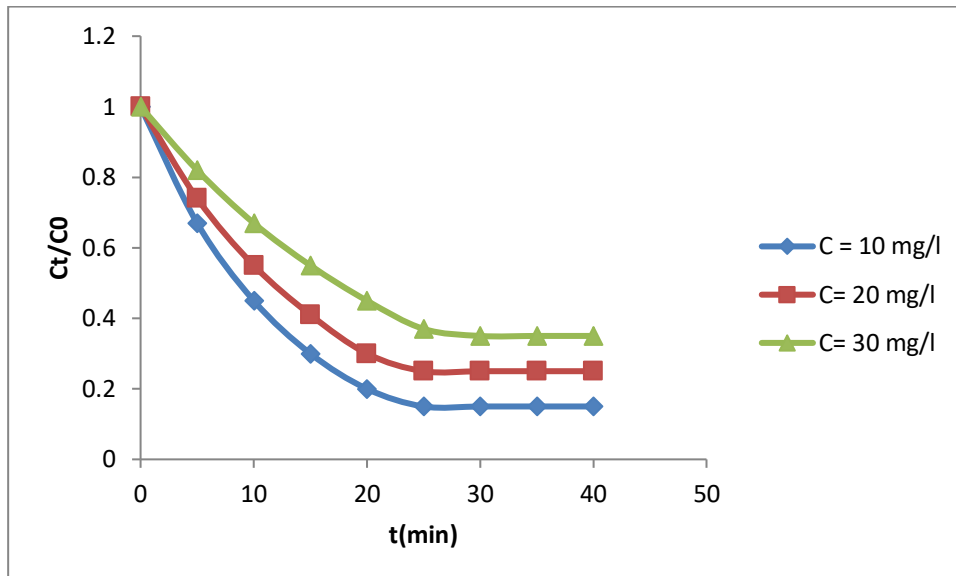
Pour vérifier l'effet du volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la dégradation du CV, plusieurs valeurs de volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,5, 1 et 1.5 ml) ont été ajoutées.



**Figure V.3. L'effet du volume initial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la dégradation du CV, condition de la réaction : m=0.9g, T=25°C, pH=7, C=20mg/l, t=40min**

Les résultats de la figure précédente (figure V.3) démontrent une corrélation directe entre le taux de dégradation du colorant et la quantité de peroxyde d'hydrogène présente. Le taux de dégradation du colorant est le plus élevé lorsque la quantité d'oxydant est réduite, et commence à diminuer légèrement lorsque la quantité de peroxyde augmente. Le niveau maximum de dégradation a été atteint après 40 minutes en présence de 1 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ce phénomène peut être attribué à la prédominance des radicaux hydroxydes au stade initial, en particulier en présence de faibles niveaux de peroxyde.

### V.2.3.Effet de la Concentration Initiale

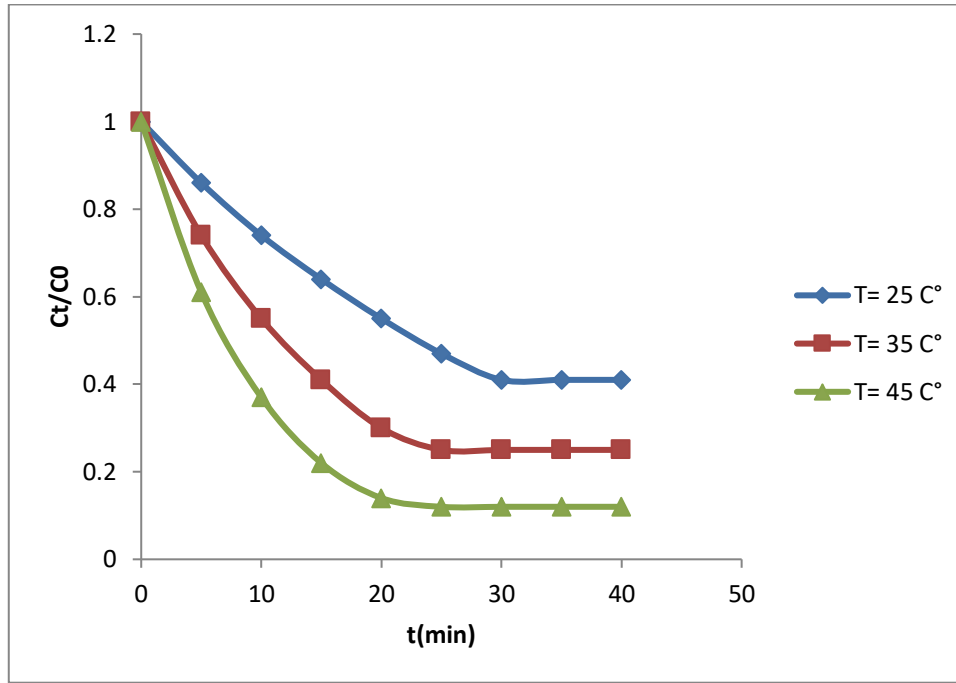


**Figure V.4. L'effet de la concentration initiale sur la dégradation du CV condition de la réaction :  $m=0.9$ ,  $V=1\text{ml}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7$ ,  $t=40$  min.**

La concentration initiale du colorant a un impact significatif sur l'efficacité du processus d'oxydation catalytique. Par conséquent, une étude a été menée pour vérifier la dépendance de l'activité catalytique de NiO/ZL par rapport à la concentration de CV. L'effet de la concentration initiale de CV a été testé en présence des conditions suivantes la quantité de catalyseur a été fixée à 0,9 g et la concentration de colorant est de 20 mg/l. le pH des solutions a été fixé à 7 et la température a été fixée à 25°C. Les résultats ont été présentés dans la (figure V.4). Sur la base des résultats obtenus, il a été constaté que le taux de dégradation du colorant est significatif avec l'augmentation de la concentration initiale de CV. La valeur optimale de dégradation a été obtenue avec une concentration égale à 10 mg/l.

## V.2.4.Effet de la Température

Afin de vérifier l'effet de la température sur la dégradation du CV, plusieurs valeurs de la température (25, 35, 45 C°) ont été testées.



**Figure V.5 : Effet de la température sur la dégradation du CV condition de la réaction :  
m=0.9g, V=1ml, C=10mg, t=40min.**

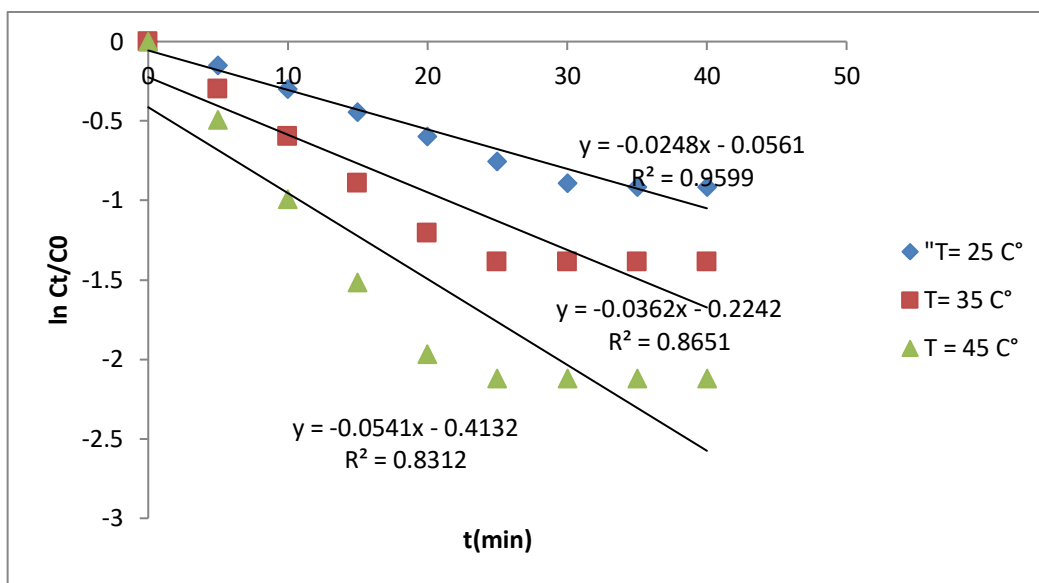
La figure V.5 montre le pourcentage d'augmentation de la dégradation de CV avec l'évolution de la température. On remarque que la dégradation optimale a été obtenue à 45 °C après 40 minutes. Ces résultats peuvent être dus à l'augmentation du taux de réaction entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et le catalyseur, et donc à une augmentation du taux de génération d'espèces oxydantes

Telles que les radicaux libres hydroxyles qui sont responsables de la dégradation du colorant.

## V.2.5.Étude cinétique de l'élimination du colorant cristal violet.

L'étude cinétique de la dégradation du cristal violet est d'une importance significative pour étudier la performance catalytique du catalyseur NiO/ZL en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en ce qui concerne l'élimination du colorant CV. Un tracé rectiligne (figure V.6) a été utilisé pour démontrer que la dégradation du CV

est une réaction de pseudo-premier ordre. La constante de vitesse, désignée par K, a été calculée pour NiO/ZL. Pour ce faire, la pente de la ligne a été mesurée, puis la valeur de K a été déterminée.



**Figure V.6. Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre du CV sur le NiO/ZL**

Le coefficient de détermination  $R^2$  et les constantes de vitesse apparente  $K_{app}$  à différentes températures sont présentés dans le tableau V.1

**Tableau V. 1. Coefficient de détermination  $R^2$  et constantes de vitesse apparente  $K_{app}$**

Température (k)	K	$R^2$
298 K	0.024	0.959
308 K	0.036	0.865
318 K	0.054	0.831

## V.6. Paramètres thermodynamiques

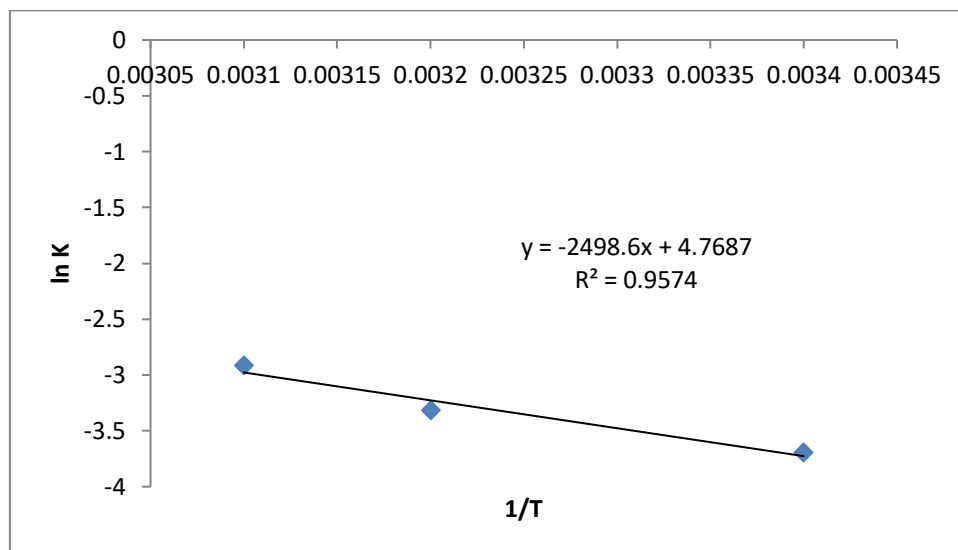
L'énergie d'activation de la dégradation du CV par le catalyseur NiO/ZL en présence de peroxyde d'hydrogène a été calculée sur la base de la formule d'Arrhenius. L'équation suivante doit être utilisée :

$$\ln K(\text{app}) = \ln K_0 - E_a/RT$$

Le facteur pré-exponentiel est désigné par la lettre  $K_0$ .

$E_a$  est définie comme l'énergie d'activation apparente, mesurée en kilojoules par mole.

L'énergie d'activation apparente de l'oxydation catalytique des colorants a été déterminée comme étant de 20,783 kJ/mol. Cette valeur est comparable à celle des polluants organiques dégradés par les radicaux hydroxyles (30 kJ/mol). Ce résultat suggère que le catalyseur NiO/ZL a une faible barrière énergétique et peut être facilement activé en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figure V.7. Représentation de  $\ln(K_{app})$  en fonction de la température ( $1/T$ ).**

# **Conclusion générale**

## **Conclusion générale**

La présente étude examine l'activité catalytique d'un catalyseur supporté (zéolite imprégné de nickel) dans le contexte de la dégradation du colorant Crystal violet (CV) en présence de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Cette étude utilise la technique d'imprégnation comme méthode de préparation du catalyseur. Les tests expérimentaux réalisés ont permis de déterminer les conditions optimales de réaction pour la dégradation du CV. Ces conditions comprenaient les effets de la température, de la masse d'adsorbant, volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, du temps de contact et de la concentration du colorant ont été examinés.

Les essais réalisés montrent que les paramètres optimaux pour la dégradation du colorant sont :

- Une température de réaction de 45°C.
- Une masse de catalyseur de 0,9 g.
- Une concentration de CV de 10 mg/l
- Un volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1 ml et un pH de 7.

Dans ces conditions, la dégradation du CV a été remarquable durant 40 min.

Sur la base de l'étude cinétique, l'équation du pseudo-premier ordre a été considérée comme le modèle approprié pour décrire la cinétique de dégradation du CV.

En outre, les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'oxydation est entièrement exothermique.

En résumé, les résultats de cette étude ont montré que l'application du catalyseur supporté pour la dégradation du CV est faisable