



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 et Génie des procédés

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de:

Master

Filière : Industries Pétrochimiques

Spécialité : Catalyse en génie pétrochimique

THEME

**Élaboration et Application D'un
Catalyseur Supporté Cu/Zéolite dans la
Réaction de Dégradation du Colorant
Vert De Malachite**

Réalisé par :

BOURAS Mohamed Rami

ZOUID Abdelkarim

Encadré par :

Dr. MECHATI Fedia

Année : 2023 /2024

REMERCEMENT

Je ne peux qu'adresser mes sincères remerciements à tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Tout d'abord, je tiens à remercier sincèrement la professeure superviseure, « Fadia Mechaty », pour son encadrement, ses précieux conseils et son soutien continu tout au long de cette étude. Son expérience et sa rigueur scientifique ont été de précieux guides dans la conduite de cette recherche.

Je tiens également à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leurs commentaires pertinents qui ont contribué à enrichir cette étude.

Je tiens à exprimer ma gratitude à mes collègues et amis pour leur soutien matériel et moral, leurs encouragements et leurs échanges constructifs qui ont permis de surmonter les défis auxquels ils ont été confrontés au cours de ce travail.

Je remercie également tout le personnel de la Faculté de pétrochimie pour les ressources matérielles et financières disponibles, ainsi que pour l'environnement de travail favorable et stimulant.

Un merci spécial à ma famille, en particulier à ma mère, mon père et mes frères et sœurs, pour leur amour, leur patience et leur soutien inconditionnel tout au long de cette aventure académique. Leur présence et leurs encouragements ont été une source de motivation inestimable.

Je tiens enfin à remercier toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ces travaux et dont je ne pourrais citer ici les noms.

Merci à tous pour votre aide et votre soutien.

Zouid Abdelkarim

DEDICACE

À mes chers parents,

**Pour votre amour inconditionnel, votre soutien constant, et vos sacrifices innombrables.
Votre foi en moi a été ma source de motivation la plus précieuse.**

À ma famille,

**Pour votre patience, votre compréhension, et vos encouragements tout au long de mon
parcours académique. Votre présence m'a été indispensable.**

À mes amis et collègues,

**Pour votre camaraderie, vos conseils, et vos encouragements. Vos moments de soutien et
de convivialité ont rendu ce chemin plus agréable.**

À mes professeurs et encadrants,

**Pour vos enseignements, vos conseils avisés, et votre confiance. Vous avez contribué de
manière significative à mon développement académique et professionnel.**

À tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin,

**Pour vos encouragements, vos mots gentils, et vos gestes de soutien. Votre aide m'a été
précieuse.**

Avec toute ma gratitude et mon respect.

BOURAS Mohamed Rami

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction général.....	1
CHAPITRE I: Généralités sur la catalyse et les catalyseurs	
Introduction.....	3
I.1. La catalyse	4
I.1.1. Définition	4
I.1.2. Les Types de La catalyse	4
I.1.3. L'importance de la catalyse hétérogène	5
I.2. Les Catalyseurs	6
I.2.1. Définition	6
I.2.2. Classification des catalyseurs solides	7
I.2.3. Propriétés et caractéristiques des catalyseurs	8
I.2.3.1 Les propriétés fondamentales	8
I.2.3.2 Les propriétés secondaires	9
I.2.4. La masse de contact d'un catalyseur	9
I.2.5. Le Mode d'Action d'un Catalyseur.....	10
I.3. L'Acte Catalytique: Description et Analyse.....	11
I.3.1. Mécanisme d'Action d'un Catalyseur	11
I.3.2. Description Qualitative de l'Acte Catalytique	12
I.4. Méthodes de préparation des catalyseurs	13
I.4.1. Préparation des catalyseurs massifs	13
I.4.1.1 Méthode céramique	13
I.4.1.2 Méthode de la chimie douce	14
I.4.2. Les méthodes de préparation des catalyseurs supportés	14
I.5. Les méthodes de caractérisation	14
I.5.1. Techniques structurales	15
I.5.2. Techniques texturales:	15
I.6. Désactivation des catalyseurs	15
Conclusion	16
CHAPITRE II : Etude Bibliographique sur Les Zéolithes	
Introduction.....	22
II.1. Matériaux naturels	24
II.2. Généralités sur les Zéolithes	24
II.2.1. Histoire de la Zéolithe	24
II.2.2. Définition de la Zéolithe	26

SOMMAIRE

II.2.3. La structure de la Zéolithe	26
II.2.4. Classification:	28
II.2.5. Types des zéolithes:	30
II.2.6. Propriétés Physico-chimiques.....	32
II.2.7 Applications de Zéolithe:	34
II.2.8. Synthèse des zéolithes:	37
II.3. Méthodes de synthèses:	38
II.4. Les catalyseurs supportés:	43
II.4.1. La nature et les propriétés des supports:	43
II.4.2. Méthodes de préparation des catalyseurs supportés:	44
II.4.3. Traitement des catalyseurs supportés:	47
Conclusion:	49

CHAPITRE III : Généralités sur les colorants et le vert malachite

Introduction.....	51
III.1. Définition d'un colorant.....	51
III.2. Procédés de traitement des colorants.....	51
III.3. Classification d'un colorant.....	52
III.3.1. Classification chimique.....	52
III.4. Classification selon le domaine d'application.....	54
III.5. Colorant étudié : Vert malachite - Malachite green.....	57
III.5.1. Définition.....	57
III.5.2. Utilisation.....	57
III.5.3. Toxicité.....	57
III.5.4. Structure et propriétés.....	57
III.6. Méthodes de traitement des colorants.....	58
III.7. Oxydation avancée:	59
III.7.1. Les procédés classiques d'oxydation chimique :	59
III.7.2. Procédés d'oxydation avancés (POA)	59
III.7.3. Les différentes catégories des procédés d'oxydation avancée :	59
III.7.3.1. Photolyse directe :	59
III.7.3.2. Photolyse de H ₂ O ₂ (UV/ H ₂ O ₂) :	60
III.7.3.3. Photolyse de l'ozone :	60
III.7.3.4. Photocatalyse hétérogène :	61
Conclusion.....	61

SOMMAIRE

CHAPITRE IV : Partie Expérimentale

Introduction.....	64
Partie 1: Matériel et Methodes	
IV.1.Matériels.....	66
IV.1.1.Equipements.....	66
IV.1.2.Appareillages :	67
IV.1.3.Produits utilisés:	68
IV.1.4. La phase active:	68
IV.2. Méthodes :	69
IV.2.1. Synthèse et Caractérisation des catalyseurs supportés :	69
IV.2.1.1 Préparation du support :	69
IV.2.1.1.1 Purification de zéolite naturelle :	69
IV.2.2. Synthèse decatalyseur Cu/Zeolite:	74
IV.2.2.1. Préparation du catalyseur Cu/Zeolite:	74
IV.2.3.Colorant étudié :	77
IV.2.3.1. Détermination du temps d'équilibre :	79
IV.2.3.2. Effet de la concentration initiale en colorant CV.	80
IV.2.3.3. Effet du dosage du catalyseur. Nous avons effectué quatre.....	80
IV.2.3.4. Effect du volume du H2O2.....	80
IV.2.3.5. Effect du temperature.....	80
Partie 2: Résultats et discussion.....	82
IV.1. Analyse par spectrophotometre UV/Visible:	83
IV.1.1. Corbe d'étalonnage:.....	83
IV.2. Test catalytique.....	84
IV.2.1. Tempt d'équilibre.....	84
IV.2.2. Effet de mass.....	85
IV.2.3. Effet de la concentration en VM.....	85
IV.2.4. L'effet de la température:.....	87
IV.2.5: Effet de le volume (H2O2).....	88
IV.3. La cinétique	88
Conclusion.....	91
Conclusion Générale.....	92
Références Bibliographique	93

Liste de Figures

Liste des figures:

CHAPITRE I: Généralités sur la catalyse et les catalyseurs

Figure I.1 : Barrière d'activation d'une réaction chimique. L'énergie d'activation est $E_{\text{sans catalyseur}}$ et $E_{\text{a}}(\text{Cat})$ en présence d'un catalyseur.....7

CHAPITRE II : Etude Bibliographiques sur Les Zéolithes.....22

Figure II.1: la classification des matériaux microporeux selon leur taille de pores.....25

Figure II.2: Zéolithe naturelle << La Stilbite>>27

Figure II.3: Enchaînement des tétraèdres SiO_4 et AlO_428

Figure II.4: Structure zéolithique.....32

Figure II.5: Des différentes zéolithes naturelles.....33

Figure II.6: evolution de la surface spécifique en fonction du rayon des pores de la zéolithe...40

Figure II.7: Schéma de la synthèse des zéolithes.....42

Figure II.8: Étapes de la production de particules de catalyseur zéolithique avec la technique classique (gauche) et la nouvelle technique ABB (droite).....42

CHAPITRE III : Généralités sur les colorants et le vert malachite..

Figure III.1: Structure du colorants azoïques.....52

Figure III.2: Structure du colorants anthraquinoniques.....53

Figure III.3: Structure du colorants indigoïdes.....53

Figure III.4: Structure du colorants xanthènes.....53

Figure III.5: Structure du colorants Phtalocyanines.....54

Figure III.6: Structure du colorants nitrés et nitrosés.....54

CHAPITRE IV : Partie expérimentale

Méthode Matériel66

Figure IV.1 : Four.....66

Figure IV.2 : Etuve.....66

Figure IV.3 : Balance.....66

Figure IV.4: pH mètre.....66

Figure IV.5 : Centrifugeuse.....67

Figure IV.6 : Agitateur magnétique chauffant.....67

Figure IV.7: Spectrophotomètre UV visible.....68

Figure IV.8 : Nitrate de Cuivre.....69

Figure IV.9 : Zéolithe sous forme poudre.....69

Figure IV.10: Zeolite broyée.....70

Figure IV.11 : Tamisage de Zeolite.....70

Figure IV.12 : Zeolite lavée.....71

Figure IV.13 : Agitation de Zeolite.....71

Figure IV.14 : Zeolite séchée.....72

Figure IV.15: Zeolite broyée.....72

Figure IV.16 : Etapes de préparation du support.....74

Figure IV.17: Etape de préparation du catalyseur(5%Cu /Zeolite).....76

Figure IV.18 : Vert Malachite.....77

Figure IV.19: Solution mère et solution filles de vert malachite.....79

Figure IV.20: Coube d'étalonnage de VM.....83

Liste de Figures

Figure IV.21: Représentation de R% du VM en fonction du temps avec une masse de catalyseur (0.1g).....	84
Figure IV.22: Effet de la masse de catalyseur(Cu/Zeolite) sur la dégradation de VM par L'oxydation avancé par (H2O2).....	85
Figure IV.23: Effet de la concentration de [VM] sur la dégradation par peroxide hydrogen (H2O2) à différentes concentrations de VM ; (A) : [VM] = 20 mg/L, (B) : [VM] = 30 mg/L et (C) : [VM] = 40 mg/L.....	86
Figure IV.24: Effet de la température sur la décomposition par H2O2 à 35° 45°C.....	87
Figure IV.25: L'effet du volume de H2O2 sur le degradation de colorant VM.....	88
Figure IV.26: Cinétique de dégradation des VM par oxydation catalytique, effet de la concentration en VM.....	90

Liste des abréviations

Liste des Tableaux:

CHAPITRE I: Généralités sur la catalyse et les catalyseurs.....	
Tableau I.1: Classification des catalyseurs solides.....	8
CHAPITRE II : Etude Bibliographique sur Les Zéolites.....	
Tableau II.1: Origine de quelques codes structuraux des zéolites.	26
Tableau II.2: Classification des zéolites selon leurs compositions chimiques.	29
Tableau II.3: Classification des zéolites selon le modèle S.B.U.	30
Tableau II.4: Tableau récapitulatif des types des zéolites.	31
Tableau II.5: exemple sur les propriétés physiques de la zéolithe clinoptilolite.	33
Tableau II.6: Principales applications des zéolites.....	37
CHAPITRE III : Généralités sur les colorants et le vert malachite.....	68
Tableau III.1 : Tableau d'identification du colorant vert malachite.....	68
CHAPITRE III : Partie expérimentale.....	68
Méthode Matériel	70
Tableau IV.1: Code, structure et pureté des produits utilisés	75
Tableau IV. 2: Les propriétés physico-chimiques de la phase Active.	77
Tableau IV.3 : Propriétés chimiques et physiques de Vert Malachite.....	77
Tableau IV.4: L'absorbance du VM pour différentes concentrations.....	83
Tableau IV.5: Les rendements de dégradation du VM par peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂) en fonction de la concentration de VM.....	86
Tableau IV.6: Valeurs des constantes de vitesse en fonction de la concentration VM.....	90

Liste des abréviations

Liste des abréviations:

Cu: Cuivre.

POA : le procédé d'oxydation avancée

UV-vis : Ultraviolet-visible

pH : Potentiel d'hydrogène

NaOH : Hydroxyde de sodium

Abs : Absorption

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène

CWO : Ozonation catalytique humide (wet catalytic ozonation)

CWAO : oxydation catalytique humide à l'air (wet catalytic oxidation in air)

CWPO : oxydation catalytique humide au peroxyde (peroxide wet catalytic oxidation)

C1 : Concentration initiale

V1 : Concentration finale

C2 : Volume initial

V2 : Volume final

R% : Rendement

T : Température

λ_{\max} : longueur d'onde

t_{éq} : le temps d'équilibre

-OH : radicaux hydroxyles

Résumé

Résumé:

Les procédés d'oxydation avancés utilisant des catalyseurs hétérogènes ont suscité une grande attention au cours de la dernière décennie. L'utilisation de catalyseurs solides, incluant des supports en métal et en oxyde métallique, a donné de meilleurs résultats que l'utilisation de catalyseurs homogènes. Dans cette recherche, un catalyseur supporté (5% Cu/Zéolite) a été synthétisé et caractérisé pour traiter les eaux usées contaminées. Le colorant Vert Malachite est classé parmi les colorants synthétiques les plus persistants et les plus utilisés, et peut présenter un risque dangereux pour l'environnement. Par conséquent, l'activité catalytique du catalyseur (Cu/Zéolite) a été évaluée par l'oxydation catalytique du Vert Malachite en utilisant du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). L'influence de certains paramètres importants tels que la dose de catalyseur, le volume de H_2O_2 , la concentration de Vert Malachite et la température ont également été étudiés. La méthode d'analyse utilisant un appareil UV a été employée pour déterminer la dégradation du colorant Vert Malachite sous l'influence de ces différents paramètres.

Mot clé: Catalyseur, procédés d'oxydation avancés, supports, oxyde métallique, Zéolite, l'oxydation catalytique, peroxyde d'hydrogène.

ملخص:

أثارت عمليات الأكسدة المتقدمة باستخدام المحفزات غير المتجانسة اهتمامًا كبيرًا خلال العقد الماضي. وقد أعطت استخدام المحفزات الصلبة، بما في ذلك الدعامات المعدنية وأكاسيد المعادن، نتائج أفضل من استخدام المحفزات المتجانسة. في هذا البحث، تم تصنيع وتحليل محفز مدعوم (5 Cu/Zeolite) لمعالجة المياه العادمة الملوثة. يصنف صبغة الملاكيت الخضراء ضمن الصبغات الصناعية الأكثر ثباتًا والأكثر استخدامًا، ويمكن أن تشكل خطرًا بيئيًا كبيرًا. لذلك، تم تقييم النشاط التحفيزي للمحفز (Cu/Zeolite) من خلال الأكسدة التحفيزية لصبغة الملاكيت الخضراء باستخدام بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2). تم أيضًا دراسة تأثير بعض العوامل المهمة مثل جرعة المحفز، حجم بيروكسيد الهيدروجين، تركيز صبغة الملاكيت الخضراء ودرجة الحرارة. تم استخدام طريقة التحليل بجهاز الأشعة فوق البنفسجية لتحديد تحلل صبغة الملاكيت الخضراء تحت تأثير هذه العوامل المختلفة.

الكلمات المفتاحية: محفز، عمليات الأكسدة المتقدمة، دعامات، أكسيد معدني، زيولايت، الأكسدة التحفيزية، بيروكسيد الهيدروجين.

Résumé

Abstract:

Advanced oxidation processes using heterogeneous catalysts have garnered significant attention over the past decade. The use of solid catalysts, including metal and metal oxide supports, has yielded better results than the use of homogeneous catalysts. In this research, a supported catalyst (5% Cu/Zeolite) was synthesized and characterized to treat contaminated wastewater. Malachite Green dye is classified among the most persistent and widely used synthetic dyes, posing a dangerous environmental risk. Therefore, the catalytic activity of the catalyst (Cu/Zeolite) was evaluated through the catalytic oxidation of Malachite Green using hydrogen peroxide (H₂O₂). The influence of key parameters such as catalyst dose, H₂O₂ volume, Malachite Green concentration, and temperature was also studied. An analytical method using a UV device was employed to determine the degradation of Malachite Green dye under the influence of these different parameters.

Keywords: Catalyst, advanced oxidation processes, supports, metal oxide, Zeolite, catalytic oxidation, hydrogen peroxide.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Introduction Générale:

Les colorants organiques, qu'ils soient naturels ou synthétiques, ont une structure complexe, une grande stabilité, une haute solubilité et une faible biodégradabilité. Ces propriétés en font un polluant majeur des eaux usées industrielles, causant de graves dommages à l'homme et à l'environnement. Il est donc crucial d'éliminer efficacement ces colorants avant qu'ils ne soient rejetés dans l'environnement.

Les méthodes traditionnelles de traitement des eaux usées contaminées par des colorants organiques, telles que l'adsorption, la coagulation chimique et l'échange d'ions, présentent des limites importantes. L'adsorption transfère simplement les contaminants à l'adsorbant, tandis que la coagulation chimique et l'échange d'ions produisent de grandes quantités de boues résiduelles. Ces limitations mettent en évidence la nécessité de développer des technologies de transformation plus efficaces et plus économiques [1].

Ces dernières années, les procédés d'oxydation avancés (AOP) ont attiré l'attention en tant que solution prometteuse pour éliminer les colorants organiques des eaux usées industrielles. Ces processus génèrent des radicaux hydroxyles hautement réactifs qui décomposent les molécules de colorant en composés plus simples et moins nocifs.

L'oxydation catalytique humide (WC) est un type de POA qui utilise un catalyseur pour accélérer une réaction d'oxydation. Parmi les différents procédés d'OC, on distingue l'oxydation catalytique par air humide (CWAO), l'ozonation catalytique par voie humide (CWO) et l'oxydation catalytique par voie humide au peroxyde (CWPO).

Les catalyseurs à base de zéolite sont apparus comme des matériaux prometteurs pour l'OC en raison de leur structure poreuse et de leurs propriétés acido-basiques. Ces catalyseurs peuvent être fabriqués en incorporant des métaux actifs tels que le cuivre dans la structure zéolitique [1].

Cette étude présente la synthèse et l'évaluation des performances catalytiques d'un catalyseur cuivre/zéolite pour l'élimination du colorant « vert malachite » en solution aqueuse. Le vert malachite a été choisi comme modèle pour la réaction test en raison de sa nature mutagène et toxique.

Introduction Générale

L'étude a examiné l'effet de divers facteurs sur l'activité catalytique du catalyseur cuivre/zéolite, notamment la masse du catalyseur, la quantité de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), la concentration initiale du colorant et la température de réaction.

Pour atteindre cet objectif, nous organisons notre travail en quatre chapitres

- Le premier chapitre: Se concentre d'abord sur un aperçu de la catalyse et de la catalyse.
- Le deuxième chapitre: Fait un bref rappel du rôle de la zéolithe
- Le troisième chapitre: Le principe général de l'oxydation (catalytique) avancée
- Enfin, le quatrième chapitre: est consacré à la méthode de préparation du catalyseur et à l'analyse des résultats obtenus.

CHAPITRE I

Généralistes sur la catalyse et les catalyseurs

Introduction

La catalyse par les métaux représente près de 70% des procédés catalytiques. Elle est essentielle en chimie de synthèse (chimie de base, pétrochimie, chimie de spécialité et chimie fine), en production d'énergie (conversion des CO, production et conversion d'hydrogène, conversion de la biomasse) et dans les procédés de protection de l'environnement (traitement de dépollution de l'air et de l'eau). [1].

La catalyse est essentielle en industrie chimique et pour la protection de l'environnement, notamment pour prévenir les émissions. Un exemple célèbre est le convertisseur catalytique des automobiles. [2].

C'est un phénomène très vaste, car les mécanismes catalytiques interviennent dans une grande variété de domaines de la chimie. Il s'agit d'un domaine de recherche extrêmement actif, qui a été renforcé par la raréfaction des ressources pétrolières et l'augmentation générale du coût des matières premières. L'un des objectifs les plus cruciaux en chimie est de trouver des catalyseurs qui non seulement augmentent la vitesse des réactions, mais aussi favorisent les réactions intéressantes au détriment des réactions parasites [3].

La catalyse joue un rôle central dans la chimie moderne et est omniprésente dans tous les processus de production industrielle d'intermédiaires à valeur ajoutée. Ainsi, plus de 25% des produits manufacturés ont subi au moins une étape catalytique (60% pour la chimie des "plastiques"). Les enjeux de la catalyse sont de permettre des transformations "irréalisables" car cinétiquement trop lentes, de développer des transformations en peu d'étapes de synthèse (gain de temps, de coût,...), d'activer des molécules "inertes" comme certains gaz, d'augmenter la sélectivité des réactions en favorisant la formation d'un produit parmi d'autres possibles [4].

I.1. La catalyse

I.1.1. Définition

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 AH, d'enthalpie libre AG) 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 (AG positif et grand) [7].

En d'autre terme 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.

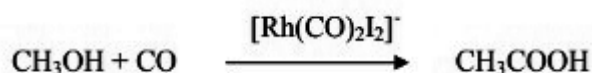
I.1.2. Les Types de La catalyse

I.1.2.1. 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 [8].

* Exemple de catalyseur de type homogène

Le complexe $[Rh(CO)_2I_2]$ est généralement utilisé dans le procédé "Monsanto" de formation d'acide acétique. La réaction consiste en l'insertion d'une molécule de monoxyde de carbone (CO) entre le carbone et l'oxygène du méthanol en présence du complexe métallique:



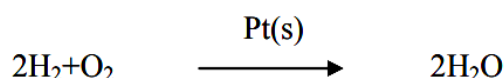
I.1.2.2. Catalyse hétérogène

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 [9].

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.

* Exemples de catalyseur de type hétérogène

La réaction de synthèse de l'eau à partir du dihydrogène et du dioxygène peut être catalysée par le platine sous forme solide. Les réactifs sont à l'état gazeux et le catalyseur sous forme solide [10].

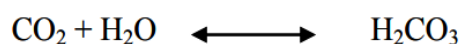


I.1.2.3. La catalyse enzymatique

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).

* Exemple de catalyseur de type enzymatique: L'enzyme "anhydrase carbonique"

Cette enzyme est de la famille des lyases, son rôle est d'augmenter la vitesse de la réaction d'hydratation du CO_2 pour former de l'acide carbonique (H_2CO_3):



Cette enzyme, présente dans toutes nos cellules, est une protéine constituée d'une chaîne de 264 acides aminés. La présence d'un atome de zinc dans le milieu réactionnel est nécessaire pour son activité [11].

I.1.3. L'importance de la catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est cruciale en raison de son efficacité et de sa polyvalence. Elle est largement utilisée dans l'industrie chimique pour accélérer les réactions chimiques sans être consommée. Ses applications incluent la production de produits chimiques de base, la pétrochimie, la production d'énergie (comme le raffinage du pétrole et la conversion du gaz

naturel), ainsi que les procédés de protection de l'environnement, tels que les dispositifs de dépollution des gaz d'échappement et le traitement des eaux usées. Grâce à sa capacité à fonctionner dans des conditions sévères et à être facilement séparée des produits de réaction, la catalyse hétérogène est un pilier technologique essentiel pour de nombreuses industries. [12]

I.2. Les Catalyser

I.2.1. Définition

Le terme de « catalyseur » a intégré le langage commun, où il désigne un individu, un événement ou une action déterminante, orientant les énergies vers un but qui n'aurait pas pu être atteint en son absence. Cette acception capture assez bien l'intuition scientifique de base : dès la fin du XVIIIe siècle, on connaît des situations où une faible quantité de substance « étrangère » à la réaction chimique lui permet pourtant de se faire mieux, plus rapidement, dans des conditions où autrement elle resterait « bloquée » [13].

En chimie, un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique ; il participe à la réaction mais est régénéré à la fin de la réaction. Il ne fait par conséquent partie ni des réactifs ni des produits dans l'équation. Quand un catalyseur est utilisé pour accélérer une transformation, on dit que celle-ci est catalysée.

Les catalyseurs agissent uniquement sur des produits déterminés. Si un catalyseur accélère la réaction, il est dit positif ; S'il la ralentit, il est dit négatif [14].

L'action d'un catalyseur consiste en une diminution de l'énergie d'activation E_a (Figure1). Il ne peut pas rendre possible une réaction thermodynamiquement impossible. Il ne fait qu'augmenter la vitesse de réaction (ou la sélectivité), c'est une action cinétique (Figure II.1) [15]

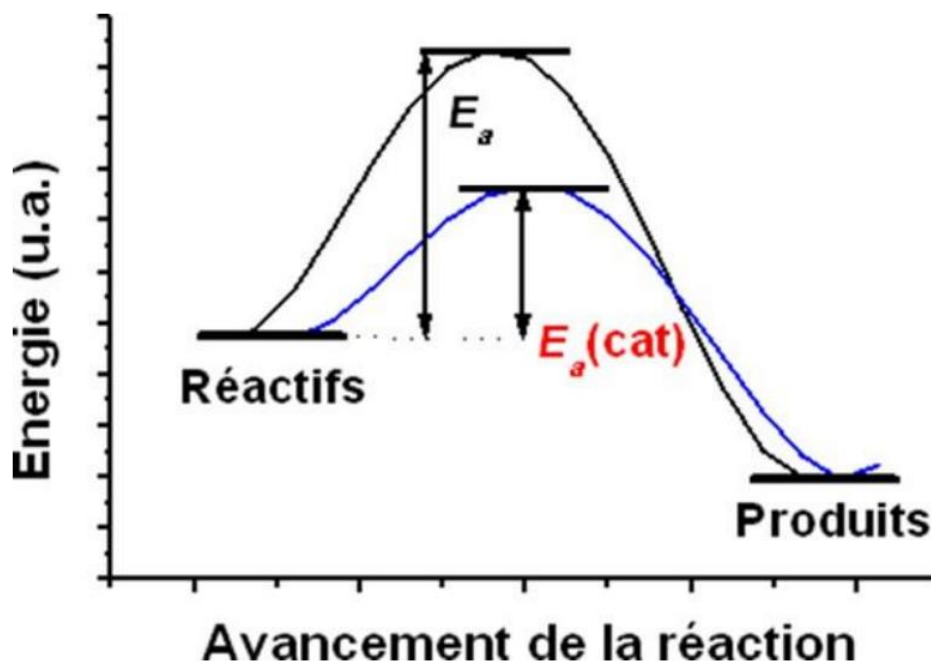


Figure I.1 : Barrière d'activation d'une réaction chimique. L'énergie d'activation est E_a sans catalyseur et $E_a(\text{Cat})$ en présence d'un catalyseur [15].

I.2.2. Classification des catalyseurs solides

Les catalyseurs solides utilisés dans l'industrie sont constitués essentiellement par un centre actif ou encore composant actif parfois dispersé sur un support et les promoteurs. La catalyse étant un phénomène de surface, l'activité du site actif (métal) sera d'autant plus grande que son aire spécifique-rapport de la surface par unité de masse (en m^2/g)- sera plus élevée.

La durée de vie d'un catalyseur solide (activité/ et ou sélectivité) est limitée par celle de ses centres actifs. Parmi les causes les plus fréquentes concernant la désactivation, on citera

- L'attrition, c'est à dire la chute de l'aire spécifique par coalescence des grains avec, comme effet, la disparition progressive de la porosité provoquée par une température trop élevée [4].
- L'empoisonnement du catalyseur se produit lorsqu'on introduit accidentellement dans le milieu, un corps, dit « poison », dont les molécules sont très fortement adsorbées par les centres actifs, qui se trouvent ainsi bloqués.

Tableau I.1: Classification des catalyseurs solides

CLASSES DE SOLIDES	FAMILLES DE RÉACTIONS	EXEMPLES
1. Métaux (conducteurs)	Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyses Oxydations (synthèse de NH ₃)	Fe, Co, Ni Ru, Rh, Pd Ir, Pt Ag, Cu, Zn
2. Oxydes et sulfures métalliques (semi-conducteurs)	Oxydations Réductions Déshydrogénations Cyclisations Hydrogénations Désulfurations Désazotations	NiO, CuO, ZnO CoO, Cr ₂ O ₃ V ₂ O ₅ , MoO ₃ , etc. ... WS ₂ , MoS ₂ Ni ₃ S ₂ , Co ₉ S ₈
3. Oxydes isolants et acides	Hydratations Déshydratations Isomérisations Polymérisations Alkylation Cracking etc.	Zéolites échangées SiO ₂ -Al ₂ O ₃ SiO ₂ -MgO Al ₂ O ₃ + (Cl ou F) Acides supportés, etc.

I.2.3. Propriétés et caractéristique des catalyseur

Pour qu'un catalyseur soit industriellement efficace, il faut qu'il présente certaines propriétés intrinsèques qui doivent répondre aux exigences de l'utilisateur [16 mokhtari 26].

Nous distinguons les propriétés fondamentales qui résultent de la définition même du catalyseur, à savoir : l'activité, la sélectivité, la stabilité et les propriétés dites secondaires ou industrielles qui sont : la morphologie, la résistance mécanique, la résistance thermique, la régénéralité, la reproductibilité, prix.

I.2.3.1 Les propriétés fondamentales

a) L'activité catalytique

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce au catalyseur. Une grande activité correspond à une vitesse de réaction accélérée qui se traduira par une productivité élevée et un fonctionnement dans des conditions opératoires peu sévères, en particulier à une température relativement basse à laquelle on pourra mener la réaction dans un domaine thermodynamique plus favorable [17].

b) Sélectivité

La sélectivité d'un catalyseur est la propriété qui traduit sa capacité à orienter l'évolution du système dans le sens désiré lorsque plusieurs réactions sont possibles. Un catalyseur est dit

sélectif lorsque son action est spécifique ce qui signifie qu'il accélère préférentiellement une des réactions possibles au détriment des autres, ainsi il permet la formation d'un seul type de produit alors que la réaction pourrait suivre de nombreux chemins, il permet d'obtenir de bons rendements de produit désiré en favorisant la réaction dans le sens désiré et en réprimant les réactions secondaires considérées comme parasites [18].

c) Stabilité

Ce n'est qu'en théorie que le catalyseur reste inchangé. En réalité, les propriétés catalytiques évoluent pendant la réaction. Une bonne stabilité est caractérisée par une très lente évolution de ces propriétés. En outre, le catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque de l'agent actif et du support. Comme les catalyseurs travaillent généralement à haute Température, ils perdent leur stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif [19].

I.2.3.2 Les propriétés secondaires**a) Morphologie**

La morphologie externe des grains catalytique doit être adaptée au procédé catalytique correspondant.

- Pour les lits mobiles, ces catalyseurs une forme de sphérique pour limiter les problèmes d'attrition et d'abrasion.
- Pour les lits fluidisés, nous utiliserons une sous forme sphéroïdal si possible pour éviter l'attrition.
- Pour les lits fixes, nous utiliserons des catalyseurs sous forme de billes, d'anneaux, des extrudés de pastille [16].

b) Régénérabilité

Tous les catalyseurs vieillissent, et quand leurs activités ou leurs sélectivités diminuent, ils doivent être régénérées à travers un traitement qui leur permettra de recouvrir une partie ou toutes leurs propriétés catalytiques. Les traitements les plus communs est la combustion du carbone, mais le récurage avec des gaz appropriés est aussi fréquemment utilisé pour éliminer des poisons réversibles. L'hydrogénation des composants hydro carboniques peut être faite quand le catalyseur le permet. Quand le traitement n'inclut pas la combustion des dépôts carboniques, cela est souvent nommé le rajeunissement. Mais le catalyseur doit aussi garder sa puissance mécanique durant les régénérations successives [20 - bouhanik 30].

I.2.4. La masse de contact d'un catalyseur**I.2.4.1. Définition**

Masse de Contact: La quantité totale de catalyseur présent dans le réacteur ou le dispositif de réaction, exprimée généralement en grammes (g) ou en kilogrammes (kg).

Importance: La masse de contact influence la surface disponible pour la réaction, l'atteinte de l'équilibre réactionnel, et la conversion des réactifs en produits. [21]

I.2.4.2. Facteurs Influent

Nature du Catalyseur: La surface spécifique et la densité du catalyseur affectent la quantité nécessaire.

Type de Réaction: Certaines réactions nécessitent une plus grande masse de contact pour atteindre une conversion souhaitée.

Conditions de Réaction: Température, pression, et débit des réactifs peuvent nécessiter des ajustements de la masse de contact. [22]

I.2.4.3. Calcul de la Masse de Contact

Approche Théorique: Basée sur les mécanismes de réaction et les propriétés intrinsèques du catalyseur.

Approche Expérimentale: Basée sur les essais de laboratoire et l'optimisation des conditions de réaction. [23]

I.2.4.4. Optimisation

Surface Spécifique: Un catalyseur avec une grande surface spécifique peut nécessiter une masse de contact plus faible pour la même efficacité.

Dispersion des Sites Actifs: Une meilleure dispersion des sites actifs peut réduire la quantité de catalyseur nécessaire.

Recycle et Régénération: La possibilité de régénérer le catalyseur peut influencer la quantité initialement utilisée. [24]

I.2.5. Le Mode d'Action d'un Catalyseur

I.3.5.1. Abaissement de l'Énergie d'Activation

- **Énergie d'Activation:** La quantité d'énergie nécessaire pour que les réactifs atteignent l'état de transition et se transforment en produits.
- **Action du Catalyseur:** Un catalyseur fournit une voie alternative avec une énergie d'activation plus faible, ce qui permet à un plus grand nombre de molécules réactives de participer à la réaction à une température donnée. [25]

I.2.5.2. Formation d'Intermédiaires Réactifs

- **Complexes Intermédiaire:** Le catalyseur forme des complexes intermédiaires avec les réactifs, facilitant la rupture des liaisons et la formation de nouvelles liaisons.
- **Étapes Réactionnelles:** La réaction se déroule en plusieurs étapes, chacune ayant une énergie d'activation plus faible que celle de la réaction non catalysée. [26]

I.2.5.3. Adsorption et Désorption

- **Catalyse Hétérogène:** Les réactifs sont adsorbés à la surface du catalyseur, où la réaction chimique a lieu. Les produits sont ensuite désorbés de la surface du catalyseur.
- **Adsorption:** Les réactifs se fixent sur les sites actifs de la surface catalytique.
- **Désorption:** Les produits formés sont libérés de la surface, régénérant les sites actifs pour d'autres cycles réactionnels. [27]

I.2.5.4. Spécificité et Sélectivité

- **Spécificité:** Un catalyseur peut être spécifique à une certaine réaction ou à un type de liaison chimique.
- **Sélectivité:** Un catalyseur peut favoriser la formation d'un produit spécifique parmi plusieurs produits possibles. [28]

* Exemples Pratiques:

Zéolithes dans le Craquage Catalytique

- **Réaction:** Conversion des hydrocarbures lourds en hydrocarbures plus légers dans les raffineries de pétrole.
- **Mode d'Action:** Les zéolithes fournissent des sites actifs pour la réaction de craquage, favorisant la rupture des liaisons C-C dans les hydrocarbures lourds.

I.3. L'Acte Catalytique: Description et Analyse

L'acte catalytique est le processus par lequel un catalyseur accélère une réaction chimique sans être consommé dans le processus. Il joue un rôle crucial dans l'industrie, les processus biologiques et de nombreuses autres applications. Pour comprendre ce phénomène, il est essentiel d'analyser les mécanismes d'action d'un catalyseur et de fournir une description qualitative de l'acte catalytique.

I.3.1. Mécanisme d'Action d'un Catalyseur

Le mécanisme d'action d'un catalyseur peut varier en fonction du type de catalyseur (homogène, hétérogène ou enzymatique), mais les principes de base restent les mêmes. [29]

I.3.1.1. Adsorption des Réactifs :

- **Catalyse Hétérogène** : Les réactifs se fixent sur les sites actifs de la surface du catalyseur par adsorption chimique ou physique.
- **Catalyse Homogène** : Le catalyseur forme des complexes avec les réactifs en solution.

I.3.1.2. Formation des Intermédiaire Réactifs :

Le catalyseur et les réactifs forment des intermédiaires réactifs moins stables qui facilitent la réaction. Ces intermédiaires ont une énergie d'activation plus faible comparée aux réactifs initiaux.

I.3.1.3. Transformation Chimique :

- Les intermédiaires se transforment en produits à travers une série de réactions chimiques qui impliquent la rupture et la formation de liaisons.

I.3.1.4. Désorption des Produits :

- **Catalyse Hétérogène**** : Les produits de la réaction se détachent de la surface du catalyseur.
- **Catalyse Homogène**: Les produits se dissocient des complexes intermédiaires.

I.3.1.5. Régénération du Catalyseur :

- Le catalyseur est régénéré dans son état initial et est prêt pour une nouvelle réaction.

I.3.2. Description Qualitative de l'Acte Catalytique

L'acte catalytique est un processus chimique où un catalyseur favorise une réaction sans être consommé lui-même. Il abaisse l'énergie d'activation nécessaire à la réaction, accélérant ainsi le taux de réaction. En simplifiant, le catalyseur agit comme un facilitateur, rendant la conversion des réactifs en produits plus favorable. Cela peut se faire de plusieurs façons, comme fournir une surface pour que les réactifs se fixent ou modifier la structure électronique des molécules impliquées. En fin de compte, l'acte catalytique augmente l'efficacité des réactions chimiques, avec des implications significatives dans divers domaines, de la synthèse industrielle à la biochimie. [30]

a) Concept de Base :

- Un catalyseur accélère une réaction en abaissant l'énergie d'activation nécessaire pour que la réaction se produise.
- Il fournit une voie réactionnelle alternative avec des étapes ayant des énergies d'activation plus faibles.

b) Phénomènes Clés :

1. Abaissement de l'Énergie d'Activation :

- Le catalyseur modifie la voie de réaction pour réduire l'énergie requise pour atteindre l'état de transition.

2. Formation et Rupture de Liaisons :

- Les réactifs se lient temporairement au catalyseur, permettant des réarrangements chimiques plus faciles et plus rapides.

3. Régénération du Catalyseur :

- Le catalyseur n'est pas consommé dans la réaction. Il est libéré dans son état initial après la formation du produit.

4. Sélectivité :

- Les catalyseurs peuvent orienter la réaction vers la formation d'un produit spécifique, augmentant ainsi le rendement et la pureté.

I.4. Méthodes de préparation des catalyseur

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est primordial pour l'obtention des catalyseurs présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. On distingue deux grandes approches de la synthèse des matériaux catalytiques: la méthode céramique et les méthodes de chimie douce.

I.4.1. Préparation les catalyseur massique

La préparation des catalyseurs massiques est un processus clé en chimie industrielle et de laboratoire pour produire des catalyseurs solides avec une activité élevée et une stabilité adéquate. Voici un aperçu des méthodes courantes de préparation des catalyseurs massiques.

I.4.1.1 Methode céramique

La méthode céramique est utilisée pour les préparations industrielles et l'établissement des diagrammes de phases, ainsi que l'étude cristallographique. Elle consiste à broyer intimement une quantité stœchiométrique de composés solides, en général ; des oxydes ou des carbonates métalliques, puis calciner la poudre obtenue à température de cristallisation du composé. Ainsi ; la préparation est d'autant plus efficace que les successions de broyages et de traitement thermiques sont nombreuses. Cependant ; le grand coût énergétique, l'hétérogénéité et les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus limitent l'utilisation de cette méthode

I.4.1.2. Méthode de la chimie douce

Ces méthodes proposent un mélange à l'échelle moléculaire de différents cations par un passage en solutions de sels métalliques, à très basses températures ; ceci permet d'obtenir des phases cristallines plus homogènes. Les méthodes les plus utilisées actuellement sont :

- La méthode d'imprégnation
- La méthode sol-gel
- La co-précipitation

I.4.1.2.1 La méthode d'imprégnation

La préparation des catalyseurs par imprégnation est la méthode la plus facile à développer selon le rapport volume de la solution contenant le précurseur au volume poreux. Elle consiste à effectuer un mouillage d'un support, généralement un oxyde réfractaire stable avec une solution de sel métallique appelée précurseur de la phase active, suivi d'un séchage et d'une calcination.

I.4.1.2.2 La méthode sol-gel

Est une méthode de synthèse et d'élaboration des matériaux catalytiques à partir d'un précurseur moléculaire en solution. Cette méthode consiste à gélifier une solution, et permet ainsi d'obtenir des espaces de plus en plus condensés qui forment un gel, et de créer progressivement un réseau d'oxyde tridimensionnel par un traitement thermique de séchage et de calcination [31].

Les agents de complexation des métaux dans cette méthode, sont généralement les poly phosphates ou bien les acides carboxyliques (l'acide citrique). Pour les précurseurs, on distingue deux voies [32] :

- a) La voie organique : dans laquelle, le précurseur est un alcoxyde dissous dans un solvant organique. Le facteur qui contrôle la gélification est la quantité d'eau ajoutée.
- b) La voie aqueuse : où le précurseur est un sel métallique en solution dans l'eau. Le facteur qui contrôle la gélification dans ce cas est le pH.

I.4.1.2.3. La méthode de co-précipitation

La co-précipitation consiste à dissoudre différents sels métalliques, en proportions stœchiométriques, généralement dans l'eau, puis de précipiter les cations métalliques par l'addition d'un agent précipitant tels que (l'hydroxyde, silicate, carbonate, l'acide oxalique ou l'ammoniaque), suivie d'un lavage et filtration du précipité obtenu. Ce dernier, soumis à une calcination, est converti en oxyde qui peut constituer la phase active ou le précurseur de la phase active. [33]

I.4.2. Méthodes de préparation des catalyseurs supportés

La préparation des catalyseurs supportés est un domaine crucial en catalyse hétérogène. Ces catalyseurs consistent en une phase active (métal ou composé métallique) dispersée sur un support solide. Voici les principales méthodes de préparation des catalyseurs supportés.

I.5. Les méthodes de caractérisation

La caractérisation des catalyseurs supportés est une étape cruciale dans leur développement et leur application. Elle permet d'évaluer leurs propriétés structurales, texturales et chimiques, qui influencent directement leur activité catalytique et leur stabilité. [34]

I.5.1. Techniques structurales:

Diffraction des rayons X (XRD): Cette technique permet de déterminer la structure cristalline du catalyseur, notamment la phase cristalline, la taille des cristallites et la distance inter-atomique.

Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS): Cette technique fournit des informations sur l'environnement local des atomes métalliques actifs, telles que leur coordination, leur état d'oxydation et leurs interactions avec les ligands environnants.

Microscopie électronique à transmission (TEM): Cette technique permet d'observer la morphologie et la microstructure du catalyseur à l'échelle nanométrique, en révélant la distribution des phases, la porosité et la dispersion des particules métalliques sur le support. [35]

I.5.2. Techniques texturales:

Adsorption-désorption d'azote: Cette technique permet de mesurer la surface spécifique, la porosité et la distribution des pores du catalyseur. Ces paramètres influencent la diffusion des réactifs et des produits vers les sites actifs.

Porosimétrie par intrusion de mercure: Cette technique fournit des informations complémentaires sur la distribution des pores, en particulier sur les pores de plus grand diamètre [36].

I.6. Désactivation des catalyseurs

Au cours de son fonctionnement, le catalyseur subit des altérations conduisant au blocage des centres actifs ; d'où leur disparition progressive. Cette désactivation est essentiellement due, soit à la transformation structurale par agglomération et croissance des micro-cristallites de l'espèce catalytique, soit à un empoisonnement de la surface. En effet ; le catalyseur peut être contaminé par des substances contenues dans la charge à traiter qui s'absorbent sur les sites actifs menant à une désactivation rapide du catalyseur, ou par un dépôt de coke (dû à la formation de carbone pendant la réaction de dismutation), qui peut étouffer le catalyseur.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons parlé des généralités de la catalyse et appris son importance et son application à grande échelle, que ce soit dans le secteur industriel ou du raffinage du pétrole ou dans l'environnement.

CHAPITRE II

Etude Bibliographiques sur Les Zéolites

Introduction

Les matériaux poreux sont composés d'atomes liés entre eux. Ces matériaux ont une porosité élevée et la présence de pores entraîne la formation de grandes surfaces prospectives. Selon la classification de l'UPAC, ces matériaux sont classés en fonction de la taille de leurs pores., on distingue comme suit [1]:

- Des matériaux microporeux
- Des matériaux méso poreux
- Des matériaux macroporeux

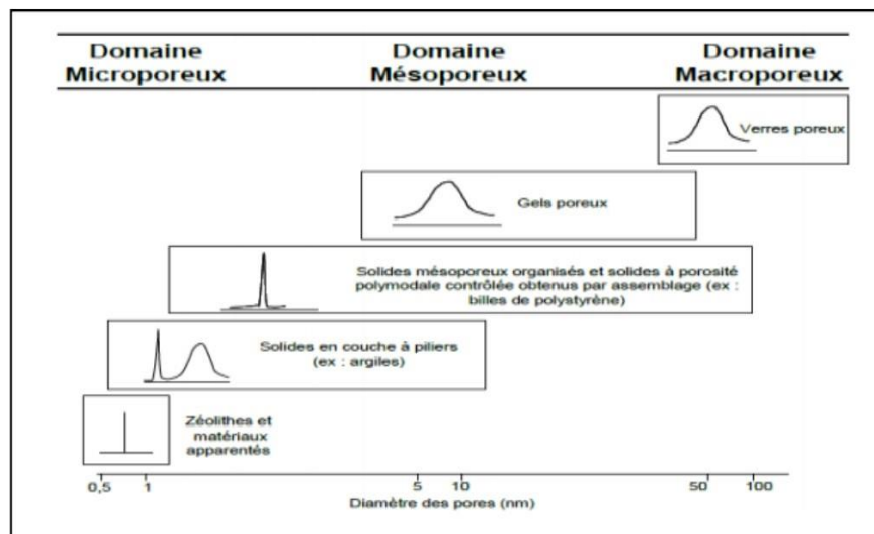


Figure II.1: la classification des matériaux microporeux selon leur taille de pores[4]

Il existe des matériaux poreux amorphes et des matériaux cristallisés tels que les zéolithes dont la taille et la forme des pores sont contrôlées.

Le mot "zéolithe" (pierre qui "bout") vient du grec : zoé bouillir et lithos pierre. En 1756, le minéralogiste suédois Cronstedt a découvert que lorsqu'un échantillon de stilbite (un minéral aluminosilicate hydraté) était chauffé, il augmentait de volume avec la libération d'eau. Il lui donna le nom de zéolithe. Les zéolithes ressemblent au sable, au quartz et à l'argile car elles se composent des mêmes éléments chimiques: silicium, oxygène et, dans certains cas, aluminium[2].

Leur structure microporeuse leur confère, cependant, des propriétés adsorbantes uniques. Dans la nature, il existe 35 types de zéolithes, dont les plus connues s'appellent Faujasite, clinoptilolite et chabasite. Les zéolithes naturelles sont des minéraux abondants d'origine

volcanique (température et pression élevées). Depuis les années 1940, des analogues synthétiques des zéolithes naturelles et environ 60 structures synthétiques différentes ont été créées en laboratoire. Chaque atome de silicium et d'aluminium de la structure zéolithique est lié à quatre atomes d'oxygène, eux-mêmes liés à d'autres atomes de silicium et d'aluminium. La combinaison de ces atomes forme une structure tridimensionnelle ordonnée dont la taille des pores est de l'ordre de celle des molécules d'hydrocarbures. Le caractère très ordonné de cette structure est appelé cristallinité. La structure cristalline est déterminée par diffraction des rayons X. Les zéolithes peuvent adsorber sélectivement les petites molécules qui pénètrent dans les pores et se mélanger aux molécules d'hydrocarbures qui sont trop grosses pour pénétrer. C'est pourquoi les zéolithes sont souvent appelées "tamis moléculaires".

Les zéolithes naturelles ont des applications industrielles limitées en raison de leurs faibles propriétés d'adsorption et de la petite taille moléculaire des substances qu'elles peuvent adsorber. Cependant, la présence de cations permet aux zéolithes d'échanger des ions en milieu aqueux.

C'est pourquoi les zéolithes naturelles ont été utilisées long temps seulement pour diminuer la dureté de l'eau. La situation a totalement changé, quand environ il y a 50 ans, dans les laboratoires industriels sont été élaborés les zéolithes synthétiques : A, X et Y.

Déjà les premières études sont montrées que les zéolithes synthétiques possèdent des propriétés uniques d'adsorbants et de catalyseurs. Par exemple, la zéolithe KA (la zéolithe A contenant des cations potassium) ou naturelle sodalite adsorbe seulement l'eau d'un mélange humide de gaz. Tout le volume de la zéolithe KA contient plusieurs canaux. Le diamètre des orifices d'entrée de ces canaux fait 0,26 nm, coïncide avec les tailles de la molécule d'eau [3].

Depuis, de nouveaux types de structures ont été découverts et des applications importantes pour l'industrie ont été développées, notamment l'utilisation de la zéolithe Y (FAU) comme catalyseur de craquage par la société Mobil Oil. La plupart des zéolithes sont des aluminosilicates, mais il existe également des zéolithes ayant d'autres compositions, telles que les titanosilicates (TS-1) et les (silico)aluminophosphates (SAPO/AlPON), qui sont obtenus en remplaçant tout ou partie des atomes de silicium et d'aluminium par d'autres éléments. Elles sont appelées zéo types [5]. En plus des applications typiques des zéolithes, mentionnées ci-dessus, récemment de nouveaux champs d'application ont été trouvés, telles le stockage des gaz, des dispositifs pour des Capteurs, des technologies des cellules solaires, le stockage d'énergie, les transporteur biologiques, des technologies médicales, la depollution des eaux et de l'air par adsorption de polluants [7].

II.1. Matériaux naturels

Les zéolithes sont des minéraux aluminosilicates naturels qui se trouvent souvent dans des environnements volcaniques ou sédimentaires. Ces matériaux naturels sont largement utilisés dans divers domaines en raison de leurs propriétés uniques et de leur capacité à agir comme des tamis moléculaires. Dans cette section, nous examinerons de plus près les sites naturels où l'on trouve des zéolithes, ainsi que les processus naturels de formation de ces minéraux [8]

Sites Naturels:

Les zéolithes se trouvent généralement dans des environnements volcaniques, tels que des dépôts de cendres volcaniques et des roches ignées. Ils se forment également dans des environnements sédimentaires, comme les dépôts de boues lacustres et marines. Certains des sites naturels les plus connus pour les zéolithes comprennent les régions volcaniques de l'île de Java en Indonésie, la vallée de l'Oregon aux États-Unis, et les dépôts de cendres volcaniques en Nouvelle-Zélande[9].

Processus de Formation:

La formation des zéolithes est le résultat de réactions chimiques complexes impliquant des cendres volcaniques riches en silice et en alumine en présence d'eau et de sels minéraux. Les conditions de température et de pression jouent un rôle important dans la cristallisation des zéolithes. Le processus peut prendre des milliers voire des millions d'années, ce qui donne naissance à des structures cristallines uniques avec des propriétés remarquables[10].

II.2. Généralités sur les Zéolithes:

La zéolite a été décrite pour la première fois en 1756 après que le minéralogiste Cronstedt a découvert un minéral (la stilbite) qui perd de l'eau lorsqu'il est chauffé sans que la structure de l'aluminosilicate ne s'effondre. Le mot zéolithe est dérivé des mots grecs zeo (bouillir) et lithos (pierre). Dès lors, les zéolithes sont considérées comme un groupe de minéraux à part, composé d'une grande variété d'espèces, qui peut être subdivisée en zéolithes fibreuses, zéolithes lamellaires et zéolithes cubiques [11]. Les zéolithes naturelles sont de plus en plus substituées par des zéolithes synthétiques et aujourd'hui plus de 150 structures cristallines différentes de la zéolite sont connues.

II.2.1. Histoire de la Zéolithe:

L'histoire de zéolithes a commencé avec le minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt, quand il a découvert en 1756 la première minérale zéolite. Il a reconnu les zéolithes

comme un nouvelle classe de minéraux constitués d'aluminosilicates hydratés alcalino-terreux. Il a découvert que ce nouveau minéral avait la capacité de libérer de l'eau sous forme de vapeur lorsqu'il était chauffé. Ce nom se compose de deux mots qui viennent du grec ancien qui signifient : « Zéo » = « bouillir » et « lithos « pierre », le mot Zéolithe signifie donc « pierre qui bouillie » [12].

Ce minéral, appelé plus tard "stibue", a été la première zéolithe connue au monde. En 1840, Damour a observé que les cristaux de zéolithes pouvaient être réversiblement déshydratés sans changement apparent de leur transparence ou de leur morphologie. Schafhautle a rapporté la synthèse hydrothermale du quartz en 1845 en chauffant de la silice "gelée" dans un autoclave avec de l'eau. En 1858 Eichhorn a mis en évidence la réversibilité du phénomène d'échange d'ions dans les minérales [12].

En 1862, Deville établit la première synthèse hydrothermale de la zéolithe. En 1896, Friedel développa l'idée de la structure des zéolithes déshydratées.

En 1930 ; Taylor et Pauling ont déterminé les premières structures des zéolithes.

Au milieu des années 1930, la recherche a commencé sur l'échange d'ions, l'adsorption, le tamisage moléculaire et la définition des propriétés structurales des zéolithes naturelles et synthétiques. En 1945, Barrer a établi la première classification sur la taille moléculaire de zéolithe ; en 1948 il a rapporté la définition de synthèses de zéolithes incluant une modernité analogue de la naturelle.



Figure II.2: Zéolithe naturelle << La Stilbite >> [6].

Tableau II.1: Origine de quelques codes structuraux des zéolites.

Code structural	Abréviation	Nom complet	Type
BEA	BEA	Béta	synthétique
EMT	EMC-2	Elf Mulhous chimie-Two	synthétique
EUO	EU- (One)	Edinburgh university-One	synthétique
FAU	FAU	Faujasite	Naturel
IFR	ITQ-4	Instituto of Technologia Quimica	synthétique
LTA	Linde Type A	Zéolite A (Linde Division, union carbide).	synthétique
MEL	ZSM-11	Zeolite SoconyMobile-Eleven	synthétique
MFI	ZSM-5	Zeolite socony Mobile-five	synthétique
MOR	MOR	Mordenite	Naturel
STF	SSZ-35	Standard oil synthetic Zeolite-thirty-five	synthétique

II.2.2. Définition de la Zéolithe:

Les zéolites sont des matériaux cristallins et microporeux, généralement des aluminosilicates, qui présentent une structure tridimensionnelle complexe constitués d'enchainements de tétraèdres TO₄ où T représente les éléments aluminium, silicium..., qui constituent les unités structurales primaires du réseau cristallin.

Ces derniers se connectent entre eux par les atomes d'O en respectant la règle de Loewenstein 14 cette microporosité ordonnée et régulière engendre des canaux et des cages répartis de manière périodique au sein du solide [13].

II.2.3. La structure de la Zéolithe:

Les zéolites sont des solides cristallins basés sur un arrangement tridimensionnel de tétraèdres TO₄ (SiO₄ et AlO₄), chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. L'arrangement de ces tétraèdres, coordonnés par des atomes d'oxygène, est une sous-unité(Figure 4). Ces unités de base s'assemblent ensuite en réseau tridimensionnel par répétition de blocs identiques : lamaille élémentaire [14]. Cette structure cristalline offre un réseau de canaux, de cages et de cavités accessibles à la surface du cristal. Leur taille régulière, comparable à celle de molécules normales, est à l'origine du nom de "tamis moléculaires". Le diamètre des pores varie entre 2 et 13 Å selon la zéolithe.

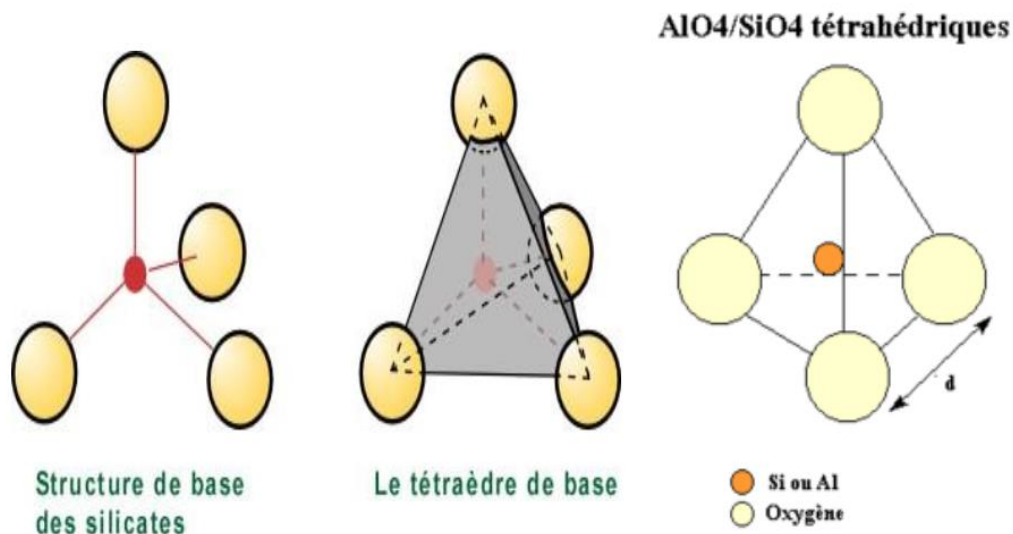


Figure II.3: Enchaînement des tétraèdres SiO₄ et AlO₄.

La charge négative du squelette due à la substitution d'une partie du silicium tétravalent par de l'aluminium trivalent est compensée par des cations, appelés cations compensateurs.

Généralement, ce sont des cations de métaux alcalins (Na⁺, K⁺...) ou alcalinoterreux (Ca²⁺, Ba²⁺...) auxquels s'ajoutent, dans le cas des zéolithes synthétiques, des cations ammonium.

Il convient également de noter que le terme "zéolithe" ne se limite plus aux aluminosilicates, mais désigne tout solide microporeux cristallisé à base de silice dans lequel une partie du silicium est substituée par d'autres éléments tels que des éléments trivalents (T = Al, Ga, B, Fe...) ou tétravalents (Ge, Ti ...) [15].

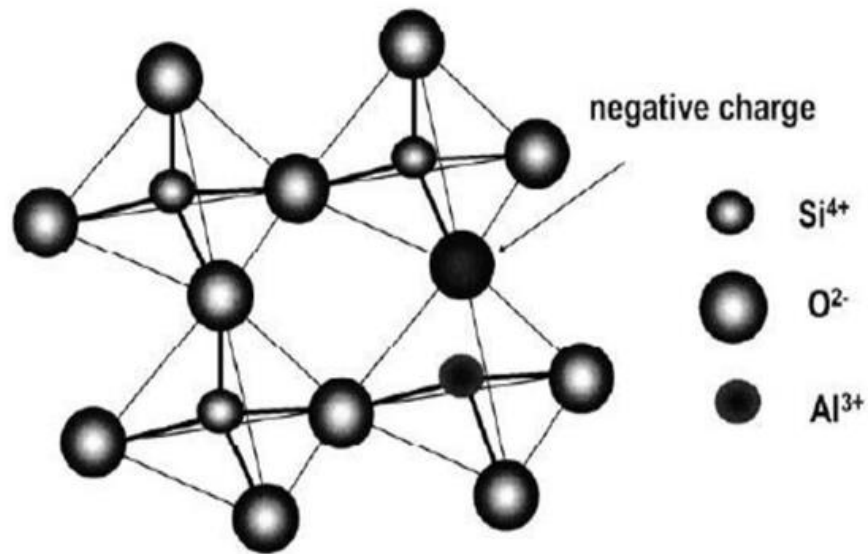
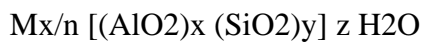


Figure II.4: Structure zéolithique.

Sa formule chimique se rapportant à une maille élémentaire :



Où:

M: désigne un cation échangeable de valence n,

X: est le nombre d'atomes d'aluminium, responsable du nombre de cations M ;

Y : est le nombre d'atomes de silicium ;

X+ Y : représente le nombre de tétraèdres par maille élémentaire ;

Y/X : représente le rapport Si/Al ;

Z : représente le nombre de molécules d'eau adsorbées, éliminées après activation thermique du solide.

II.2.4. Classification:

Les zéolithes sont classés selon leur morphologie, structure cristalline, composition chimique, diamètre des pores.

II.2.4.1. Classification des zéolithes selon leurs morphologies:

Smith, Fischer et Breck classent les zéolithes en fonction des différents aluminosilicates, les SBU, qui forment la composition de base du squelette de la zéolithe.

II.2.4.2. Classification des zéolithes à la base du diamètre effectif des pores:

Les zéolites sont également classées en fonction du diamètre des pores, qui dépend du nombre de tétraèdres présents dans l'ouverture de l'anneau entourant le pore. Barrer a classées zéolites en 5 groupes. Sand et al. ont modifié la classification en 3 groupes (la table).

En 1988, Davis et al. ont découvert un tamis moléculaire d'aluminophosphate à pores extra-larges VPI-5 contenant 18 anneaux dans l'ouverture d'un pore extra-large contenant 20 anneaux dans l'ouverture, nommé cloverite, des matériaux dans les ouvertures contiennent 14 anneaux nommés UTD-1 sont aussi reportés [16].



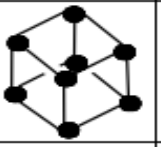
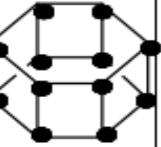



II.2.4.3. Classification des zéolites selon leur composition chimique:

Flanigen a classé les zéolites en fonction de leur composition chimique.

Tableau II.2: Classification des zéolites selon leurs compositions chimiques.

Zéolites faiblement siliciques	Si/Al = 1- 1,5	A, X, Sodalite, etc.
Zéolites moyennement siliciques	Si/Al = 2,0- 5,0	Erionite, chabazite, mordenite, X, Y, L, Ω , etc.
Zéolites fortement siliciques	Si/Al = 5- 500	MFI, FER, BEA, etc.

Tableau II.3: Classification des zéolites selon le modèle S.B.U.

USB	Symbole	Nombre de tétraèdres	Numéro du groupe	Exemple
	S4R	4	1	Phillipsite
	S6R	6	2	Erionite
	D4R	8	3	NaA
	D6R	12	4	Faujasite
	T ₅ O ₁₀ 4 - 1	5	5	Natrolite
	T ₈ O ₁₆ 5 - 1	6	6	Mordénite
	T ₁₀ O ₂₀ 4 - 4 - 1	9	7	Clinoptilolite

II.2.5. Types des zéolites:

On connaît plus de 150 zéolites synthétiques et 40 zéolites naturelles .

II.2.5.1. Zéolites naturelles:

Il existe plus de 40 zéolites enregistrées dans le monde. Les zéolites naturelles sont très largement utilisées dans de nombreux domaines de la construction, notamment la pierre, le ciment, la pouzzolane et la charge de papier. Elles ont également fait l'objet d'études approfondies pour leur utilisation dans l'élimination des polluants tels que les métaux lourds, les anions inorganiques, les phénols, les pesticides et les colorants dans les milieux aqueux. Elles ont une capacité d'échange d'ions relativement élevée et un coût faible [17]

Les zéolites naturelles trouvées comprennent la modanite, la clinoptilolite, l'analisisim, l'heulandite, la natrolite, la thomsonite, la stilbite et la laumontite. Les zéolites naturelles

conviennent lorsqu'il n'y a pas de besoins importants et que les exigences de qualité sont faibles mais elles ne peuvent pas répondre aux besoins énormes de l'industrie et donc il devient nécessaire d'utiliser des zéolithes synthétisées [18]

Tableau II.4: Tableau récapitulatif des types des zéolites.

Zéolithe	Formule type	Système cristallin	Rapport Si /Al	Principaux cation échangeables	Porosité (%)	Dimension canaux	CEC (meq/g)
Chabazite	$(\text{Na}_2, \text{Ca})_6 \cdot (\text{Al}_6\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	1,4-2,8	Ca, Na	47	2,4*3,7	3,81
Clinoptilolite	$(\text{Na}_4, \text{Ca})_6 (\text{Al}_8 \text{Si}_4\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	monoclinique	2,7-5,3	Na, K	39	7,2*3,5 4,4*3,0	2,54
Heulandite	$\text{Ca}(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	monoclinique	3,3	Ca,Na	39	7,2*4,4 5,5*4,0	2,91
Erionite	$(\text{Na}, \text{Ca}_{1/2}, \text{K})_9 \cdot (\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	3-4	Na, K	35	5,2*3,6 4,2*3,6	3,12
Mordenite	$\text{Na}_8 (\text{Al}_8\text{Si}_{22}\text{O}_{62}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	Orthorhombique	4,4-5,5	Na,Ca	28	7,0*6,7 5,7*2,9	2,29
Phillipsite	$(\text{Na},\text{K})_{10}(\text{Al}_{10} \text{Si}_{22}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	monoclinique	1,3-2,9	k	31	4,8*2,8 4,4*4,2	3,87
Analcime	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Cubique	2	Na	18	2,6*2,8	4,54



Natrolite

Gonnardite

Figure II.5: Des différentes zéolithes naturelles.**II.2.5.2. Zéolite synthétique:**

La découverte de grands bassins sédimentaires coïncidant avec l'avènement des zéolithes synthétiques a permis d'utiliser les zéolithes pour un large éventail d'applications. Les zéolithes de synthèse présentent de nombreux avantages comme une pureté élevée, la taille de pores uniforme, et de meilleures capacités d'échange d'ions [18].

II.2.6. Propriétés Physico-chimiques:**II.2.6.1. Propriétés Physiques:**

La propriété physique la plus courante des zéolithes est la densité apparente, dont on pense qu'elle est en corrélation avec la porosité et la capacité d'échange cationique (CEC).

La propriété physique la plus courante des zéolithes est sa surface spécifique, Une autre propriété physique importante des zéolithes est leur volume vide qui peut être directement corrélé avec la CEC du produit synthétisé et qui dépend à son tour de la surface spécifique [19] En outre, la CEC et la surface des zéolithes varient de manière significative avec l'augmentation du rapport molaire et du temps de réaction. Une autre propriété physique importante des zéolithes est le rayon de leurs pores R_p . Ce paramètre est utile pour étudier les propriétés d'adsorption des zéolithes en tant qu'adsorbants ; R_p peut être corrélé avec l'ASSBET de la surface spécifique. (voir Figure "6"), de qui peut être déterminée par une technique d'adsorption d'azote (c'est-à-dire en utilisant la méthode BET et la relation comme suit " $R_p = 2V_p / \text{ASSBET}$ "). On suppose que les pores sont de forme cylindrique pour les zéolithes naturelles: Clinoptilolite et Mordenite, pour lesquels ASSBET se situe généralement entre "11-16" m^2 et "115-12" m^2/g respectivement [20]. Il y a aussi des autres propriétés comme: stabilité thermique, la densité, transparence, capacité d'échange ionique, couleur, dureté, opacité, poids spécifique, perméabilité, thermoréactivité...etc.

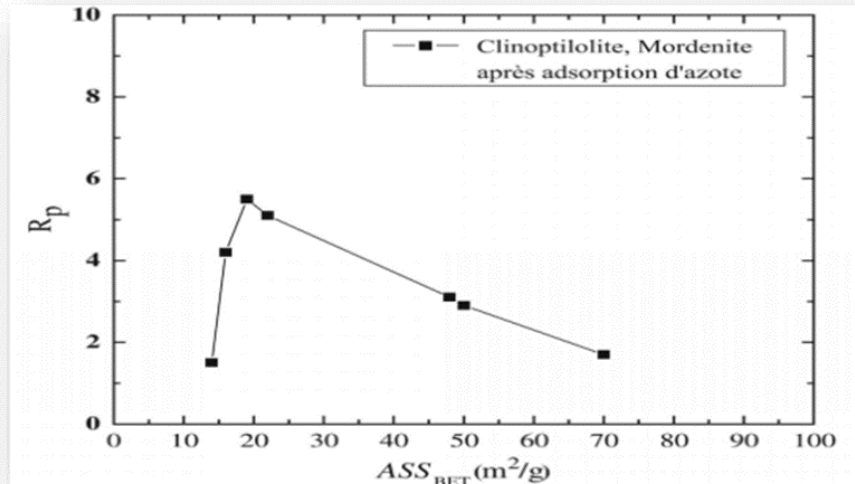


Figure II.6: Evolution de la surface spécifique en fonction du rayon des pores de la zéolithe[20]

Le tableau II.5 donne un exemple de zéolithe naturelle de qualité commerciale, connue sous le nom de clinoptilolithe et utilisée dans les engrais fabriqués par St Cloud, aux États-Unis, ce tableau est pour présenter une large gamme de variations dans diverses propriétés physiques des zéolithes [20].

Tableau II.5: exemple sur les propriétés physiques de la zéolithe clinoptilolite. [20]

Densité granulométrique (g/cc)	Teneur en clinoptilolithe (%)	CEC (meq/g)	Densité de charge de surface (meq./Å ²)	Si/Al	Diamètre de la taille des pores (Å)	Volume des pores x (%)	Surface totale (m ² /g)
2.38–2.81	75–85	0.8–1.2	10 × 10-23	1-5	4-7	≤52	≤800

II.2.6.2. Propriétés chimiques:

Les zéolithes sont des minéraux microporeux composés de silicate d'aluminium et d'autres cations tels que le sodium, le calcium, le potassium, le magnésium...etc. Elles ont plusieurs propriétés chimiques intéressantes :

- **Capacité d'échange ionique:**

Les zéolithes sont des matériaux cristallins possédant des cations échangeables dans leur structure. Ils peuvent échanger ces cations avec d'autres ions présents dans leur environnement. Cette propriété est due à la structure poreuse des zéolithes qui permet l'accès aux ions[21].

- **Adsorption sélective:**

Les zéolithes ont une capacité d'adsorption sélective en raison de leur structure cristalline complexe. Leurs pores de taille spécifique leur permettent de piéger sélectivement certaines molécules en fonction de leur taille, de leur polarité et de leur charge[22].

- **Catalyse:**

Certains types de zéolithes agissent comme des catalyseurs en raison de la présence de sites actifs dans leur structure. Ces sites actifs facilitent les réactions chimiques sans être consommés dans le processus[23].

- **Stabilité thermique et chimique**

Les zéolithes sont réputées pour leur stabilité à des températures élevées et dans des environnements chimiques variés. Leur structure cristalline et leur composition chimique les rendent résistantes à la décomposition et aux réactions chimiques indésirables[24].

- **Perméabilité sélective**

Certains types de zéolithes présentent une perméabilité sélective aux molécules en fonction de leur taille et de leur polarité. Cette propriété est particulièrement utile dans les applications de filtration et de séparation[25].

- **Réactivité spécifique**

Les zéolithes peuvent présenter une réactivité spécifique envers certaines substances, en raison de leur structure et de leurs sites actifs[26].

II.2.7. Applications de Zéolithe:

Les zéolithes ont un large éventail d'application, elles sont notamment utilisées dans les domaines suivants :

- **La pétrochimie** : à des fins de craquage de molécules pour obtenir une bonne qualité de carburants ; de l'agriculture (bétail et culture) ;
- **Du médical** : complément alimentaire contre la fièvre vitulaire des bovidés, ou encore accélérateur de cicatrisation de plaies ouvertes (blessures par armes) le produit commercialisé sous le nom de Quikclot est utilisé par les forces armées américaines et par les services de police ;

- **De la voirie** : l'apport de zéolithe dans la préparation de l'asphalte permet de garder un bon taux d'humidité et ainsi d'abaisser la température de chauffe de 30°C réduisant de ce fait l'énergie nécessaire. Nom commercial A sphaMin ;
- **Du bâtiment** : utilisation pour la fabrication des ciments, largement utilisée en Chine ;
- **Des produits d'entretiens** : les lessives contiennent des zéolithes pour leur pouvoir séquestrant, c'est ainsi environ 20% à 30% du marché mondial des zéolithes. On trouve aussi des zéolithes dans les litières pour animaux afin de retenir les odeurs [27].

II.2.7.1. Applications industriels selon leurs propriétés :

- **Absorption** :

Lorsqu'elle est associée à des résonateurs à cristal de quartz (QCM), à des microfaisceaux et à des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW), l'absorption du composé modifie la masse du capteur et altère ses propriétés mécaniques [28].

- **Activité catalytique** :

Grâce à leur grande surface interne, elles peuvent remplacer les catalyseurs synthétisés sous forme de poudre. L'adsorption de molécules sur la surface interne des zéolithes modifie leurs propriétés et augmente leur réactivité. Les zéolithes échangées avec des protons sont des catalyseurs acides particulièrement efficaces. Outre leur activité catalytique élevée, les catalyseurs zéolithiques offrent une grande sélectivité grâce à leur sélectivité d'adsorption. Les catalyseurs zéolithiques sont principalement utilisés dans l'industrie pétrochimique.

Les zéolithes sont utilisées dans les processus de craquage des hydrocarbures qui réduisent la taille des molécules d'hydrocarbures dans un mélange. La platine-mordénite et le platine-ZSM-5 sont utilisés pour l'isomérisation des alcanes linéaires à ramifiés, tandis que le ZSM-5 est utilisé comme nanoparticules, utilisé comme support pour les particules.

- **Conductivité ionique** :

En raison des écarts importants dans les bandes d'énergie des zéolithes (quelques eV), la conduction électrique est généralement négligeable.

En général, la conduction électrique est faible. En revanche, la conduction d'un site à l'autre est possible. La principale application industrielle des zéolithes est l'échange d'ions. La capacité d'échange d'ions des zéolithes est due à la présence d'espèces dans le squelette minéral qui remplacent partiellement les atomes de silicium. Les cations de la structure peuvent être partiellement ou totalement échangés entre ces espèces. Les cations bivalents ou trivalents sont échangés avec d'autres cations selon un processus réversible.

La principale application de ce phénomène est l'utilisation de matériaux zéolithiques comme adoucisseurs d'eau. Par exemple, la zéolithe A (ou LTA) est utilisée pour extraire les ions calcium et magnésium. Elle est utilisée pour extraire les ions calcium et magnésium des eaux usées des blanchisseries. Les propriétés des échangeurs d'ions sont également utilisées dans les centrales nucléaires pour éliminer certains déchets tels que le césium et le strontium. Ils sont également utilisés dans le traitement des eaux usées (NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}).

L'échange ionique est aussi utilisé pour modifier les propriétés du matériau. Cela permet l'introduction de sites acides via des protons utilisés dans les zéolithes cationiques en catalyse acide, ou de métaux de transition pour des utilisations en catalyse hétérogène.

Les interactions avec le fluide environnant peuvent alors causer des changements dans la conductivité ionique. Les capteurs utilisant cet effet pour une détection directe favorise soit les interactions dans le volume entier soit aux interfaces □29□.

- **Adsorption :**

En tant que solides poreux, les zéolithes ont des propriétés d'adsorption spécifiques. En raison de la diversité de leur structure et de leur composition chimique, il est possible de construire des matériaux présentant des propriétés d'adsorption très sélectives pour des composés spécifiques. Pour un composé particulier signifie qu'il peut être utilisé pour l'extraction et le stockage de ce composé. Les zéolithes sont souvent appelées "tamis moléculaires". Les zéolithes peuvent être utilisées pour séparer des molécules de tailles et de types différents. Par exemple, la zéolithe A échangeuse de sodium est utilisée pour éliminer le CO_2 du gaz naturel. La zéolithe A contenant du potassium est très hydrophile et est utilisée comme agent de déshydratation. Enfin, la zéolithe CaA, qui est plus sélective pour l'adsorption des n-alcanes que pour les isomères ramifiés, est utilisée pour l'extraction des alcanes linéaires. Il s'agit là d'un exemple des diverses propriétés qui peuvent être obtenues à partir d'une seule structure. Les faujasite sont utilisées dans la séparation d'hydrocarbures provenant du traitement du pétrole. Par exemple, les procédés Parex, développé par Universal Oil Product, [30] et Eluxyl, développé par l'Institut Français du Pétrole [31], permettent tous deux d'extraire d'un mélange d'hydrocarbure de composition C8, le paraxylène. Enfin, des zéolithes sont aussi utilisées dans la production d'oxygène médical à partir de l'air, ou pour piéger une partie de CO_2 libéré lors de la production de ciment.

Tableau II.6: Principales applications des zéolithes

Application	Type de zéolithe	Rôle
Détergence	Zéolithe A (LTA) et zéolithe P (GIS)	Adoucissement de l'eau
Traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordénite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	Rétention $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$
Traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Rétention : NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}
Agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Régulateurs de pH

II.2.8. Synthèse des zéolithes:

II.2.8.1. Historique de synthèse des zéolithes:

La zéolite naturelle est très rarement pure. Elles sont donc exclues de nombreuses applications industrielles où la pureté est nécessaire et remplacées par des zéolithes synthétiques.

La première synthèse hydrothermale (de Levin) a été réalisée par Sainte Claire Deville en 1862 [31]. Dans les années 1940, Barrer a synthétisé la plupart des zéolithes naturelles en utilisant des conditions de température et de pression très proches de celles rencontrées en milieu naturel, c'est-à-dire des températures supérieures à 200°C et des pressions supérieures à 100 Bars.

Puis, dans les années 1950, une zéolithe n'ayant pas d'équivalent naturel dans des conditions synthétiques plus douces (T100° C et pression autologue) a été obtenue: la zéolithe

A (LTA, Linde Type A) en est un exemple. Utilisation d'espèces organiques (amines, ammonium, etc.). En introduisant le rapport molaire Si/Al (Si/Al) dans le milieu de synthèse, il est devenu possible d'obtenir un grand nombre de zéolithes avec un rapport molaire Si/Al de plus en plus élevé..c'est le cas par exemple de la zéolithes Bêta (type structural BEA, $10 < \text{Si/Al} < 250$). Plus tard, Flanigen et coll ont réussi à obtenir un matériau purement silicique, la silicalite -1, isostructural de la zéolithe ZSM-5 (MFI). Par la suite de nombreux autres solides entièrement siliciques ont été découverts. Leur structure est neutre, ne contient pas de cations compensatoires et une teneur en silicium encore plus élevée leur confère une excellente stabilité thermique. Deux des propriétés les plus importantes de ces structures non chargées sont l'hydrophobicité et l'organophilicité de leurs surfaces internes, qui permettent leur utilisation dans le processus d'adsorption et de séparation des molécules organiques.

En 1985, Bibby et Dale ont obtenu une sodalite (SOD) purement silicique par voie solvothermale en utilisant de l'éthylène glycol comme solvant. Une autre voie de synthèse a été explorée par Flanigen et coll [32], il s'agissait d'utiliser l'anion fluorure comme agent minéralisateur à la place des ions OH- pour produire la silicalite -1 (MFI). Cette voie de synthèse a été ensuite développée par Guth et coll..., elle conduit à des solutions moins sursaturées en espèces siliciques dont le pH est compris entre 5 et 9. Elle permet également de mettre en œuvre des structurants plus originaux mais sensibles aux pH élevés. La deuxième grande famille de solides microporeux est la famille des métallophosphates. La première synthèse microporeuse cristallisée d'aluminophosphate a été réalisée par des chercheurs d'Union Carbide au début des années 1980 [33].

II.2.8.2. Principe de la méthode de synthèse:

Les zéolithes sont généralement préparées hydrothermalement à partir de gels contenant des espèces de silicium et d'aluminium, ainsi que des agents structurants. Selon ce principe, qui est observé dans la nature, la première zéolithe artificielle, la zéolithe structurale LTA, a été synthétisée en laboratoire et brevetée par Milton en 1953 [34]. Depuis, la synthèse de la zéolithe ne cesse d'évoluer pour obtenir de nouvelles structures et de nouvelles propriétés. Choix de la forme et / ou de la taille, et une échelle d'acidité plus grande. Ces évolutions ont été possibles, notamment grâce à l'utilisation de nouveaux agents structurants, tels que les cations ammonium quaternaire et éther couronne, mais aussi grâce aux études menées sur le rôle des agents de minéralisation (F⁻ ou OH⁻) dans la synthèse de la zéolithe [35].

II.3. Méthodes de synthèses:

II.3.1. Synthèse hydrothermale des zéolithes :

La zéolithe cristallise dans des conditions hydrothermales, à des températures inférieures à 200° C, souvent pendant des périodes allant de quelques heures à plusieurs jours. Mélange réactionnel appelé Hydrogel ou gel, doit contenir :

- Les réactifs, sources des éléments (Si, Al,...) formant la charpente zéolithique;
- Un agent structurant qui peut être un cation alcalin ou alcalino-terreux entouré de sa sphère d'hydratation (Na⁺, K⁺, Ca²⁺,...), un cation ou une molécule organique (cations alkyl ou arylammonium, amines, alcools...);
- Un agent minéralisant (ions OH⁻ ou F⁻);
- Un solvant (le plus souvent l'eau).

a. La 1ère étape est la préparation du mélange réactionnel, qui est réalisée à basse température (<60° C). Différents composants sont mélangés pour obtenir un "gel synthétique". Le gel est obtenu car la concentration élevée de réactifs requise pour avoir une productivité synthétique est utilisée et présente donc un rapport volume production de zéolithe/réacteur raisonnable. Dans le gel, les monomères Al et Si sont en équilibre avec les motifs aluminosilicates condensés.

b. Dans la deuxième étape, le mélange synthétique est porté à la température de cristallisation, qui est généralement comprise entre 100° C et 200° C. Rappelons que la condensation de la silice, et donc la formation d'un réseau, est la déshydratation du silicate en solution. Au cours de ce processus, les oligomères de Si et d'Al continuent à se dissocier, augmentant le nombre de monomères dans la solution. Lorsque la température atteint la température de cristallisation, la cristallisation de la zéolithe se produit. Cependant, avant de commencer la cristallisation, la période d'induction pendant laquelle les noyaux sont formés, les structures polysilicates et aluminosilicates qui deviennent stables au-delà des dimensions spécifiques dans lesquelles la cristallisation s'étale. Selon la nature de la zéolithe que l'on veut obtenir, la cristallisation sera complète après quelques heures ou après quelques jours.

Les cristaux formés sont ensuite lavés à l'eau. L'étape finale dans la préparation des zéolithes est le séchage [36].

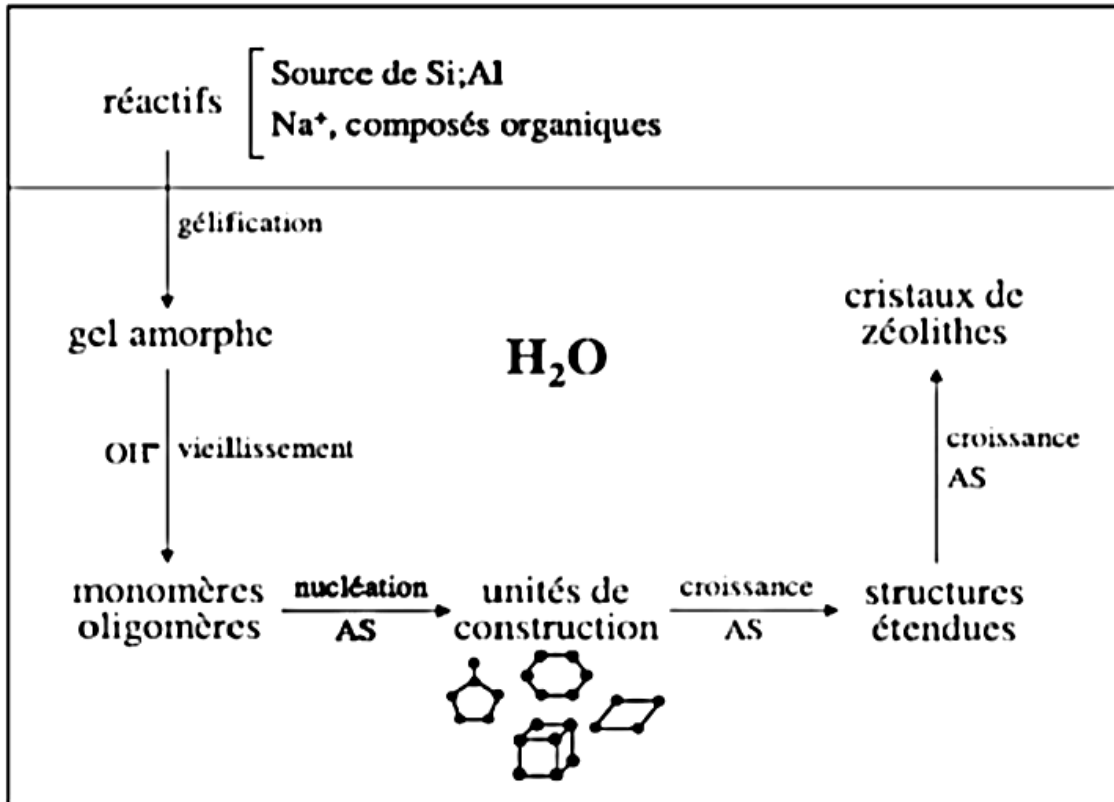


Figure II.7: Schéma de la synthèse des zéolites [37].

II.3.2. Synthèse par la méthode dry gel conversion DGC:

La DGC est une méthode de traitement hydrothermal dans laquelle un mélange de précurseurs de zéolithe est séché puis soumis à la pression de vapeur d'un liquide. Lorsque cette pression atteint la pression de saturation, elle se condense en un précurseur

Laissez-les sécher et cristalliser. Par rapport à la synthèse hydrothermale traditionnelle, la DGC présente plusieurs avantages sont les suivants :

- Ils permettant d'obtenir une structure zéolites difficilement accessibles par voie hydrothermales classique
- Il est souvent utilise dans la préparation d'un objet zéolites ou la zéolithization de support par cristallisation in situ
- Il permet d'élév le taux de conversion de zéolithe [38].

II.3.3. Synthèse par micro-onde:

Depuis le début des années 1990, certains chercheurs utilisent la synthèse hydrothermale classique de la zéolithe (fabriquée dans des bombes en forme de paire et remplacée au four) en remplaçant les fours conventionnels par des micro-ondes. Très vite, cette nouvelle technologie a été appréciée par le gain de temps apporté: avec la technologie de chauffage classique, vous

pouvez passer des jours et deux semaines à effectuer l'intégration, il ne faut plus que quelques minutes à quelques heures pour obtenir un résultat comparable par chauffage en four micro-ondes. Un autre aspect intéressant de cette technologie est qu'elle nous permet de synthétiser de nouveaux composés qui étaient auparavant peu pratiques par les méthodes conventionnelles ainsi que d'augmenter les proportions de produits synthétisés [39].

II.3.4. Synthèse des zéolithes développée par ABB:

La méthode de synthèse développée par ABB permet d'utiliser les matières premières plus rapidement, plus efficacement, de réduire la taille des cristaux et de contrôler la taille des pores. Contrairement aux techniques conventionnelles, la nouvelle méthode ABB est réalisée en l'absence de liquides externes. Dans ce procédé, des particules précurseurs mésoporeuses sont converties en particules de catalyseur de même forme et utilisées. Tous les liquides utilisés lors de cette synthèse sont piégés dans les pores du solide. Par conséquent, le mélange synthétique et le produit semblent couler, et en fait il coule comme un solide sec. Le mélange synthétique est constitué de particules de silice-alumine mésoporeuses remplies de liquide (imprégnées). Au cours du processus de transformation, des cristaux de zéolithe se forment dans les particules. Idéalement, le produit de la nouvelle synthèse de zéolithe a la forme du matériau d'origine. En fin de synthèse, le liquide d'imprégnation n'est plus présent, sauf à l'intérieur des pores des particules, de sorte que le produit peut être collecté sous forme de poudre. Figure 2.1.1. (8) Diverses étapes de la technologie actuelle de synthèse des zéolithes et de la nouvelle technologie ABB sont introduites. La première étape du processus de synthèse est très importante, car la base de la structure finale de la zéolithe est localisée. Le silicium et l'aluminium, par exemple, doivent être répartis de manière homogène, il y aura formation d'une phase zéolithe indésirable ou une partie non cristalline du produit échouera. C'est cela qui détermine la taille des pores qui donnent accès aux cristaux de zéolithe, de sorte que la taille des pores des particules d'origine doit être appropriée. De plus, le volume poreux des particules d'origine doit pouvoir contenir suffisamment de liquide pour permettre la synthèse de la zéolithe. Pour la plupart des premiers tests, il a utilisé des particules séchées par atomisation de 20 μm avec des mésopores de 50 nm. À un stade ultérieur, des particules disponibles dans le commerce de la taille de millimètres sous forme de cylindres et de sphères ont été utilisées avec succès. Les particules moulées sont chauffées à l'air pour éliminer l'eau et les additifs des pores et préparer le matériau pour l'étape d'imprégnation suivante. Au cours de la troisième étape, on procède à l'imprégnation au gabarit aqueux ou à la solution de NaOH, par ajout progressif sous agitation constante. Pour prévenir la rupture des particules à l'étape suivante, cette imprégnation

n'a jamais dépassé le point d'humidité naissante des particules d'aluminosilicate, point où les pores sont totalement remplis de liquide.

C'est au cours de la 4^{ème} étape du procédé qu'a lieu la conversion finale des composants en zéolithe, étape importante de la synthèse. Un chauffage hétérogène du mélange peut entraîner une transformation incomplète, une décomposition partielle des particules et la formation de phases zéolithiques multiples. Le transfert de chaleur de la paroi du réacteur au mélange est inférieur à celui qui se produit lors de la synthèse normale de la zéolithe en phase liquide. En effet, le mélange contient une grande quantité de solides, dont la conductivité thermique est bien inférieure à celle des liquides. L'agitation constante de la poudre est impérative à l'obtention d'une température uniforme dans l'autoclave complet. Contrairement aux méthodes de synthèse traditionnelles, le produit zéolithique est recueilli à la sortie du réacteur sans filtration. Les caractéristiques géométriques du matériau d'origine (particules séchées par atomisation et extrudés) sont conservées et l'extrusion du produit n'est pas nécessaire. On évite ainsi les pertes et les éventuelles modifications chimiques des zéolithes résultant de l'extrusion du produit n'est pas nécessaire.

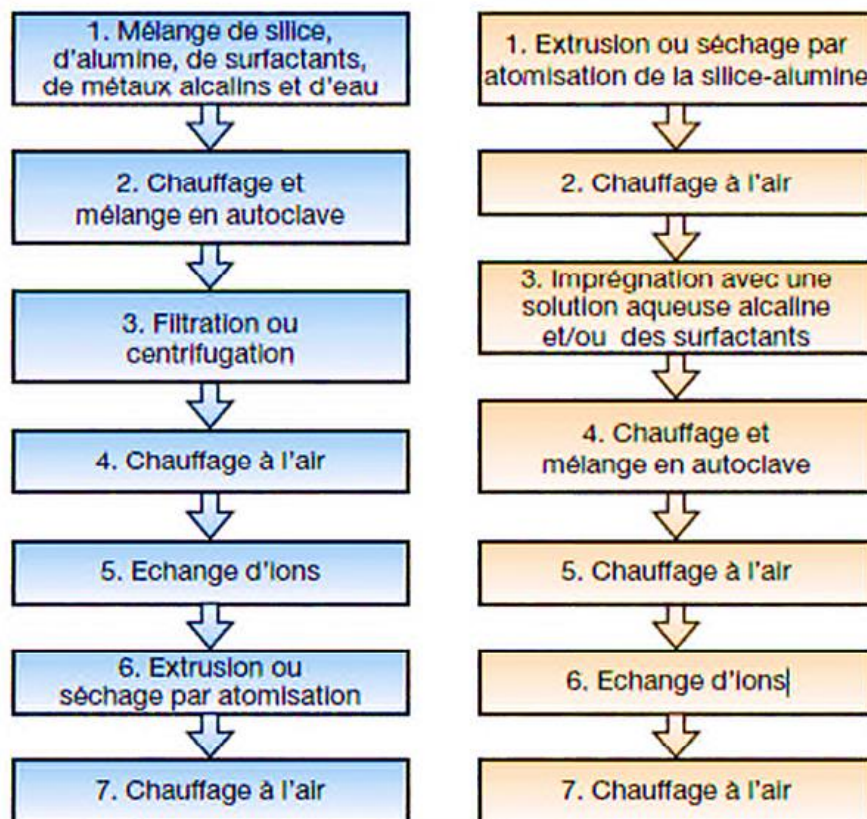


Figure II.8: Étapes de la production de particules de catalyseur zéolithique avec la technique classique (gauche) et la nouvelle technique ABB (droite)

L'extrusion de silice-alumine est plus facile que, par exemple, celle de la zéolithe, et les nouvelles technologies permettent de produire des particules de catalyseur de zéolithe de tailles et de formes impossibles à obtenir auparavant. Les étapes de traitement du produit zéolithique en vue d'obtenir la forme acide (étapes 5 à 7) sont identiques à celles du procédé zéolithique en vue d'obtenir la forme acide (étapes 5 à 7) sont identiques à celles du **procédé** traditionnel [40].

II.4. Les catalyseurs supportés:

Le développement de nouveaux catalyseurs appliqués à divers procédés industriels et utiles pour l'environnement est actuellement un domaine de recherche très actif. Ces recherches sont particulièrement orientées vers le développement de catalyseurs performants qui doivent répondre à certains critères tels que la stabilité à long terme, une activité catalytique élevée, la facilité d'utilisation et un faible coût. L'idée est d'associer ces différentes propriétés à des performances d'adsorption et de sélectivité. L'activation du complexe métallique dans une autre phase solide à porosité contrôlée permet d'obtenir des catalyseurs hybrides et multifonctionnels qui combinent l'activité et la sélectivité du complexe métallique avec la stabilité et la facilité de séparation du support. C'est l'un des problèmes de cet article.

La synthèse de catalyseurs supportés a fait l'objet de nombreuses études. Le but de cette partie est de rappeler quelques notions de base sur le support et d'expliquer brièvement les méthodes de synthèse existantes.

II.4.1. La nature et les propriétés des supports:

L'activité des catalyseurs est généralement liée à la morphologie du support. En effet, le métal interagit avec le support, ce qui lui évite d'être dispersé dans le milieu réactionnel, sans pour autant réduire considérablement sa surface spécifique [41]. La sélection du support est basée sur une série de critères associés à ses propriétés intrinsèques (porosité, résistance mécanique, surface spécifique) ainsi qu'aux contraintes liées à ses applications industrielles (nature de la réaction). Les supports les plus couramment utilisés sont les alumines, les zéolithes, la silice, les charbons actifs et les aluminophosphates. Les principales caractéristiques d'un support peuvent être résumées comme suit

II.4.1.1. La nature chimique:

Il s'agit ici des propriétés acides ou basiques du support, qui dépendent du traitement physique ou chimique qu'il aurait subi et de la présence d'éventuelles impuretés. L'activité du catalyseur supporté est ainsi affectée par le caractère acide ou basique [42].

II.4.1.2. Les caractéristiques thermomécaniques:

Une bonne conductivité thermique permettra de limiter les gradients de température à l'intérieur des grains. Le matériau doit être résistant aux chocs thermiques, à l'attrition et avoir une bonne durabilité.

II.4.1.3. La stabilité catalytique:

Les propriétés du catalyseur doivent être préservées après les étapes de réaction et de régénération/activation. Il est important de noter que ces étapes peuvent parfois être réalisées dans des conditions sévères (température élevée, milieu réactionnel agressif). De plus, toute interaction chimique entre le milieu réactionnel et le support peut entraîner une modification des propriétés chimiques ou physiques du catalyseur [43]. C'est le cas de l'alumine dans les acides forts et de la silice dans les bases fortes. Il est évident qu'en catalyse hétérogène, une telle situation est à éviter, c'est-à-dire que le choix du support dépend du pH du milieu.

II.4.1.4. Les caractéristiques géométriques:

En général, une surface spécifique élevée du support est nécessaire pour obtenir une meilleure dispersion du métal, mais dans ce cas la quantité de particules métalliques dispersées peut être limitée. En effet, une surface spécifique élevée nécessite de petits pores, par exemple <5 nm, qui sont bloqués par la forte teneur en métal et donc inaccessibles au produit ou au réactif, comme dans le cas des synthèses Fischer-Tropsch utilisant des catalyseurs à base de cobalt [44].

II.4.1.5. Le faible coût:

- Le coût du support est un facteur important pour assurer une production à grande échelle et rentable.
- En conclusion, le choix du milieu utilisé pour la réaction
- Le catalyseur hétérogène dépend de la nature des particules métalliques, de la réaction attendue et des conditions. Les supports des opérateurs sont des accélérateurs structurels et parfois chimiques qui peuvent affecter l'activité et dans certains cas la sélectivité de catalyseurs hétérogènes pour une réaction particulière.

II.4.2. Méthodes de préparation des catalyseurs supportés:

Le choix optimal d'une méthode de préparation est la clé pour obtenir des catalyseurs présentant les caractéristiques physiques et chimiques souhaitées. Selon la méthode de préparation, on peut obtenir différentes morphologies, des phases de compositions variables et des systèmes ayant des interactions plus ou moins importantes entre les particules métalliques et le support conduisant à une forte variabilité de l'activité et de la stabilité catalytiques.

II.4.2.1. Imprégnation:

L'imprégnation est la technique la moins chère et la plus facile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle. Il consiste à imprégner la phase active sur le support, généralement des oxydes métalliques mécaniquement et thermiquement stables. Selon cette technique, le support solide est immergé dans un solvant avec une solution du sel précurseur de la phase active, puis séché et calciné pour obtenir un catalyseur supporté. Toutes les étapes sont très importantes pour déterminer la texture finale du catalyseur.

Une sélection rigoureuse des précurseurs doit être effectuée selon le type de particules métalliques à obtenir. Une fois le support et les précurseurs sélectionnés, ces derniers sont déposés selon deux types d'imprégnation : l'imprégnation avec interaction ou l'imprégnation sans interaction entre le précurseur et le support [45].

II.4.2.1.1. Imprégnation avec interaction:

Les précurseurs interagissent avec les supports par différents types de liaisons, en particulier les liaisons de van der Waals, covalentes ou ioniques. Le précurseur est dispersé à l'interface support-liquide en fonction de sa concentration en solution, de sa nature ainsi que celle du support, de la surface spécifique du support, de la température, du pH, etc.

Ce type d'imprégnation est le plus courant, lorsque le solide entre en contact avec une solution aqueuse de sels métalliques à une température donnée, cela est souvent dû à un échange d'ions. En effet, les cations contenus dans la solution se déplacent vers les pores et se substituent aux cations de compensation du solide, jusqu'à l'équilibre.

II.4.2.1.2. Imprégnation sans interaction:

Lors de l'imprégnation sans interaction, le support est mouillé avec une solution contenant le sel précurseur. Il existe deux cas, selon la porosité du support qui est remplie initialement avec l'air ambiant ou avec le solvant. L'imprégnation est dite « capillaire » dans le premier cas et « diffusionnelle » dans le second cas.

- **Imprégnation capillaire:**

Le procédé consiste à mettre en contact le support séché (contenant le volume poreux VP) avec le volume V de la solution contenant le précurseur sélectionné. Dans la plupart des cas $VP = V$. Donc, à la fin de l'opération, il ne reste plus de solution en excès en dehors de la porosité. C'est ce qu'on appelle l'imprégnation à sec.

L'imprégnation capillaire se caractérise principalement par ses propriétés exothermiques, c'est-à-dire le dégagement de chaleur qui se produit lorsque l'interface solide-gaz est remplacée par une interface solide-liquide, et par les pressions capillaires développées dans les pores, c'est-à-dire la vitesse à laquelle les pores se remplissent [46].

- **Imprégnation diffusionnelle:**

Elle consiste à imprégner tout d'abord le support avec le solvant, puis à le mettre dans une solution contenant le précurseur métallique. Ce sel métallique va lentement migrer dans les pores sous l'effet d'un gradient de concentration entre le milieu extra-granulaire et le soluté lui-même. La durée de migration sera beaucoup plus longue que dans le cas d'une imprégnation capillaire.

II.4.2.2. Procédé sol-gel:

La méthode sol-gel est une autre approche de la préparation de matériaux sous forme de poudres et de films. En 1845, Ewell a réalisé la première polymérisation sol-gel en convertissant l'acide silicique en verre solide après exposition à l'air humide, mais cette idée a pris près d'un siècle avant d'être reprise par l'industrie. En effet, cette méthode a ensuite été développée pour l'obtention de matériaux inorganiques sous différentes formes : monolithes, poudres ou films en fonction de l'application envisagée [47].

Le procédé sol-gel consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Par conséquent, il est possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées à partir de laquelle le "sol" forme un "gel", d'où le nom du procédé.

Le gel est constitué d'un réseau d'oxydes gonflés par des solvants avec des liaisons chimiques et d'un réseau tridimensionnel de liaisons de van der Waals. Le procédé sol-gel est basé sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à des températures modérées proches de la température ambiante, afin de préparer des réseaux d'oxydes qui seront ensuite traités thermiquement.

II.4.2.3. Microémulsion:

C'est un système composé d'eau, d'huile et de tensioactif. Les mélanges de ce type sont des solutions thermodynamiquement stables et optiquement isotropes. La microémulsion ressemble à une solution homogène à l'échelle macroscopique, mais elle est hétérogène à l'échelle moléculaire. Grâce à ce procédé, il est possible d'obtenir des nanoparticules métalliques entre 5 et 50 nm de diamètre [48] et des structures bimétalliques bien dispersées, avec une composition bien définie.

Pour obtenir des nanoparticules à partir de microémulsion, deux méthodes de préparation sont possibles. La première méthode consiste à mélanger deux microémulsions, l'une contenant un précurseur et l'autre contenant un agent précipitant. La seconde est basée sur

le mélange de l'agent de précipitation directement avec la microémulsion qui contient le précurseur métallique.

II.4.3. Traitement des catalyseurs supportés:

II.4.3.1. Le séchage:

Une fois l'étape d'imprégnation terminée, le substrat est généralement séché à des températures comprises entre 80 °C et 200 °C pour éliminer le solvant. Dans le cas d'une imprégnation avec interaction, le séchage devient inefficace par la présence de composés ioniques, fortement liés à la surface des pores, dont l'énergie de liaison est beaucoup plus élevée que celle requise pour l'évaporation du solvant.

D'autre part, lors d'une imprégnation sans interaction, le séchage a un effet significatif sur la répartition des espèces métalliques. On attribue ce phénomène de redistribution des précurseurs aux gradients locaux de concentration et de température au niveau de la surface poreuse qui influent directement sur les processus de capillarité, de diffusion et de précipitation.

J.W.Fulton [49] indique également que la vitesse de séchage influe considérablement, à la fois, sur l'homogénéité et la réactivité du catalyseur. En effet, lorsque le séchage est effectué dans des conditions douces (basse température et humidité relative élevée du gaz dans le séchoir), on obtient un produit homogène avec une réactivité très élevée. Aussi, dans condition inverse, le produit présente des hétérogénéités à la fois visuelles (couleur) et chimiques (réactivité).

Pour conclure, il convient de noter qu'au fur et à mesure que l'évaporation du solvant se poursuit, le liquide se localise dans les pores afin d'atteindre la solubilité maximale du précurseur. Ensuite, il est déposé de deux manières différentes selon la vitesse de séchage:

- Si la vitesse de séchage est faible, l'évaporation se fera dans des conditions douces. Dans ces conditions, le liquide a le temps de diffuser du cœur des particules vers la surface. Le dépôt se fera sur la plus grande partie de la surface des pores. L'augmentation de la concentration se faisant de façon progressive, il en résulte un dépôt solide peu divisé.
- Si la vitesse de séchage est importante, un fort gradient de température est généré induisant la migration de la solution à l'extérieur des pores [50]. Le dépôt se fera au niveau des zones d'évaporation les plus intenses, ménisques et film.

II.4.3.2. La calcination:

Il permet de modifier les propriétés physiques (surface spécifique, volume poreux) et catalytiques (activité, sélectivité) du catalyseur. L'opération consiste à placer le solide dans un four, sous courant d'air ou sous atmosphère contrôlée, à haute température (400-600 ° C). Son but est d'améliorer la porosité, la dispersion et la résistance mécanique du métal dans le support. Pendant la calcination diverses transformations peuvent avoir lieu :

- Décomposition thermique des précurseurs, entraînant la libération de produits volatils augmentant ainsi la porosité du catalyseur;
- Modification de la texture par frittage;
- Transformation des sels métalliques précurseurs en oxydes métalliques dont la structure dépend de la température de calcination.
- Un bon contrôle de la calcination est nécessaire car la porosité finale et la dispersion du métal varieront en fonction des exigences utilisées. En effet, si la température est trop élevée, le métal et/ou le support est fritté, ce qui réduit la surface spécifique et donc réduit l'activité.

II.4.3.3. Activation du catalyseur:

Généralement, les catalyseurs supportés subissent un traitement thermique pour les activer. En général, l'activation consiste en une mise à feu et une réduction ultérieure. Parfois, la calcination avant la réduction entraîne une dispersion bénéfique [51].

Toutefois, quelques auteurs affirment également que les conditions de température dans lesquelles le traitement est effectué peuvent influencer autrement la capacité de réduction des espèces formées. En fait, la cuisson à l'air élimine généralement des traces d'humidité au profit du frittage des précurseurs métalliques. Il décompose également les complexes de sels précurseurs en composés plus facilement réductibles. Ensuite, le catalyseur est traité dans un milieu réducteur pour le faire passer à l'état métallique.

Barbier et al. ont étudié les effets de différents traitements thermiques sur la dispersion du catalyseur final. Ils ont mis en évidence l'importance des étapes de séchage et de calcination, pour enlever l'eau présente sur le catalyseur, qui mène généralement au frittage, ou qui permet de modifier la nature chimique du sel métallique échangé. Sivaraj et al ont étudié les effets de la température de calcination sur le catalyseur Pd/Al₂O₃. Ils ont constaté que la surface spécifique de l'alumine diminuait en fonction de l'augmentation de la température de cuisson, ce qui peut s'expliquer par la détérioration des pores de petite taille. La stabilité des catalyseurs à base de palladium déposé sur différents supports d'oxyde a été étudiée par Juszczak et al [52]. Ils ont constaté que dans SiO₂, TiO₂ et CeO₂, les particules de palladium présentaient une

modification structurelle significative après un traitement à haute température, alors que sur Al_2O_3 , ce phénomène demeure négligeable.

Conclusion:

Dans ce chapitre dédié aux zéolithes, nous avons plongé dans l'univers fascinant de ces minéraux microporeux aux propriétés remarquables. À travers une exploration approfondie, nous avons mis en lumière leur structure cristalline unique et leur diversité de compositions chimiques, offrant ainsi un aperçu des multiples applications industrielles et environnementales qu'ils offrent. De la catalyse à l'adsorption sélective, en passant par leur utilisation dans le traitement des eaux et des gaz, les zéolithes se révèlent être des outils polyvalents et efficaces. Leur rôle crucial dans des domaines tels que la purification des carburants, la production de produits chimiques et même la médecine, souligne l'importance de la recherche continue dans ce domaine. Toutefois, malgré les progrès réalisés, des défis persistent, notamment en termes de synthèse contrôlée et de conception de zéolithes sur mesure pour des applications spécifiques. En définitive, l'étude des zéolithes est un domaine dynamique et prometteur, appelant à une collaboration interdisciplinaire et à une innovation constante pour exploiter plein

CHAPITRE III

Généralités sur les colorants et le vert malachite

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter des données bibliographiques sur différents types de colorants. Nous exposons également les travaux récents effectués sur les l'adsorption du colorant étudié sur un adsorbant naturel.

III.1. Définition d'un colorant

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: aux chromes [1].

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIXème siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont adaptés à de nombreux usages particuliers [2].

Il est connu que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière et d'autre part elle est le complément de la radiation absorbée. Ce qui se traduit par des transitions des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées contiennent des composés qui contribuent hautement à leur intensité appelées : chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S et les cycles aromatiques, ceux qui confèrent aux colorants, une structure assez complexe. Ces chromophores possèdent souvent des aux chromes tels que : OH, NH₂ et les halogènes. Ils contribuent ainsi à l'augmentation de l'intensité de l'absorption donc de la couleur, en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat [3].

III.2. Procédés de traitement des colorants

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois catégories :

a-Traitement Physique: qui comprend :

- les méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- l'adsorption.
- l'osmose inverse, filtration.
- l'incinération.

b-Traitement Chimique: qui incluse l'utilisation de :

- l'oxydation classique (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂).
- la réduction par (Na₂S₂O₄).
- la méthode complexe métrique.
- l'échange d'ions.

c-Biologique: et qui comporte :

- le traitement aérobie.
- le traitement anaérobie [4].

III.3. Classification d'un colorant

Les colorants peuvent être soit inorganiques ou organiques, d'origine naturelle ou synthétique. La classification des colorants peut être faite selon leur structure chimique, ou selon le domaine d'application [5].

III.3.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

* Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [6].

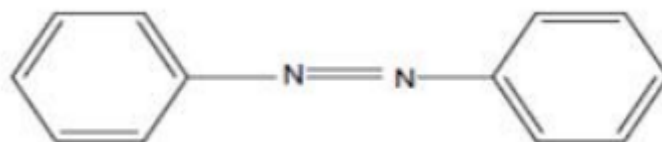


Figure III.1: Structure du colorant azoïque

*** Les Colorants anthraquinoniques :**

Ces colorants sont du point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'antracène montre que le chromophore est un noyauquinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. [6].

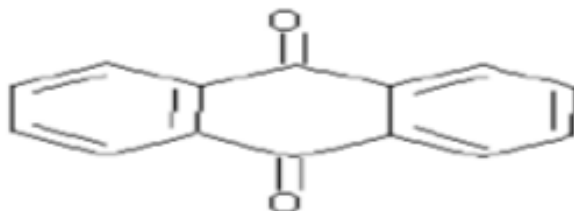


Figure III.2: Structure du colorants anthraquinoniques

*** Les Colorants indigoïdes :**

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. [6].

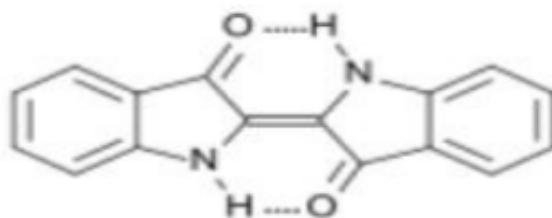


Figure III.3: Structure du colorants indigoïdes

*** Les Colorants xanthènes :**

Le composé le plus connu est la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie[6].

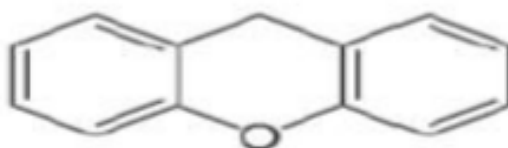


Figure III.4: Structure du colorants xanthènes

*** Les colorants Phtalocyanines :**

Ces colorants ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [6].

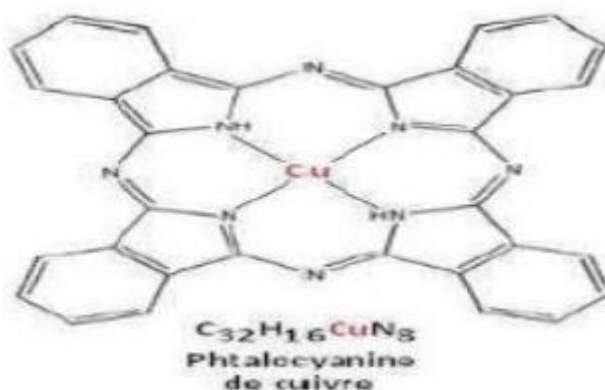


Figure IV.5: Structure du colorants Phtalocyanines

*** Les Colorants nitrés et nitrosés :**

Ces colorants forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [6].

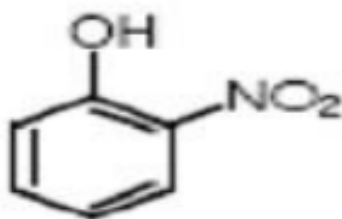


Figure III.6: Structure du colorants nitrés et nitrosés

III.4. Classification selon le domaine d'application

La classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, mais le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Dans ce cas en se basant sur le groupe aux chromes.

a. Les colorants à mordant :

Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes, qui sont solubles et qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixé sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr) [5].

b. Les colorants acides ou anioniques :

Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonâtes permettant leur solubilisation dans l'eau [5].

c. Les colorants basiques ou cationiques :

Qui sont caractérisés par une grande vivacité des teintes. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et, de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. On note qu'avec les fibres synthétiques, par exemple les fibres acryliques, ils donnent des coloris très solides [3].

d. Les colorants métallifères :

Les colorants métallifères sont des complexes forts contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé :

- A une molécule de colorant (complexe métallifère 1/1) tel que le bleu acide 158.
- Ou à deux molécules de colorant (complexe métallifère 1/2) tel que le noir acide 60. Les colorants métallifères sont généralement des colorants azoïques mais aussi des phtalocyanines. Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides [5].

e. Les colorants directs :

Qui sont solubles dans l'eau et qui présentent une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Cette affinité est due à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi le rouge Congo est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, Ils permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile. Ils présentent néanmoins une faible solidité au mouillé [3].

f. Les colorants au soufre :

Ces colorants, insolubles dans l'eau, sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est ré-oxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre [5].

g .Les colorants de cuve et leurs leuco-dérivés :

L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant les caractéristiques communes d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. Les colorants de cuve ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont de constitution bien définie [5].

h. Les colorants réactifs :

Les colorants réactifs contiennent un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. La plupart (~80%) des colorants réactifs sont azoïques ou métallifères mais aussi anthraquinoniques et phtalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu [5].

I. Les colorants azoïques insolubles :

Ils sont générés à partir des réactions de diazotation-copulation. Ils permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes [5].

j. Les colorants dispersés :

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs) [5].

K .Les pigments :

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais

également en teinture. Ils sont d'origines très diverses: des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc) ou des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. La plupart des pigments sont des colorants azoïques (jaune, orange, et rouge) ou dérivés de phtalocyanines (bleu et vert) [5].

III.5. Colorant étudié : Vert malachite - Malachite green

III.5.1. Définition

Le vert de malachite (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Celui-ci est commercialisé dans un flacon en verre de 25g sous forme solide avec une masse molaire de 927,02 g/mol. [7]

III.5.2. Utilisation

Vert malachite est un composé organique qui est utilisé en tant que matière colorante pour des matériaux tels que la soie, le cuir, la laine, le jute, le coton et le papier, il est également utilisé comme colorant alimentaire, additif, désinfectant médical et anthelminthique et controversée en tant qu'agent antimicrobien dans l'aquaculture en raison des risques qu'il présente pour les consommateurs de poisson traité. [8]

III.5.3. Toxicité

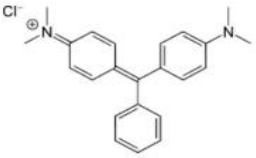



Le vert malachite est maintenant devenu un composé très controversé en raison des risques qu'il présente pour les consommateurs de poisson traité, y compris ses effets sur le système immunitaire et le système reproducteur et ses génotoxiques et propriétés cancérigènes. Bien que l'utilisation de ce colorant ait été interdite dans plusieurs pays et n'est pas approuvée par US Food and Drug Administration, il est encore utilisé dans certains pays en raison de son faible coût, de sa disponibilité immédiate et de son efficacité.

Beaucoup de recherches sont consacrées à ses effets biologiques qu'il exerce sur différents animaux et sur l'humanité. [8]

III.5.4. Structure et propriétés

Vert malachite est classé dans l'industrie des colorants comme colorant triphénylméthane et utilisé également dans l'industrie des pigments. Le tableau suivant résume quelques propriétés physicochimiques du colorant vert malachite [9].

Tableau III.1: Tableau d'identification du colorant vert malachite.

Vert malachite	
Identification	
Structure	 
Appellation chimique	4 - {[4- (diméthylamino) phényl] (phényl) méthylidène} - N, N chlorure -dimethylcyclohexa-2,5-dièn-1-iminium
Autres noms	vert Aniline; vert de base 4; B vert diamant; B vert Victoria
Apparence	Cristaux vert foncé, inodore
Couleur	Bleu-vert
Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂
Masse Molaire (g /mol)	327,02
Solubilité	110 g/l H ₂ O (24 °C forme oxalate)
Point de fusion	112,00°C
Dangers	
Principaux dangers	Modérément toxique, très irritant
Classification selon UE	<ul style="list-style-type: none"> • Toxicité aiguë - orale • danger pour la santé  

III.6. Méthodes de traitement des colorants

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. La réduction voire l'élimination de ces colorants est nécessaire étant donné la toxicité avérée de certains d'entre eux. Des méthodes de traitements existantes et opérationnelles à l'échelle de laboratoire et industriel incluent des procédés physicochimiques (adsorption, membranaire, de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation) chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par : oxygène, ozone,...) et

biologiques (traitement aérobie et anaérobie), ainsi que les procédés d'oxydation avancés. Dans les paragraphes suivants, seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants. [10]

III.7. Oxydation avancé:

III.7.1. Les procédés classiques d'oxydation chimique :

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont :[11]

- Chlore Cl_2
- Oxygène O_2
- Peroxyde d'Hydrogène H_2O_2
- Ozone O_3

III.7.2. Procédés d'oxydation avancés (POA)

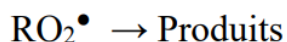
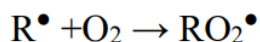
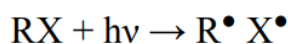
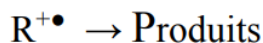
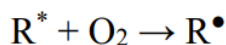
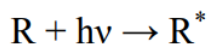
Il fallait développer différentes méthodes de traitements des eaux ; c'est ainsi qu'apparurent les procédés d'oxydation avancée (les POA). Ils existent depuis des décennies et ont été défini par Glaze en 1987 comme étant des procédés de traitement d'eau fonctionnant à température ambiante pour former des oxydants puissants, tels que les radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$). Jusqu'à maintenant cette technique ne cesse de nous prouver sa forte efficacité car, elle est un moyen de traitement non-couteux qui peut éliminer des polluants dont le traitement est assez difficile tel que les polluants récalcitrants ou réfractaires. Ce processus a été développé dans le domaine d'application des effluents gazeux et aqueux. Ce type de procédé est une alternative très intéressante qui consiste à faire appel à des radicaux libres tels que les $\text{O}_2\cdot$ les $\text{HO}_2\cdot$ et plus particulièrement les radicaux hydroxyles qui sont des radicaux très puissants, très efficaces dans la dépollution de l'eau vu les nombreuses avantages qu'ils représentent, ils sont non-sélectifs, les $\text{HO}\cdot$ ont un potentiel d'oxydation très élevé, ils n'introduisent pas de pollution secondaires, ne sont pas toxiques, simples à manipuler, ils ne sont pas corrosifs pour les équipements et sont rentables. Les $\text{OH}\cdot$ sont très actifs et agissent rapidement sur les polluants [12]. Les procédés d'oxydation avancée sont classés en cinq catégories.

III.7.3. Les différentes catégories des procédés d'oxydation avancée :

III.7.3.1. Photolyse directe :

Elle consiste en l'irradiation de la solution à traiter par rayonnement UV de longueur d'onde voisin de 254 nm pour que l'énergie des photons soit absorbée par le milieu. Les réactions photochimiques sont initiées par absorption de la lumière sur la matière organique à

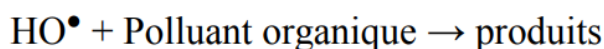
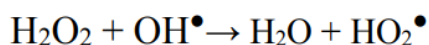
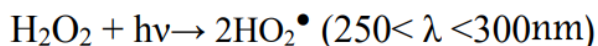
dégrader (R). Les principales réactions mises en jeu dans le système sont présentées comme suit :



Dans la plupart des cas, la minéralisation reste partielle, et dans certains cas, des intermédiaires plus toxiques que le polluant de départ se forment. La faible efficacité et le coût de fonctionnement de la photolyse directe ont conduit au développement d'autres procédés photochimiques plus efficaces [13].

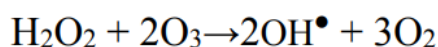
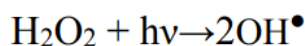
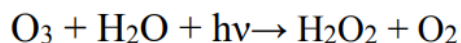
III.7.3.2. Photolyse de H₂O₂ (UV/ H₂O₂) :

La photo décomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation UV \geq 300 nm. La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et son application moins complexe d'autant plus qu'elle n'est pas limitée par l'absorption du H₂O₂ comme dans le cas de l'ozone. Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions du milieu telles que la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux (H₂O₂ lui même en forte concentration) [14].



III.7.3.3. Photolyse de l'ozone :

Le procédé O₃/UV est un procédé d'oxydation avancée utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires. Le coefficient d'absorption molaire ϵ à 254nm est de l'ordre de 3600 M⁻¹cm⁻¹. Le procédé d'oxydation par O₃/UV est plus complexe, parce que les radicaux HO. Sont produits à travers différents chemins réactionnels :



Le coefficient d'absorption molaire ϵ d' O_3 est $3600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ est largement supérieur à celui de H_2O_2 ($18,6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) à 254 nm . Donc, la photolyse de l'ozone ne Chapitre III Généralité sur les colorants 45 possède pas les mêmes limitations qu'offre la photolyse de peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure [14].

III.7.3.4. Photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse hétérogène est un exemple de catalyse hétérogène, induite par l'irradiation de matériaux semi conducteurs (WO_3 , TiO_2 , ZnO , etc.), avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à minéralisation complète, de nombreux composés organiques, azotés, chlorés, en contact avec le catalyseur [15].

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite (E_c-E_v), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence (E_v) à la bande de conduction (E_c). Des lacunes électroniques, communément appelées trous (ou « holes », h^+) sont ainsi générées dans la bande de valence et un système oxydoréduction est créé. Si leur durée de vie le

permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Pourvu que les espèces chimiques qui en résultent réagissent avant que les transferts électroniques inverses n'aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées [16].

Conclusion

Les colorants sont des substances chimiques utilisées pour impartir des couleurs à divers matériaux et objets. Leur utilisation s'étend des textiles et des aliments aux applications industrielles, y compris dans les catalyseurs supportés. Comprendre les propriétés des colorants et leur interaction avec les matériaux supportés est crucial pour optimiser leur performance dans des réactions catalytiques.

PARTIE PRATIQUE

CHAPITRE IV

Partie expérimentale

Introduction

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de catalyseurs, des compositions de phases variables, des systèmes présentant des interactions métal-support plus ou moins importantes. Ceci aura une forte incidence sur l'activité et la stabilité catalytique.

Dans la première partie, nous connaissons également les matériaux et les méthodes d'utilisation que nous avons suivies dans notre travail et la méthode de synthèse de catalyseur supporté à été synthétisés par imprégnation que nous avons mise au point en laboratoire.

Dans la deuxième partie nous avons étudié la caractérisation de catalyseur et nous avons testé la dégradation de deux colorants vert de malachite en utilisant le système H₂O₂/catalyseur.

PARTIE 1

Matériels et Méthodes

IV.1. Matériels

Verreries (différentes types) fiole jaugée (1L), 3 fioles jaugées (200 ml), 3 Bêcher (500ml), Balance analytique, Agitateurs, Etuve, Four, PH mètre, Centrifugeuse, Thermomètre, Pipette graduée, Spectrophotométrie Ultra-violet/Visible, Zeolite, Catalyseur (Cu/Zeolite), colorant (vert de malachite), L'eau oxygéné H₂O₂, L'eau distille.

IV.1.1. Equipements



Figure IV.1 : Four

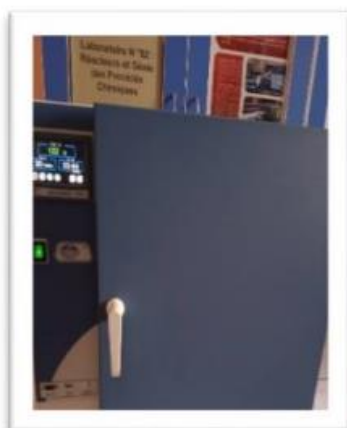


Figure IV.2 : Etuve



Figure IV.3 : Balance



Figure IV.4 : pH mètre

IV.1.2.Appareillages :

* Centrifugeuse :

Nous utilisons ce dispositif pour le processus de séparation de la solution liquide composée de "vert de malachite, eau" et " Catalyseur (Cu/Zeolite)"



Figure IV.5 : Centrifugeuse.

* Agitateur magnétique chauffant :

Ce dispositif permet de mélanger ou de mélanger particulièrement rapidement à une température particulière que nous contrôlons.



Figure IV.6 : Agitateur magnétique chauffant.

*** Spectrophotométrie Ultra-violet/Visible :**

L'analyse par cet instrument s'appuie sur le fait que toute solution colorée traversée par un faisceau de lumière laisse passer une fraction de lumière incidente, la quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration du composé coloré recherché.



Figure IV.7: Spectrophotomètre UV visible.

IV.1.3. Produits utilisés:

Tableau IV.1: Code, structure et pureté des produits utilisés

Nom selon UPAC	Structure Chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g/l)	Fournisseur
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	30	34.02	Biochem chemapharma
Hydroxyde de sodium	NaOH	99	40	Pro labo

IV.1.4. La phase active:

Il préparé par imprégnation avec un excès de solution du précurseur de métal ; la solution aqueuse sont préparées en utilisant de l'eau distillée comme solvant.

Produit	Formule brute	Masse molaire (g/mole)	Pureté (%)
Nitrate de Cuivre	Cu(NO₃)₂	187.56	99%

Tableau IV. 2: Les propriétés physico-chimiques de la phase Active.



Figure IV.8 : Nitrate de Cuivre.

IV.2. Méthodes :

IV.2.1. Synthèse et Caractérisation des catalyseurs supportés :

Nous avons choisi Zéolite prélevée l'échantillon a subi plusieurs traitements afin d'être utilisée comme support catalytique.

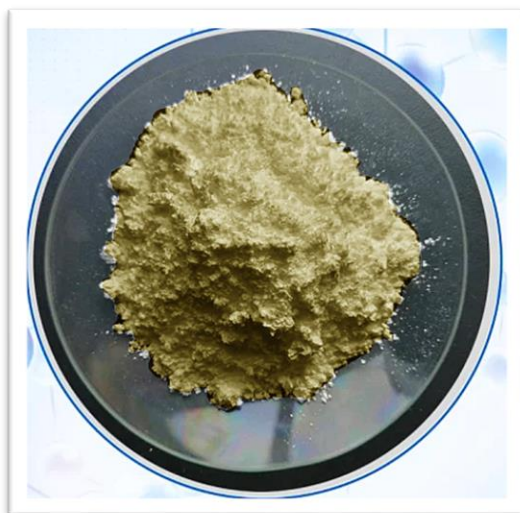


Figure IV.9 : Zéolite sous forme poudre.

La méthode d'imprégnation que nous avons utilisée est celle citée dans la littérature. Le catalyseur ainsi préparé est séché à 100°C à l'étuve pendant une nuit. Le précurseur qui a été utilisé est : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$. Pour préparer le catalyseur monométallique.

IV.2.1.1 Préparation du support :

IV.2.1.1.1 Purification de zéolite naturelle :

La purification des zéolites naturelles est une étape cruciale pour leur utilisation en tant que supports catalytiques. Les zéolites naturelles contiennent souvent des impuretés telles que des minéraux argileux, des oxydes métalliques et d'autres phases minérales qui peuvent affecter négativement leurs propriétés catalytiques. La purification vise à éliminer ces impuretés pour améliorer les propriétés structurales et de surface des zéolites.

Le premier point consiste à effectuer les opérations unitaires suivantes :

- Broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

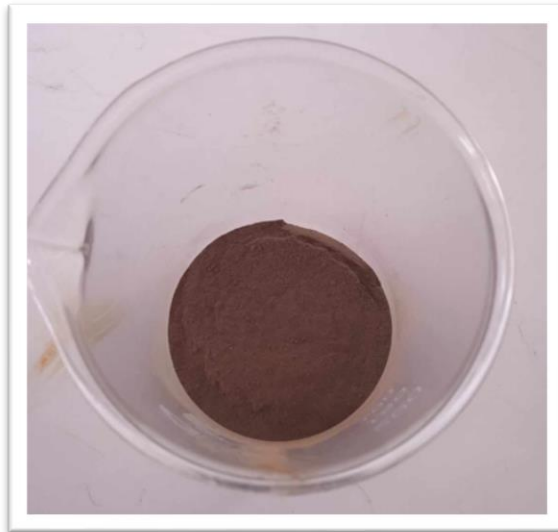


Figure IV.10: Zeolite broyée.

- Tamisage de la poudre Zeolite.



Figure IV.11: Tamisage de Zeolite.

- Lavages successifs avec l'eau distillée.



Figure IV.12: Zeolite lavée

- Filtration.
- Agitation avec l'eau distillée pendant nuit.



Figure IV.13: Agitation de Zeolite.

- Séchée dans l'étuve à 100°C



Figure IV.14: Zeolite séchée.

- Broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène.

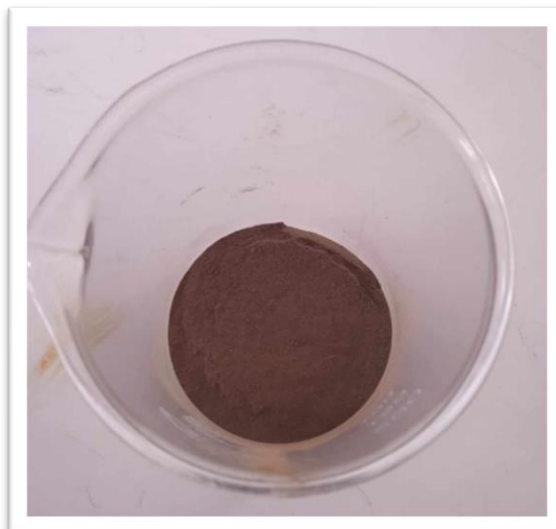


Figure IV.15: Zeolite broyée.

Donc la préparation du support est à partir les étapes suivantes :

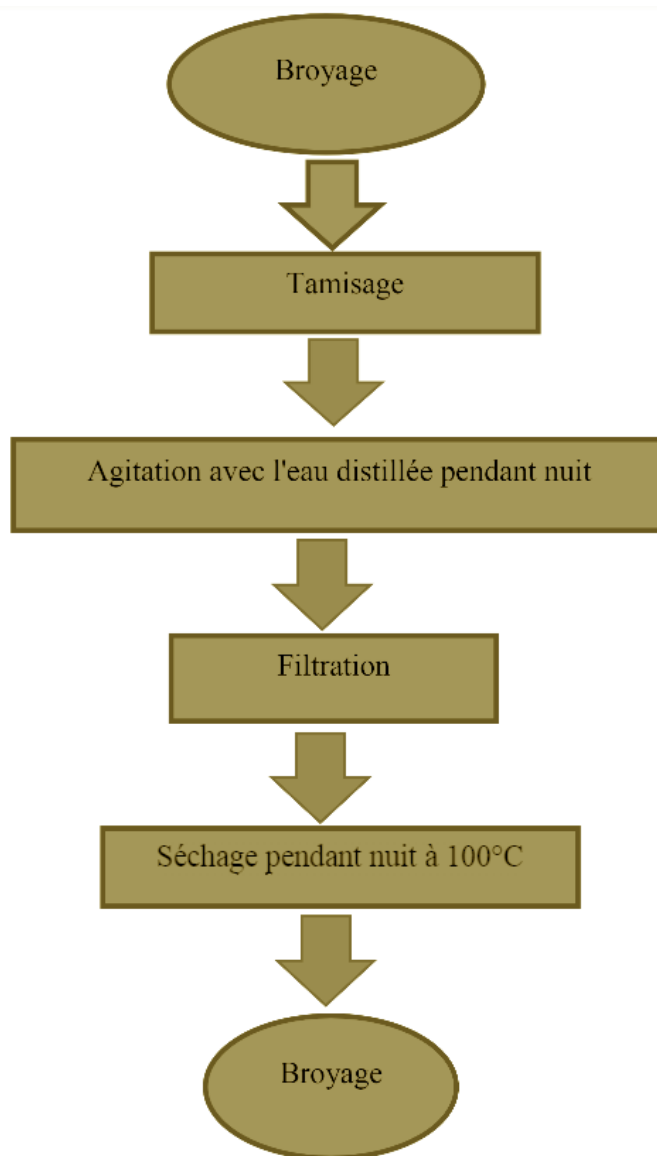


Figure IV.16 : Etapes de préparation du support.

IV.2.2. Synthèse decatalyseur Cu/Zeolite:

Le catalyseur été préparé par imprégnation. Une masse connue de support est mis en suspension dans l'eau distillée. La quantité de sel précurseur $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. (5% en poids d'ions Cuivre dans le catalyseur) a été mouillé contenant 150ml d'eauidistillée. Ensuite, de Zeolite a été mouillé avec une petite quantité de l'eau distillé et après cette étape on ajoute la solution aqueuse au support (Zeolite), agitée constamment du bécher a été maintenu à 250 tr/min pendant 30 m. Après imprégnation, l'échantillon a été filtré et laves et alla fin séchée 100°C pendant une nuit, puis calcination à 450°C pendant 4h.

IV.2.2.1. Préparation du catalyseur Cu/Zeolite:

La préparation du catalyseur supporté nécessite trois étapes : l'imprégnation, le séchage et la calcination.

a) Imprégnation :

Cette étape consiste à mettre en contact la solution des sels précurseurs de la phase active, avec le support pour permettre au métal de s'introduire dans les pores de celui-ci. Afin d'avoir une répartition homogène de la phase active, la solution des sels précurseurs a été imprégnée en goutte à goutte.

b) Le séchage :

Il permet d'éliminer le solvant, le plus souvent l'eau, des pores du support, nous avons séché nos solides dans une étuve à 100°C pendant a nuit.

c) La calcination :

La calcination correspond à un traitement thermique effectué après le séchage. Elle consiste à transformer le précurseur métallique déposé en oxyde et éliminer les nitrates comme elle permet l'ajustement de la granulométrie de la phase active. Nous avons calciné le catalyseur (5% Cu/Zeolite) à températures 450°C pendant 4h.

Les étapes de la préparation sont schématisées ci-dessous :

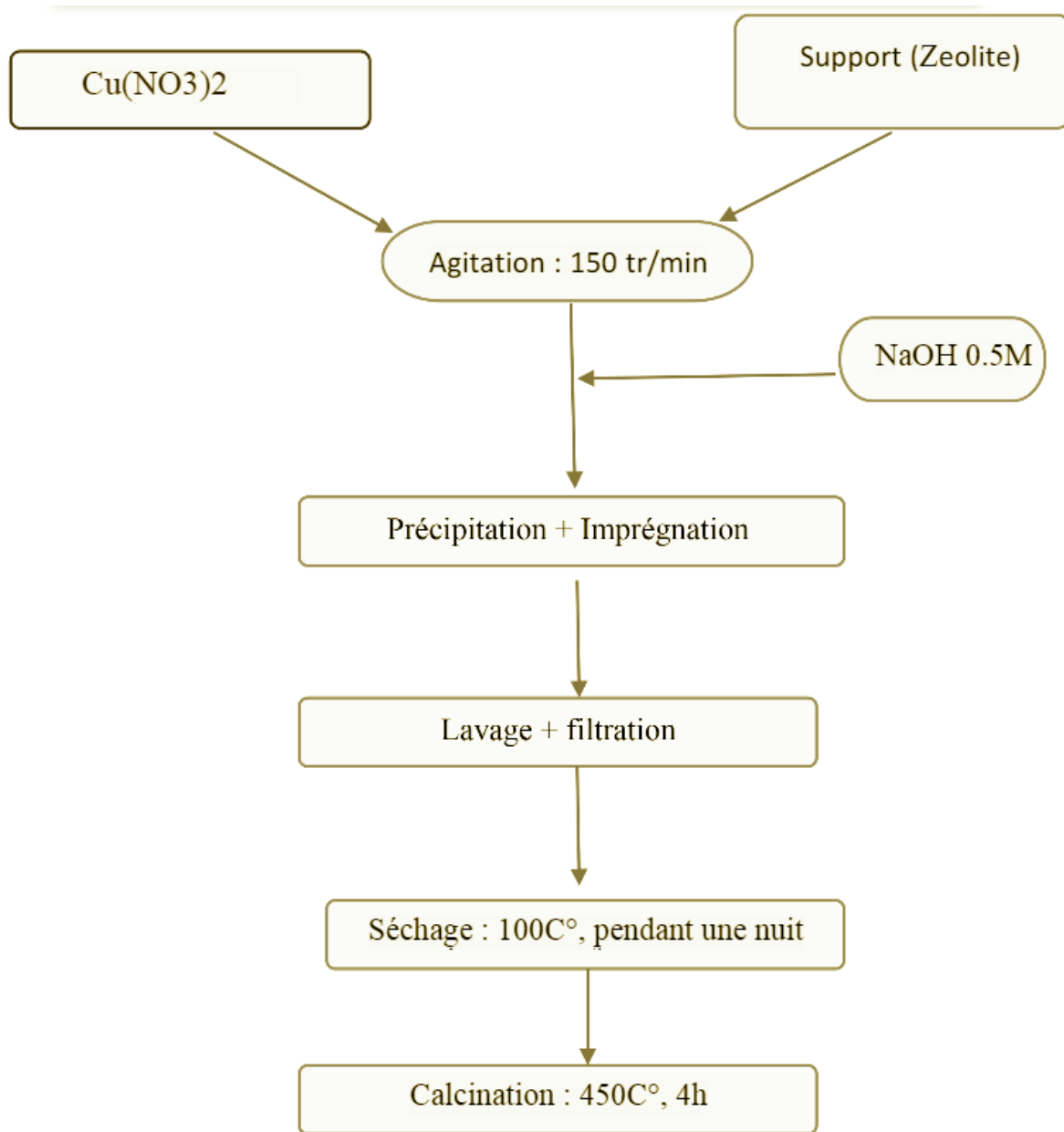


Figure IV.17: Etape de préparation du catalyseur(5%Cu /Zeolite).

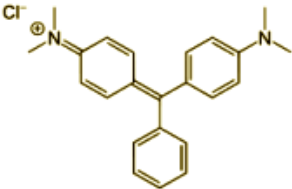

IV.2.3. Colorant étudié :

Dans ce travail, nous intéressons à un pigments cationiques de vert Malachite.



Figure IV.18 : Vert Malachite

Tableau IV.3 : Propriétés chimiques et physiques de Vert Malachite

Vert malachite	
Identification	
Structure	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div>
Appellation chimique	4 - {[4- (diméthylamino) phényl] (phényl) méthylidène} - N, N chlorure -dimethylcyclohexa-2,5-dién-1-iminium
Autres noms	vert Aniline; vert de base 4; B vert diamant; B vert Victoria
Apparence	Cristaux vert foncé, inodore
Couleur	Bleu-vert
Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂
Masse Molaire (g /mol)	927,02
Solubilité	110 g/l H ₂ O (24 °C forme oxalate)
Point de fusion	112,00°C
Dangers	
Principaux dangers	Modérément toxique, très irritant

- **Mode opératoire :**

- **Préparation des solutions de colorant :**

Pour préparer la solution mère de vert malachite : concentration 50mg/l de vert malachite qu'on dissous dans fiole de 1000 ml d'eau distillée.

A partir de la solution mère une série des solutions filles ont été préparés : 2, 4, 6, 8, 10, 12 mg/l en appliquant la loi de dilution $C_1 V_1 = C_2 V_2$.

- C₁ = Concentration initiale (solution mère 50mg/l)
- C₂ = Concentration finale (concentration désirée en (mg/l))

- V1 = Volume initial (volume a determiner)
- V2 =Volume final (fixer a 200 ml)



Figure IV.19: Solution mère et solution filles de vert malachite

Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible. A partir des résultats d'analyse, on a établi une courbe d'étalonnage que relie l'absorbance à la concentration ($Abs=f(C)$).

IV.2.3.1. Détermination du temps d'équilibre :

- **Mode opératoire :**

L'échantillon a été préparé et distribué dans de cassette en verre de 250 mL, dans la quelle 200 mL de la solution de CV avec $C = 20$ mg ont été introduits.

solution de CV avec $C = 20$ mg/L et 0,1 g de catalyseur.

La réaction a été maintenue sous une agitation constante à 300 tr/min. Des échantillons ont été prélevés toutes les 10 minutes et analysés par spectroscopie UV-Vis. La réaction.

Pour déterminer le temps d'équilib.

Pour trouver le temps d'équilibre, nous calculons le rendement à partir de la relation suivante :

$$R\% = \frac{C_o - Ct}{C_o} * 100$$

Dans lequel :

C_0 : concentration initiale (20 mg/l)

C_t : correspond à l'instant t du colorant prélevé (mg/l).

IV.2.3.2. Effet de la concentration initiale en colorant CV.

➤ **Mode opératoire:**

Trois solutions aqueuses de CV avec des concentrations variables entre 20 et 30 et 40 mg/l ont été utilisées dans ce travail, ainsi qu'une concentration constante du catalyseur (0.1 g/200 mL) et de H₂O₂ (1 ml).

IV.2.3.3. Effet du dosage du catalyseur. Nous avons effectué quatre

➤ **Mode opératoire:**

Réactions en faisant varier la quantité du catalyseur Cu/Zéolite de 0.1, 0.3, 0.5g. tout en maintenant les autres paramètres de réaction constants (T ambiante, H₂O₂ 1ml, Concentration du CV.

IV.2.3.4. Effect du volume du H₂O₂

➤ **Mode opératoire:**

Réactions en faisant varier le volume du H₂O₂ 0.5, 1, 1.5 ml . tout en maintenant les autres paramètres de réaction constants.

IV.2.3.5. Effect du temperature

➤ **Mode opératoire:**

Réactions en faisant varier la temperature du 25, 35,45 C°. Tout en maintenant les autres paramètres de réaction constants.

Au cours des dernières décennies, de nombreuses techniques ont été développées pour être plus efficaces et respectueuses de l'environnement dans la conversion des colorants organiques en substances sécurisées (par exemple : dioxyde de carbone, H₂O, acides métalliques, etc.).

Dans ce chapitre, nous étudierons la dégradation du colorant vert de malachite (VM) en appliquant le procédé d'oxydation avancée par peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Nous examinerons l'effet de plusieurs paramètres de fonctionnement qui affectent ce procédé, notamment : le dosage du catalyseur, le volume de H₂O₂, la température et la concentration en vert de malachite.

IV.1. Analyse par spectrophotometre UV/Visible:

IV.1.1. Corbe d'étalonnage:

En solution aqueuse, le VM possède un pouvoir d'absorption dans le domaine visible ($\lambda_{max}=616$ nm). L'absorbance a été mesurée pour plusieurs solutions de VM à des concentrations connues (2; 4; 6; 8 ; 10 et 12mg/l). Les résultats obtenus, sont illustrés dans le tableau IV.4 et représentés dans la figure IV.20

Tableau IV 4: L'absorbance du VM pour différentes concentration.

C (mg/l)	0	2	6	8	10	12
Abs	0	0.047	0.62	0.938	1.25	1.582

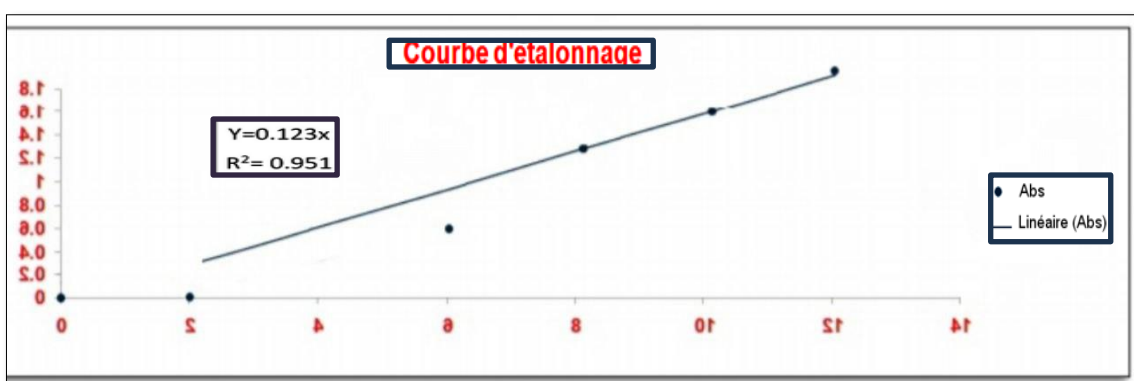


Figure IV.20: Coube d'étalonnage de VM

Analyse des résultats:

La courbe obtenue est une droite passant par tous les points, avec un coefficient de corrélation proche de 1. Cela indique que les solutions étalons préparées ont des concentrations exactes, ce qui se reflète également dans leurs absorbances correspondantes. Par conséquent, nous serons en mesure d'obtenir des résultats précis pour n'importe quelle concentration de vert de malachite (VM).

IV.2. Test catalytique

IV.2.1. Temps d'équilibre

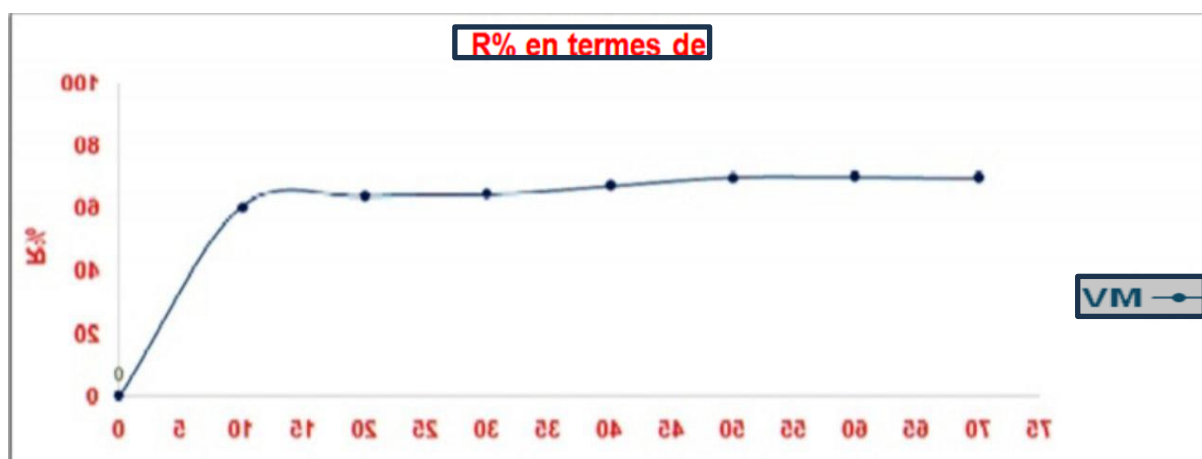


Figure IV.21: Représentation de R% du VM en fonction du temps avec une masse de catalyseur (0.1g)

Analyse des résultats:

Les résultats obtenus expérimentalement montrent la présence d'une phase cinétique. C'est une phase rapide qui se stabilise autour du même rendement. Il montre également que le temps d'équilibre déduit du colorant :

- Pour le vert malachite : le temps d'équilibre extrait de cette courbe est de 50 minutes, ce qui donne un rendement maximum de 69,6%.

IV.2.2. Effet de mass

Dans les réactions catalytiques, la concentration ou la masse du catalyseur joue un rôle primordial dans l'efficacité des procédés catalytiques. Pour étudier cet effet, nous prenons 200 ml de VM avec une concentration fixe de 20 mg/l, et nous changeons à chaque fois la masse du catalyseur ($m=0,1$ g, $m=0,3$ g et $m=0,5$ g).

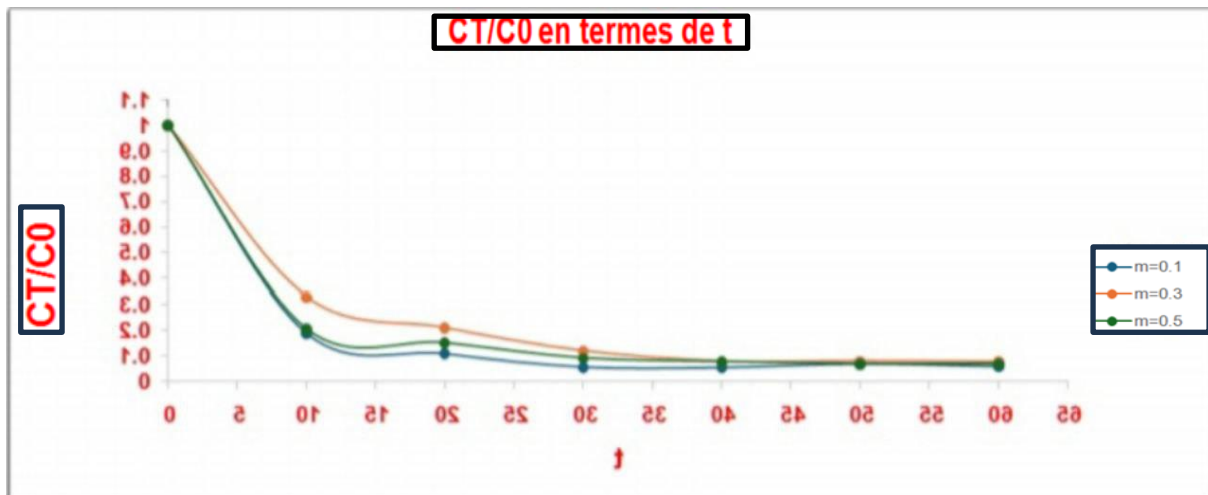


Figure IV.22: Effet de la masse de catalyseur(Cu/Zéolite) sur la dégradation de VM par L'oxydation avancé par (H₂O₂).

Analyse des résultats:

Les résultats expérimentaux présentés dans la Figure IV.... montrent que le catalyseur support (Cu/Zéolite) présente une meilleure activité catalytique à une masse de 0,5 g, avec un taux de dégradation de 93,45 % après 50 minutes de traitement. Une diminution du rendement est observée lorsque la quantité de catalyseur support Cu/Zéolite est réduite à 0,1 g et 0,3 g, avec des taux de décomposition respectifs de 92,45 % et 91,9 %.

Ces résultats indiquent que la vitesse de décomposition augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur. L'amélioration de l'efficacité de décoloration est attribuée à la disponibilité accrue de la surface ou des sites actifs du catalyseur.

IV.2.3. Effet de la concentration en VM

Dans tous les procédés de traitement de l'eau, l'effet de la concentration des polluants est d'une grande importance, il est donc intéressant d'étudier ce paramètre. Dans , le processus de décomposition est fortement affecté par la concentration du matériau de départ. Dans

cette expérience, nous utilisons 0,5 g de catalyseur Cu/Zéolite et faisons varier la concentration initiale de VM. Les concentrations testées sont : C = 20 mg/L, C = 30 mg/L et C = 40 mg/L.

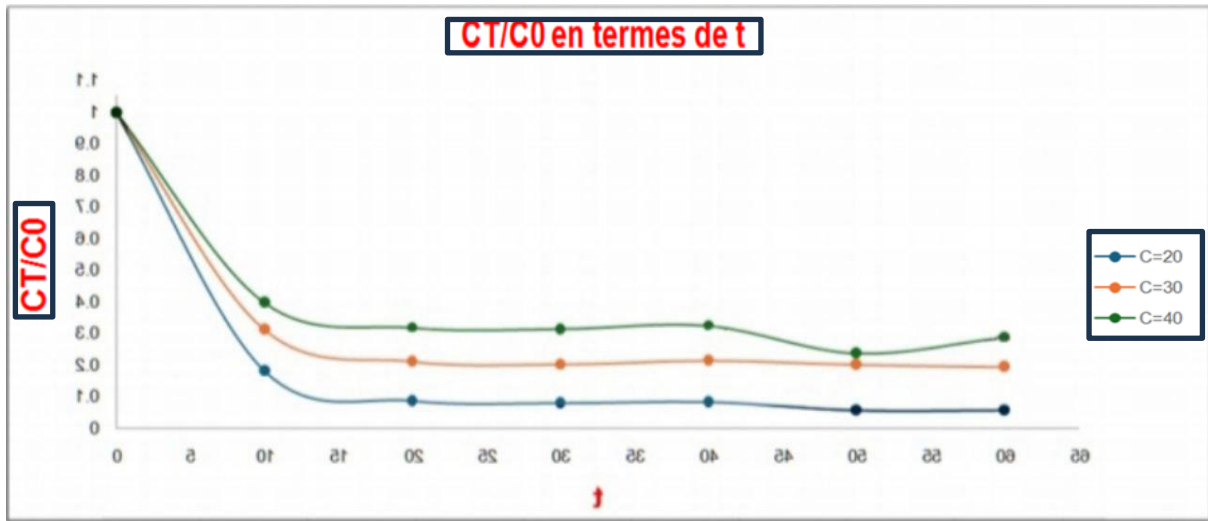


Figure IV.23: Effet de la concentration de [VM] sur la dégradation par peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à différentes concentrations de VM ; (A) : [VM] = 20 mg/L, (B) : [VM] = 30 mg/L et (C) : [VM] = 40 mg/L.

Tableau IV.5: Les rendements de dégradation du VM par peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en fonction du Concentration de VM.

[VM] (mg/l)	20	30	40
Le rendement	94.2	79.8	76.2

Analyse des résultats:

La figure IV.23 montre l'évolution de la baisse des concentrations de vert malachite au fil du temps. Les résultats obtenus, présentés dans le tableau IV.5, montrent que plus la concentration du colorant est élevée, plus le temps nécessaire à son élimination est long, c'est-à-dire plus le rendement est faible. On constate que la meilleure dégradation a été obtenue lorsque la concentration en colorant était de 20 mg/L, avec un rendement de 94,15 %. Lorsque la quantité de vert malachite est doublée (C = 40 mg/L), une forte diminution de l'efficacité de décoloration est observée, enregistrant environ 71,1 % seulement après 50 minutes.

L'augmentation de la quantité de molécules VM par unité de volume augmente logiquement la probabilité de collision entre les matières organiques et les espèces oxydantes, conduisant à une efficacité de décoloration accrue et donc à une dégradation du substrat inversement proportionnelle à la concentration initiale de ce dernier. Ce phénomène peut s'expliquer par la diminution de la décomposition à la surface du catalyseur due au recouvrement des sites actifs.

IV.2.4. L'effet de la température:

Dans tous les procédés de traitement de l'eau, l'effet de la température du milieu réactif des polluants est d'une grande importance, il est donc intéressant d'étudier ce paramètre. En effet, le processus de décomposition est affecté par la température. Dans cette expérience, on modifie la température du milieu réactionnel entre 35° et 45°.

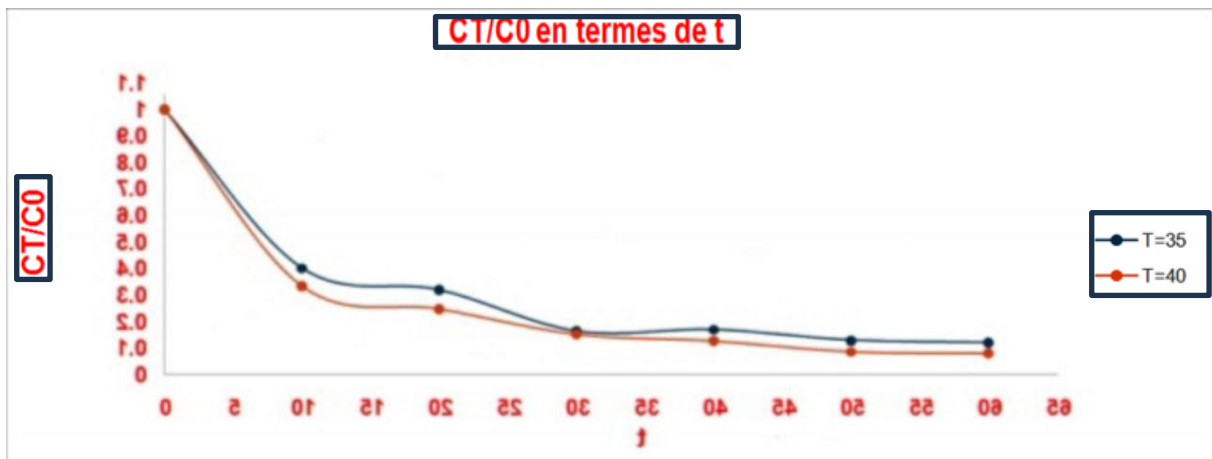


Figure IV.24: Effet de la température sur la décomposition par H₂O₂ à 35° 45°C.

Analyse des résultats:

La température de réaction joue un rôle critique dans le processus d'oxydation catalytique, influençant à la fois la vitesse de dégradation du colorant et l'activité du catalyseur. L'effet des températures de 35°C et 45°C sur la transformation du colorant vert malachite a été étudié, comme illustré dans la figure ci-dessous. Il est bien établi que l'augmentation de la température accélère la réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le catalyseur, augmentant ainsi la production de radicaux -OH pendant le processus d'oxydation catalytique.

L'augmentation de la température de 35°C à 45°C a entraîné une amélioration de l'efficacité de conversion du colorant vert malachite. Ce phénomène s'explique par le fait qu'à

une température plus élevée, la décomposition thermique du H₂O₂ en O₂ s'améliore davantage. Ainsi, la température optimale, adaptée au catalyseur préparé, a été déterminée à 45 °C pour ce colorant spécifique.

IV.2.5: Effet de le volume (H₂O₂)

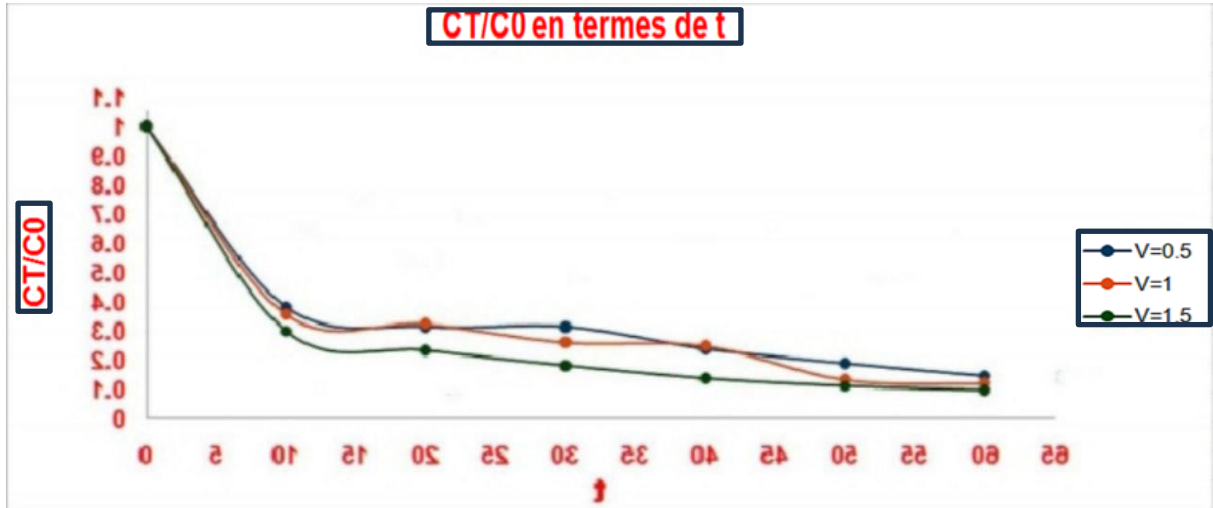


Figure IV.25: L'effet du volume de H₂O₂ sur le dégradation de colorant VM

Analyse des résultats:

Un facteur critique influençant l'oxydation catalytique est le peroxyde d'hydrogène. Dans cette étude, différentes quantités de H₂O₂ ont été testées pour la dégradation du colorant vert malachite à partir de solutions aqueuses, utilisant un catalyseur Cu/Zéolite. Comme le montre la Figure ... (a et b), il a été clairement démontré qu'une augmentation de la dose de H₂O₂ jusqu'à 1,5 ml entraîne une augmentation de la dégradation du colorant. Cette amélioration peut s'expliquer par la production accrue de radicaux hydroxyles -OH dans le milieu réactionnel. Ces radicaux -OH réagissent avec le vert malachite, le transformant en produits intermédiaires plus facilement dégradables.

IV.3. La cinétique

Les vitesses d'oxydation et l'efficacité dépendent fortement d'un certain nombre de paramètres. Les différentes étapes complexes impliquées dans le processus de dégradation rendent difficile la détermination de la façon dont les différentes variables affectent le taux de dégradation photocatalytique. Cependant, indépendamment des étapes complexes et des

formations de produits intermédiaires, le processus entier peut être globalement représenté en utilisant des expressions cinétiques simples.

La cinétique de Langmuir-Hinshelwood (LH) est l'expression cinétique la plus couramment utilisée pour expliquer la cinétique des processus catalytiques hétérogènes. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LHM) inclut l'effet de sorption dans son modèle cinétique. L'idée principale du LHM est que tous les réactifs sont adsorbés sur les sites actifs de la surface du catalyseur avant que la réaction ne commence.

Un modèle cinétique de pseudo-premier ordre est utilisé pour décrire le processus de décoloration et il est donné ci-dessous:

$$-\frac{dC_{Ay}}{dt} = K_1 C_{DY} C_{HO\bullet}$$

Où C_{dye} et $C_{HO\bullet}$ représentent les concentrations du substrat et du radical hydroxyle. De plus, nous considérons que le radical hydroxyle est constant car il atteint rapidement l'état d'équilibre (processus d'état stationnaire). Par conséquent, le taux d'expression de l'équation ci-dessus peut être réduit à un modèle cinétique simple.

Dans ce cas, la disparition du colorant peut être décrite par une cinétique de pseudo-premier ordre :

$$-\frac{dC}{dt} = K_{APP} \cdot C$$

L'intégration de cette expression donne le résultat suivant:

$$\ln \frac{C_0}{C} = k \cdot t$$

Résultat suivant:

Où C_0 est la concentration initiale du substrat, C la concentration à l'instant t , et k_{app} la constante cinétique apparente. Par conséquent, les valeurs de k_{app} (constantes de vitesse apparentes) du processus CuO/UV sont déduites des pentes du graphe : $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (Figure IV.26). Dans ces conditions, la valeur de R^2 obtenue montre que l'élimination de la couleur du VM par le procédé CuO/UV suit particulièrement le modèle cinétique de pseudo

premier ordre. Les valeurs de R^2 et la constante de vitesse apparente (min^{-1}) sont résumées dans le tableau IV.6

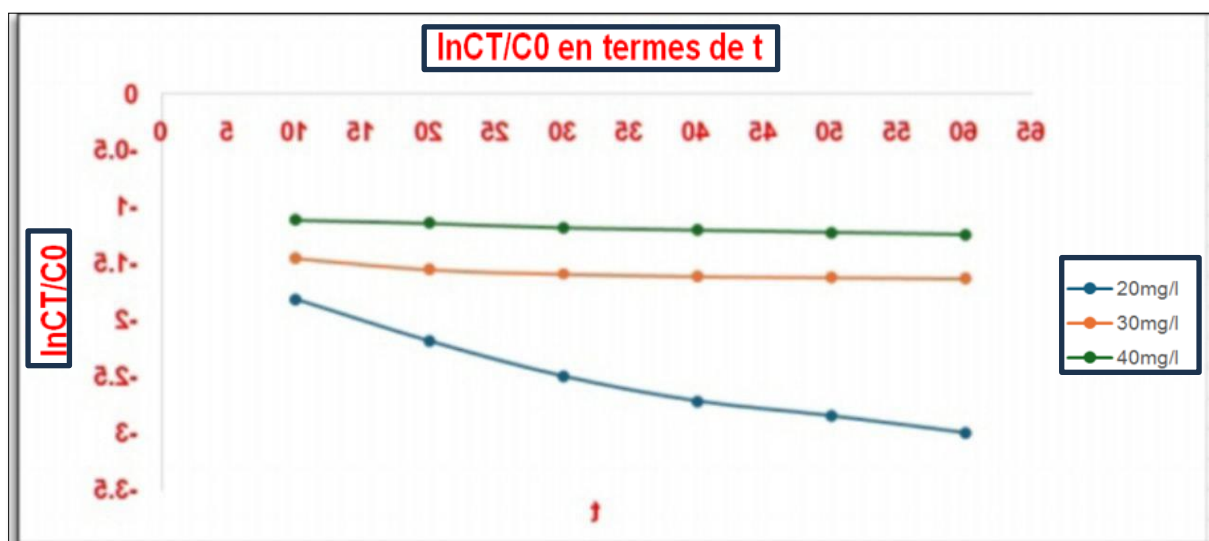


Figure IV.26: Cinétique de dégradation des VM par oxydation catalytique, effet de la concentration en VM

Tableau IV.6: Valeurs des constantes de vitesse en fonction de concentration VM

facteur	Kapp	R^2
[VM]= 40 mg/l	3.84	0.93856
[VM]= 30 mg/l	2.62	0.90102
[VM]= 20 mg/l	4.56	0.95233

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons synthétisé des catalyseurs supportés par une zéolithe contenant 5% de COVER. Ensuite, nous avons évalué leur pouvoir catalytique dans la réaction d'oxydation avancée avec le peroxyde d'hydrogène. Les résultats ont montré que :

- **Le vert malachite est supprimé.**

La masse idéale du catalyseur est de 0,5 g, le volume optimal de H₂O₂ est de 1,5 ml et la température idéale est de 45°C.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Cette étude décrit un catalyseur composite (5% cuivre/zéolithe) utilisant la technologie UV. L'oxydation du colorant VM avec du peroxyde d'hydrogène sur ce catalyseur supporté a montré une efficacité d'élimination remarquable. La réaction catalytique joue un rôle crucial dans la décoloration des colorants, car les espèces de cuivre disponibles à la surface du catalyseur ou dans sa couche intermédiaire réagissent avec H_2O_2 pour générer les radicaux OH° hautement réactifs nécessaires à la décoloration. Un changement de couleur maximum de 94,2 % a été obtenu pour le VM en 50 min avec 5 % de Cu sur zéolite naturelle, une concentration de H_2O_2 de 20 mg/L et un **volume** de H_2O_2 de 1,5 mL. L'utilisation de zéolite naturelle comme support présente un grand intérêt en raison de son abondance, de son faible coût et de sa grande efficacité de décoloration.

Références

Bibliographiques

Références Bibliographiques:

Introduction Générale

[1] Mohamed Ben Omar, Fatima Zahra Abderrahmane, "Préparation et caractérisation de catalyseurs Ni/Kaolin, pour la dégradation de colorants organiques", Université d'Alger, 2020.

Chapitre I

[1] Smail, H. Hamoudi, N. C. Handel, I. "Elaboration des couches mince à base de Nickel," mémoire de master en raffinage et pétrochimie, UNIVERSITE DE ÉLARBI BEN M'HIDI, OUM EL BOUAGHI, 2015.

[2] Hagen, J. "Industrial Catalysis," Practical Approach, 2015.

[3] https://www.scribd.com/document/413313171/cinetique_chapitre3. Consulté le 18/05/2022.

[4] <https://www.enscrennes.fr/recherche/thematiquecatalyse/#:~:text=Un%20catalyseur%20est%20une%20esp%C3%A8ce,d'interm%C3%A9diaires%20%C3%A0%20valeurs%20ajout%C3%A9es>. Consulté le 15/05/2022

[5] J. Angenault - La Chimie - dictionnaire encyclopédique - Dunod 1995.

[6] G. A. Somarjai et M.-P. Delplanck – Chimie des surfaces et catalyse, Edi-science International, 1995.

[7] H. J.-M. DOU, J.-E. Germain, «CATALYSE», Encyclopædia Universalis

[8] A. Baumgartner, K. Sattler, J. Thun, and J. Breu, Microporous Materials Communication, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 1640-1644

[9] Z. Wang, E. Wang, L. Gao, L. Xu, J. Solid State Chem., 178 (2005) 736.

[10] A. Banerjee, S. Das, S. Mirsa, S. Mukhopadhyay, Ceramics International, 35 (2009) 381-390.

[11] C. H. Bartholomew, R B. Pannell, J. L. Butler, D. G. Mustard, Ind. Eng. Chem. Progress. Dev., 20 (1981) 296-300.

[12] Catalyse hétérogène: Principes et applications" par Michel Boudart et Alain Delmon (2010)

Références Bibliographiques

- [13] <https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2002-mai-253-254-Lamberp.4>. Consulté le 18/05/2022.
- [14] Henini, G. “Phénomènes de surface et catalyse hétérogène,” polycopie de cours en génie des procédés, UNIVERSITE DE HASSIBA BENBOUALI, CHLEF, 2018.
- [15] Laoufi, I. “Structure, morphologie et activité catalytique des nanoparticules d'or supportées sur TiO₂ (110) : une étude in operando par GIXD et GISAXS au cours de l'oxydation du CO,” thèse de doctorat en physique / nanophysique, UNIVERSITE DE GRENOBLE, 2011.
- [16] Mokhtari, S. “Calcul d'un réacteur catalytique isotherme d'oxydation du SO₂ en SO₃ pour la production du H₂SO₄,” mémoire de master en génie chimique, UNIVERSITE DE MOHAMED KHIDER, BISKRA, 2015.
- [17] Chettibi, S. “Elaboration et corrélation entre propriétés physiques et activité catalytique des nanoagregats radiolytiques à base de Nickel supporté sur oxyde,” thèse de doctorat en physique, UNIVERSITE DE MENTOURI, CONSTANTINE, 2006.
- [18] Hamidatou, T. Khennour, S. “Etude d'un système de pile à combustible alimenté par hydrogène solaire photovoltaïque,” mémoire de master en génie électrique, UNIVERSITE DE KASDI MERBAH, OUARGLA, 2018.
- [19] Ouafak, N. “Adsorption du nickel sur les oxydes métalliques,” mémoire de magister en science des matériaux, UNIVERSITE DE MENTOURI, CONSTANTINE, 2007.
- [20] Bouhank, A. “Etude théorique en régime transitoire et isotherme des performances d'une particule catalytique bifonctionnelle avec résistance externe au transfert,” mémoire de magister en génie chimique, UNIVERSITE DE FERHAT ABBAS, SETIF, 2009.
- [21] Bennaceur, M, Caractérisation et optimisation des catalyseurs à base de nickel pour l'hydrogénation des huiles végétales, Université de Tlemcen, 2019.
- [22] Ziane, S, Étude des performances catalytiques des zéolithes dans la conversion du méthanol en hydrocarbures légers, Université de Blida 1, 2020
- [23] Kebir, R, Modélisation et simulation des réacteurs catalytiques pour la production de biodiesel, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2021

Références Bibliographiques

- [24] Bourenane, M, Synthèse et caractérisation des catalyseurs à base de cobalt pour la Fischer-Tropsch, Université de Constantine 1, 2017.
- [25] Benattou, Z, Effet de la structure des zéolithes sur la catalyse des réactions de craquage des hydrocarbures, Université de Constantine 1, 2020.
- [26] Khediri, A, Modélisation et simulation des mécanismes de catalyse enzymatique dans les systèmes biologiques, Université de Batna 2, 2021.
- [27] Djellab, H, Investigation sur les mécanismes d'action des catalyseurs à base de platine dans les réactions d'oxydation, Université de Tlemcen, 2019.
- [28] Hadj-Ali, N., Effet des supports catalytiques sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs hétérogènes dans les réactions de polymérisation, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2018.
- [29] Saadi, Leila, Analyse des mécanismes de catalyse hétérogène dans les réactions d'hydrogénation, Université de Tlemcen, 2019.
- [30] Berti, D. et Ford, PC (2005). Réduction catalytique du dioxygène en eau avec un complexe de cuivre (I). *Comptes de recherche chimique*, 38(10), 824-831.
- [31] Phalipur.j.une nouvelle voie de synthèse d'oxydes : application aux verres l'industrie céramique 1987,n81,n2..
- [32] T. Gardner, J. Spivey, A. Campos. J. Hissam. E. Kugler, A. Roy,cataltoday 157(2011)
- [33] Y. Tanaka, T.Takeguchil, R. Kikuchi, K. Eguchi; *Appl. catal. A.* 279,59(2005).
- [34] Bencharif, S., Laoufi, N.A., Hamacha, R.. "Characterization of Supported Catalysts for Hydrogenation Reactions". **Journal of Algerian Chemical Society**, 11(2), 56-64. (2017).
- [35] Khaldi, K., Bouarab, R., Choukchou-Braham, N. (2015). "Surface and Structural Characterization of Metal-Supported Catalysts". **Revue Algérienne de Chimie**, 9(3), (2015).
- [35] Boukoussa, B., Trari, M., Bouguelia, A. "Characterization Techniques for Catalysts Supported on Zeolites". **Annales de l'Université de Blida**, 12(1). (2016).

Chapitre II

- [1] J.Rouquerol, D.Avnir, C.W.Fairbridge, D.H.Everstt, J.H.Haynes, N.Pernicone, J.D.F.Ramsay, K.S.W.Sing and K.K.Unger, *Pure .AppliedChem.*, 66(8) (1994)

Références Bibliographiques

- [2] A. Azouz, physicochimie des tamis moléculaire O.P.U (1994). □2□
- [3] J. Swarbrick, J.C. Boylan, Encyclopedia of pharmaceutical technologies vol.1, 2nd edition, Marcel Dekker, (2002).
- [4] C.A Jouenne, Traité de céramiques et matériaux minéraux; ed septima (1990).
- [5] T. Delineau, Les argiles du bassin des Charentes (France) : Analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications, Thèse INPL, (1994)
- [6] Kim, Y. H.; Park, E. D.; Lee, H. C.; Lee, D.; Lee, K. H., Preferential CO oxidation over supported noble metal catalysts. Catal. Today FIELD Full Journal Title: Catalysis Today 2009, 146, (1-2), 253-259.
- [7] J. Valyon, J. Mihalyfi, H.K. Beyer, P.A. Jacobs, Proc. Workshop on Adsorption, Berlin, DDR 1979.
- [8] Breck, D.W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. John Wiley & Sons, 1974.
- [9] Waghmare, R., & Kulkarni, B. (2019). "Review on Natural Zeolites and Their Applications." International Journal of Scientific & Engineering Research, Volume 10, Issue 3, pp. 1121-1126.
- [10] Davis, M.E. "Zeolite Chemistry and Catalysis: An Integrated Approach." Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 135, 2001, pp. 3-15.
- [11] Dyer (1988), Fleisher et al, (1991).
- [12] NOUR, Zalfa. Modélisation de l'adsorption des molécules à fort impact sur l'environnement et la santé dans des matériaux nanoporeux en couplant des approches quantiques et classiques. 2011. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure de chimie
- [13] GENERAL SOURCES OF INFORMATION, U.S. Geological Survey Publication; Zeolites in sedimentary rocks. Ch. in United States Mineral Resources, Professional Paper 820, 1973
- [14].A. Dyer, "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", John Wiley and Sons, Chichester (1988)149.

Références Bibliographiques

- [15] Freyharett, C.C. Tsapatsis, M.; Lobo, R.F. Balkus Jr., K.J. and Davis, M.E.; Nature 381(1998) 295.
- [16] Breck, D.W.; "Molecular Sieves Zeolites", Adv. Chem. Ser., Amer. Chem. Soc., Washington DC, 101 (1971) 1.
- [17] E. Alver, A. Ü. Metin, Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies, Chemical Engineering Journal, 2012, 200–202, 59–67.
- [18] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure, John Wiley et Sons (Asia), 2007, 2-3
- [19] Jha, B., Singh, D.N.: A review on synthesis, characterization and industrial application of fly ash zeolites. J. Mater. Edu. 33(1–2), 65–132 (2011).
- [20] Jha, Bhagwanjee, and Devendra Narain Singh. Fly Ash Zeolites: Innovations, Applications, and Directions. Vol. 78. Springer, 2016.
- [21] "Ion Exchange Properties of Zeolites" de Donald W. Breck, publié dans le Journal of Chemical Education.
- [22] "Selective Adsorption on Zeolitic Materials" de Ralph T. Yang, publié dans Industrial & Engineering Chemistry Research.
- [23] "Zeolite Catalysis: Principles and Applications" de Jiří Čejka et al., publié dans la revue Chemical Reviews.
- [24] "Stability and Reactivity of Zeolites" de C. Baerlocher et L.B. McCusker, publié dans Chemical Reviews.
- [25] "Selective Permeation in Zeolites" de Shari M. Auerbach et Jacob A. Moulijn, publié dans Chemical Engineering Science.
- [26] "Specific Reactivity of Zeolites: Insights from Molecular Simulation" de K.S. Walton et al.
- [27] S. Tetin. (2009). Microcapteurs chimiques à base de micropoutres en silicium modifiées à l'aide de matériaux inorganiques microporeux. 58, 59

Références Bibliographiques

- [28] A. Dyer .(1988). An introduction to zeolite molecular sieves, John Wiley and Sons Ltd, Bath Press, Bath
- [29] S.L. Rock. (1993). Zeolite market , 9 ème G.F.Z
- [30] K.R. Reddy , V. Ramaswamy , R. Kumar , A.V. Ramaswamy. (1994). Zeolites, 14, 326.
- [70] R. Kumar , K.R. Reddy. (1994). Microporous Materials,3, 195
- [31]: K.Sivakumar, A Kathirvel, A.Lalitha, Tetrahedron.Lett.51 (2010)3018.
- [32]: S.Laufer, P.Koch, Org.Biomol.V.Chem.6 (2008)437
- [33]: H. Van Bekkum, E.M. Flanigen, P.A. Jacobs, J.C. Jansen (Eds), Elsevier, 2001.
- [34] Milton R.M., US Patent, 2882243 et 2882244, 1953.
- [35] Guth J.L., Kessler H., Wey R., in « New developments in zeolites science and technology, Murakami Y., Ijima A., Ward J.W., (Eds.), Proceeding of the 7th International Zeolite Conference », Kodansha, Tokyo, (1986), 121-128.
- [36]. Fatima Otmane .Effet des paramètres de synthèse sur les propriétés des zéolithe de type Y et LTA ; Thèse de Ma gister, Université des Sciences et de la technologie d'Oran –Mouhame Boudiaf ,(2010)
- [37].M. Guisnet et F. R. Ribeiro, Les Zéolithes Un Nanomonde Au Service De La Catalyse, edition EDP Sciences, (2006), 1 – 52
- [38]: E.M.Flanigen, R.L.Patton, Application: U.S.Pat.4073865. (1978).
- [39] C.Baerlocher, W.M.Meier, D.H Olson. (2001). atlas of zeolite framework types, 5th revised edition, Elsevier
- [40] L. L. Murrell, R. A. Overbeek, Y. F. Chang, N. van der Puil, C. Yeh.(1999). Method for Making Molecular Sieves and Novel Molecular Sieve Compositions. US Patent no 6, 4-527
- [41] R. Maurel and M. Graulier, l'actualité chimique, (1973) 8
- [42] B. R. Powell, S. E. Whittington, J. Catal., 81 (1983) 382
- [43] C. Marcilly, J. P. Franck, Oil Gas Sci. Technol., 39 (1984) 337
- [44] H. Folkins, E. Miller, Ind. Eng. Chem., 49 (1957) 241

Références Bibliographiques

- [45] V. Calvino-casilda, R. Martin-aranda, I. Sobczak, M. Ziolek, Appl. Catal. A Gen., 303 (2006) 121
- [46] V. V Veselov, Y. N. Denbiovetskaya, T. A. Levanyuk, N. T. Meshenko, Khim. Tekhnol.6 (1982) 17
- [47] J. Livage, l'act. chim, 10 (1997) 4.
- [48] I. Capek, Adv. Colloid Interface Sci., 110 (2004) 49
- [49] J. Fulton, Chem. Eng. 94, (1987) 99
- [50] F. Pinna, Catal. Today, 41, no. 1–3, pp. (1998) 129
- [51] J. M. Dumas, C. Geron, A. Kribii, J. Barbier, Appl. Catal., 47, (1989) 9
- [52] Z. Karpinski, W. Juszczyk, J. Pielaszek, J. Chem. Soc., Faraday T rans., 1(1987) 1293.

Chapitre III

- [1] BENAMRAOUI F (2014). Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister en génie des procédés, option génie chimique, université de SETIF.
- [2] ARNAULD P (1990). Cours de chimie organique, 15^{ème} édition, Dunod éditeur.
- [3] BAGHRICVHE O (2005). Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O. A 's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse. Mémoire de magister en science exacte, option chimie, université de CONSTANTINE, pp : 3,9, 10.
- [4] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de Doctorat, université de strasbourg, (2011).
- [5] SAIDI F (2013). Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de magister en chimie, option chimie inorganique et environnement, université de TLEMCEM, pp : 4, 8, 12.
- [6] A. Abdessemed, Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, Magister, universitéMentouri, Constantine, (2009).

Références Bibliographiques

- [7] N. ARSALANI, S. BAZAZI, M. ABUALI, S. JODEYRI, « A new method for preparing ZnO/CNT nanocomposites with enhanced photocatalytic degradation of malachite green under visible light», Elsevier, University of Tabriz, Iran, 2019.
- [8] C.C. CHEN, C.S. LU, Y.C. CHUNG, J.L. JAN, « UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles », Elsevier, China Institute of Technology, Taipei 115, Taiwan, pp. 520-528, 2006.
- [9] https://fr.qwe.wiki/wiki/Malachite_green#Uses.
- [10] N. BELAREF, I. ZAROUD, « Adsorption de rouge congo sur la silice activée », mémoire de master, Université Akâli Mohan OULHADJ, Bouira, 2017.
- [11] Harchouche. S, Boulfiza. H. Application du plan d'expérience Box-Behnken pour l'optimisation de la dégradation photocatalytique des colorants, Mémoire de Master, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés, 10P. (2018).
- [12] A. ALHARBI , A. ABDELRAHMAN, «Efficient photocatalytic degradation of malachite green dye using facilely synthesized hematite nanoparticles from Egyptian insecticide cans », Elsevier, Umm Al-Qura University, Saudi Arabia, 2019.
- [13] Balaska, A. (2015). Etude de la dégradation du phénol en milieu aqueux en présence des HPA de type DAWSON. Thèse de Doctorat. Université Badji Mokhtar d'Annaba.
- [14] Djakaou, I. S. (2012). Elimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique : comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [15] Atheba, G. P. (2009). Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé. Thèse de Doctorat. Université Paul Verlaine, METZ.
- [16] Lacombe, S., Tran-Thi, T., Guillard, C., Herrmann, J., Keller-Spitzer, V., Keller, N., ...& Rincon, A. G. (2007). La photocatalyse pour l'élimination des polluants. *Actualité chimique*, 308, 79.