



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université 20 août 1955 -SKIKDA

Faculté de Technologie  
Département de  
Pétrochimie

# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

## Master

Filière: Industries Pétrochimique

Spécialité: catalyse en Génie Pétrochimique

Thème:

**Préparation de catalyseur supporté NiO/zéolithe et leur application dans la réaction de dégradation de colorant Crystal violet**

**Réalisé par**

- Djeghboub Djaber.
- Boumaza Mohamed Taha.

**Encadré par:**

Moumen .A

**Année Universitaire 2023/2024**

# **Remerciements**

Tout d'abord, je remercie Allah, le remerciant de m'avoir donné le courage et la patience pour terminer ce travail.

Je tiens à exprimer mon appréciation à monsieur Dr. Moumen pour sa direction attentive, ses conseils avisés qu'elle accordait à ce travail.

J'adresse également mes remerciements, à tous nos enseignants, qui nous ont donné les bases de la science, nous remercions très sincèrement, les membres du jury d'avoir bien voulu accepter de faire partie de la commission d'examineur.

Et merci à mon famille et mes amies pour leurs soutiens et leurs encouragements et à tous ceux qui ont, de près ou de loin, aidé à l'aboutissement de ce travail.

# Sommaire

**Introduction générale** .....1

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

I.1 Introduction.....4

I.2 La catalyse.....4

I.2.1 Généralité (aperçu).....4

I.2.2 Définition de la catalyse.....5

I.2.3 Les types de la catalyse.....6

I.2.4 Importance de la catalyse hétérogène.....8

I.3 Catalyseur.....8

I.3.1 Définition.....8

I.3.2 Classification des catalyseurs solides.....8

I.3.3 Propriétés et caractéristiques des catalyseurs industriels .....10

I.3.3.1 Les propriétés intrinsèques.....10

I.3.3.2 Les propriétés techniques.....11

I.3.4 Mode d'action d'un catalyseur.....12

I.4 L'acte catalytique : description et analyse.....12

I.4.1 Mécanisme d'action d'un catalyseur.....12

I.5 Méthodes de préparation des catalyseurs.....12

I.5.1 Préparation les catalyseurs massiques.....13

I.5.1.1 Méthode céramique.....13

I.5.1.2 Méthode de la chimie douce.....13

I.5.2 Les méthodes de préparation des catalyseurs supportés.....14

I.6 Les méthodes de caractérisation.....16

I.6.1 Techniques thermiques.....16

I.6.2 Techniques structurales.....16

I.6.3. Les techniques de réductibilité.....16

I.7. Désactivation des catalyseurs.....17

## **Chapitre II :Bibliographiques sur les zéolites**

II.1.Introduction .....	22
II.2.Matériaux naturels .....	22
II .3.Notions fondamentales sur les zéolites.....	22
II.4. Généralités sur les zéolites.....	23
II.5. Histoire de la zéolithe.....	23
II.6 . Structure et classification.....	24
II.7. Propriétés physico-chimiques.....	26
II.8. Application de zéolithe .....	27

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

III .1 Introduction.....	34
III .2 Généralités sur les catalyseurs supportés.....	34
III.2.1 Définition.....	34
III.2.2 Intérêts.....	35
III.2.3 Définition de support.....	35
III.2.4 Le rôle de support.....	35
III.2.5 Nature de support.....	35
III.3 Synthèse de catalyseurs supportés.....	36
III.4.1 Méthodes par imprégnation.....	36
III.4.1.1 L'imprégnation.....	36
III.4.1.2 Le séchage.....	36
III.4.1.3 Calcination et activation.....	36
III.4.2 Méthodes par précipitation.....	37
III.5 référence bibliographique.....	38

## **Chapitre IV : Matériels et méthode**

IV.1 Introduction.....	40
IV.2les matériels utilisés .....	40
IV.3 technique de préparation.....	42
IV.5Méthode de préparation. ....	43
IV.6le courbe d'étalonnage.....	45
IV.7test catalytique.....	45
IV.8 Résultat et discussion.....	47
IV.9 conclusion générale .....	55

## Liste des figures

Figure (I.1 ) cycle catalytique pour une transformation chimique.....	6
Figure(I.2) La Catalyse hétérogène.....	7
Figure(I.3) Mécanisme de catalyse enzymatique.....	8
Figure(II.1) Le minéral stilbité (à gauche) et la structure cristalline (ossature) du groupe stilbite (à droite).....	24
Figure(II.2) Marché de la zéolite segmentée par continents.....	24
Figure(II.3) Enchaînement des tétraèdres $\text{SiO}_4$ et $\text{AlO}_4$ .....	25
Figure( II.4) Schéma des domaines d'application des zéolithes.....	29
Figure(IV.1) structure chimique de cristal violet.....	41
Figure(IV.2) les étapes de préparation de support (zéolithe).....	43
Figure(IV.3) Les étapes de préparation du catalyseur NiO/ZT.....	44
Figure(IV.4) courbe d'étalonnage.....	47
Figure(IV.5) Effet de la masse de( Ni/ZT) sur l'adsorption de CV.....	48
Figure(IV.6) L'effet de volume de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sur la dégradation du cv.....	49
Figure(IV.7) L'effet de la concentration initiale sur la dégradation du CV.....	50
Figure(IV.8) Effet de la température sur la dégradation du CV.....	51
Figure IV.9 étude cinétique .....	52

## Liste des tableaux

Tableau I.1: Classification des catalyseurs solides.....	09
Tableau II.1: Présentelesprincipalescaractéristiquesstructuralesdezéolithes.....	28
Tableau II.2: Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique.....	30
Tableau IV.1: Propriétés physico-chimiques du Cristal Violet.....	42

## **RESUME:**

Dans ce travail, une technique d'imprégnation humide a été utilisée pour développer un catalyseur hétérogène à base de Ni (NiO-ZT) en utilisant une zéolithe locale (ZT) comme support. Le Crystal Violet (CV), un contaminant modèle, a été soumis à une réaction d'oxydation catalytique en utilisant le catalyseur (NiO-ZT) et en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Afin de déterminer les conditions optimales de décoloration, la quantité de peroxyde d'hydrogène, la température du système de réaction, la concentration de colorant et la dose de catalyseur ont été parmi les variables examinées. L'étude a révélé que 3 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,5 g de NiO-ZT et une température de 35°C étaient les paramètres optimaux pour l'oxydation catalytique du cristal violet (CV). Sur la base de l'étude cinétique, l'équation du pseudo-premier ordre a été considérée comme le modèle approprié pour décrire la cinétique de dégradation du CV. En outre, les résultats expérimentaux ont démontré l'efficacité du catalyseur dans la dégradation du CV, avec une dégradation quantifiée.

Mots clés : Crystal violet, imprégnation, dégradation, oxydation, zéolite.

## **ABSTRACT**

In this work, a wet impregnation technique was used to develop a heterogeneous Ni-based catalyst (NiO-ZT) using local zeolite (ZT) as support. Crystal Violet (CV), a model contaminant, was subjected to a catalytic oxidation reaction using the (NiO-ZT) catalyst and in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In order to determine the optimum conditions for decolorization, the amount of hydrogen peroxide, the temperature of the reaction system, the dye concentration, and the catalyst dose were among the variables examined. The study revealed that 3 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.5 g NiO-ZT and a temperature of 35°C were the optimum parameters for the catalytic oxidation of crystal violet (CV). Based on the kinetic study, the pseudo-first-order equation was deemed the appropriate model to describe CV degradation kinetics. Additionally, the experimental results demonstrated the efficiency of the catalyst in degrading CV, with degradation quantified.

**Key words:** crystal violet, impregnation, degradation, oxidation, zeolite.

## ملخص

في هذا العمل، تم استخدام تقنية التشريب الرطب لتطوير محفز غير متجانس قائم على النيكل (NiO-ZT) باستخدام الزيوليت المحلي (ZT) كدعامة. تم إخضاع البنفسج البلوري (CV) ، وهو ملوث نموذجي، لتفاعل أكسدة تحفيزي باستخدام المحفز (NiO-ZT) وفي وجود  $H_2O_2$  من أجل تحديد الظروف المثلى لإزالة اللون، كانت كمية بيروكسيد الهيدروجين ودرجة حرارة نظام التفاعل وتركيز الصبغة وجرعة المحفز من بين المتغيرات التي تم فحصها. كشفت الدراسة أن 3 مل من  $H_2O_2$  و0.5 جم من الحديد والنيكل ودرجة حرارة 35 درجة مئوية كانت المعلمات المثلى للأكسدة التحفيزية للبنفسج البلوري (CV). استناداً إلى الدراسة الحركية، اعتُبرت المعادلة الزانفة من الدرجة الأولى النموذج المناسب لوصف حركية تحلل CV. بالإضافة إلى ذلك أظهرت النتائج التجريبية كفاءة العامل الحفاز في تحلل CV ، مع قياس التحلل كميًا.

الكلمات الدلالية الكريستال البنفسجي، التشريب، التحلل، الأكسدة، الزيوليت .



# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

La communauté mondiale a concentré son attention sur les problèmes environnementaux résultant d'une industrialisation rapide, la pollution de l'eau étant une préoccupation majeure. L'utilisation de colorants synthétiques continue de contribuer à la pollution de l'eau, en particulier dans les pays développés. Cela est dû à l'expansion soutenue du secteur manufacturier, qui a conduit à l'utilisation généralisée de ces colorants dans diverses industries, notamment l'imprimerie, la fabrication de papier, les produits pharmaceutiques et la production alimentaire. Le Crystal Violet, un colorant synthétique, a été classé comme un colorant cationique hautement toxique, même à de très faibles concentrations. Il est couramment utilisé dans les colorations histologiques, les procédures de coloration, les applications dermatologiques et la médecine légale. En outre, leur sensibilisation aux réactions d'oxydation et d'hydrolyse entraîne la production de métabolites toxiques dans l'eau, qui ont des effets néfastes sur la santé animale et humaine [1-3]. Dans le contexte économique et de santé publique actuel, la prévention de la dispersion de divers composés, tels que les colorants, dans les milieux aqueux représente un défi important. Par conséquent, il est impératif de rechercher des solutions efficaces pour purifier l'eau contaminée. Actuellement, il existe un certain nombre de méthodes biologiques, physiques, chimiques ou combinées, telles que la filtration, la précipitation, la floculation, l'électrochimie, l'adsorption et l'échange d'ions, qui sont utilisées pour le traitement des eaux usées rejetées par diverses industries. Toutefois, ces techniques présentent certaines limites, notamment une minéralisation inefficace des colorants synthétiques, l'élimination de solutions denses, une consommation d'énergie élevée, un fonctionnement coûteux et un excès de boues. C'est pourquoi, ces dernières années, l'accent a été mis sur le développement de solutions plus rentables et plus respectueuses de l'environnement pour surmonter ces limitations. Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont des technologies efficaces qui offrent des performances d'oxydation exceptionnelles pour la dégradation de diverses molécules organiques. Les efforts de recherche dans ce domaine se sont principalement concentrés sur des solutions plus rentables et respectueuses de l'environnement, telles que l'oxydation catalytique au peroxyde humide (CWPO), où le peroxyde d'hydrogène est utilisé comme oxydant. Ce processus produit des radicaux hydroxyles libres ( $^{\circ}\text{OH}$ ), puissants oxydants des polluants organiques. Divers matériaux, dont le verre de silice, l'argile, et les zéolites ont été utilisés comme supports pour les différentes nanoparticules [4]. La zéolite est un matériau écologique couramment utilisé pour créer des nano composites en raison de sa nature non toxique. Dans cette étude, nous avons synthétisé un catalyseur supporté en imprégnant de l'oxyde de nickel sur un matériau naturel local la zéolite. L'activité du catalyseur a été testée dans la décoloration de l'eau contenant de Crystal violet (CV). L'étude a pris en compte des paramètres opérationnels clés

tels que le dosage du catalyseur, le volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la température, et la concentration initiale du colorant. Les résultats indiquent que le catalyseur synthétisé a un excellent potentiel pour dégrader les colorants toxiques comme le Crystal violet (CV). Cette mémoire s'articule en quatre chapitres et en conclusion générale :

Dans le premier chapitre, nous donnerons un aperçu bibliographique sur les types des catalyseurs, les Propriétés et caractéristiques des catalyseurs industriels et leur méthode de préparation.

Dans le deuxième chapitre, nous donnerons un aperçu bibliographique sur les zéolithe, la Structure, Propriétés physico-chimique et application.

Dans le troisième chapitre, nous expliquons la méthode de préparation du catalyseur supporté et synthèse.

Les résultats issus des différents effets des systèmes préparés et leurs discussions feront l'objet du quatrième chapitre.

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

# Chapitre I : Etudes bibliographiques sur la catalyse

## I.1 Introduction :

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

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

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

## I.2 La catalyse

### I.2.1 Généralité (aperçu) :

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

Lorsque le catalyseur est soluble dans le milieu réactionnel, la catalyse impliquée est homogène ; lorsque le catalyseur constitue une phase distincte de la phase réactionnelle.

La catalyse correspondante est qualifiée d'hétérogène ;dans la majorité des casque recouvre la catalyse hétérogène, le catalyseur est un solide et c'est par contact avec ce solide que se transforment les réactifs gazeux ou liquides d'où l'expression « catalyse par contact » que l'on utilise encore pour désigner la catalyse hétérogène[1].

La catalyse hétérogène la plus importante est celle faisant intervenir un catalyseur solide, dans un milieu réactionnel gazeux. La réaction est localisée dans un espace bidimensionnel à savoir la surface du catalyseur (d'où l'importance de l'état de division du catalyseur)

Cette situation entraîne certains avantages propres à la catalyse hétérogène :  
Le catalyseur est aisément séparable du milieu réactionnel. donc le plus souvent recyclable s'il n'a pas subi d'empoisonnement irréversible. De ce fait. il permet de limiter les rejets polluants.

Le catalyseur solide est moins corrosif que certains catalyseurs homogènes (acides minéraux concentrés, etc.)[2].

Les phénomènes d'adsorption et de désorption jouent un rôle prépondérant. Le mécanisme de la réaction est caractérisé par sept points :

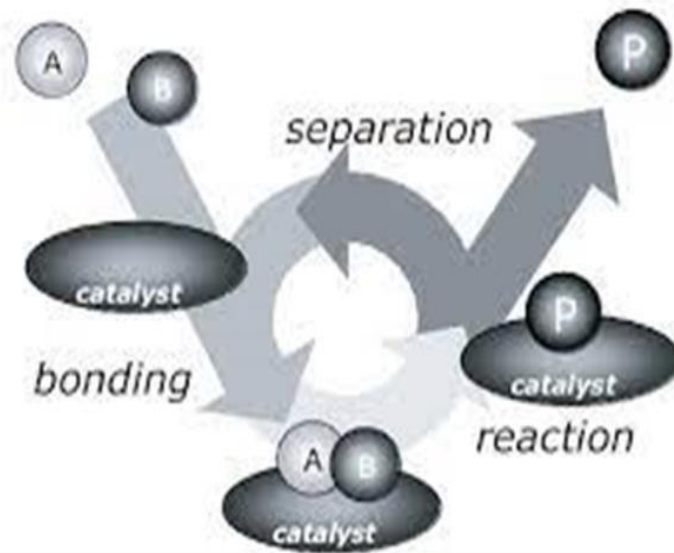
- 1) diffusion des réactifs par la couche externe au surface de catalyseur (diffusion externe).
- 2) Diffusion des réactifs dans les pores(diffusion interne).
- 3) Adsorption des réactifs sur la surface interne des pores.
- 4) Réaction chimique sur la surface de catalyseurs.
- 5) Désorption des produits de la surface de catalyseur.
- 6) Diffusion des produits hors des pores.
- 7) Diffusion des produits loin de catalyseur par la couche externe et par la phase gazeuse.

### **I.2.2 Définition de la catalyse :**

La catalyse est un phénomène qui consiste à accélérer et à faciliter le déroulement d'une réaction chimique à l'aide d'une substance dite « le catalyseur ». Cet élément solide ou liquide, qui se présente en très faible quantité dans le mélange réactionnel et sans être consommé, sert à augmenter la vitesse d'une transformation chimique en lui créant un nouveau chemin réactionnel plus propice à la rencontre des réactifs.

Il s'agit en général d'un cycle ininterrompu d'étapes élémentaires issues d'une interaction spécifique entre le catalyseur et les composants de la réaction. Tel que le montre la figure, Le cycle consiste en:

- La liaison des réactifs au catalyseur pour former une espèce intermédiaire instable. C'est l'adsorption des réactifs à la surface de catalyseur.
- La transformation de l'espèce intermédiaire formée en une autre espèce produite au niveau du catalyseur. Cette étape comporte l'activation des réactifs.
- Le produit formé se sépare du catalyseur en le laissant normalement dans son état d'origine, c'est l'étape de désorption du produit et de régénération du catalyseur.



**Figure (I.1) : cycle catalytique pour une transformation chimique**

### **I.2.3 Les types de la catalyse :**

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

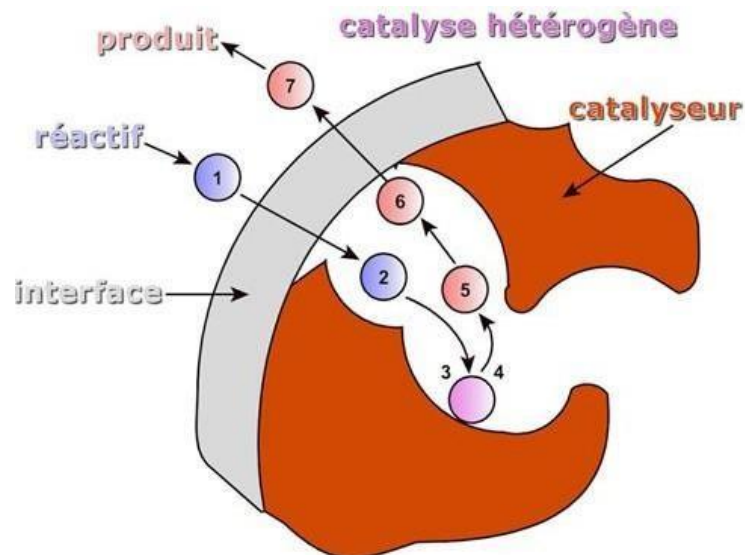
Selon la nature du catalyseur, la catalyse est souvent distinguée en trois catégories principales à savoir :

### Catalyse homogène

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

### Catalyse hétérogène

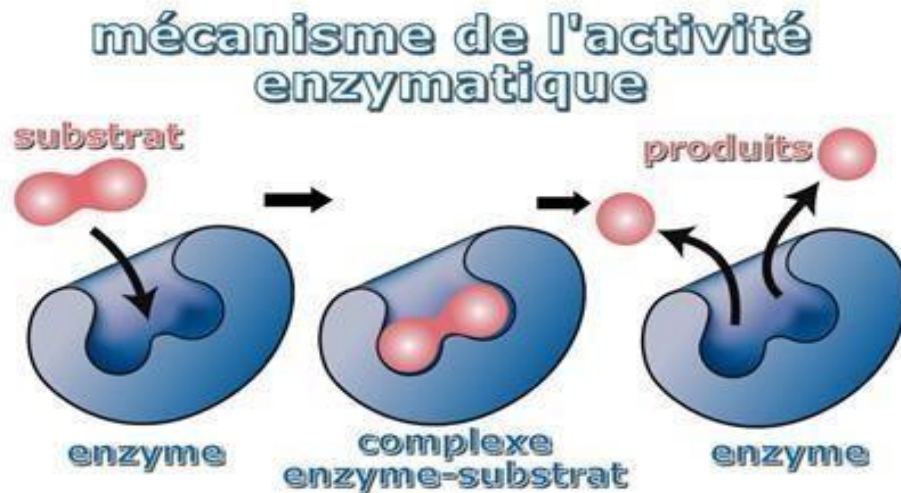
La catalyse hétérogène est définie, lorsque le catalyseur est solide et insoluble dans les systèmes chimiques dont la réaction se produit à la surface ou à l'interface d'un catalyseur dans une phase liquide ou gazeuse. Les catalyseurs peuvent être: un métal pur, un alliage, un oxyde ou un mélange d'oxydes (oxyde mixte). Les réactions se produisent beaucoup plus vite sur les sites actifs; plus ces sites actifs sont nombreux et plus la réaction est favorisée [4].



Figure(I.2): La Catalyse hétérogène [5].

## La catalyse enzymatique

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



Figure(I.3): Mécanisme de catalyse enzymatique [6].

### I.2.4 Importance de la catalyse hétérogène :

## I.3 Catalyseur

### I.3.1 Définition

Un catalyseur est une substance chimique capable d'exercer un effet accélérateur et un effet d'orientation sur une transformation chimique thermodynamiquement possible, le catalyseur doit se retrouver inaltéré à la fin de réaction, en pratique, aucune espèce ne répond rigoureusement à cette définition, car les catalyseurs vieillissent et finissent par se désactiver, on est amène souvent à les régénérer [7].

### I.3.2 Classification des catalyseurs solides :

Les catalyseurs solides peuvent être regroupés dans des classes où se retrouvent des types de composés qui sont susceptibles de catalyser des réactions diverses (voir tableau1) C'est ainsi que l'on peut distinguer :

## Les métaux :

Il s'agit du fer, du nickel, du cobalt, du platine, du palladium, dont l'action consiste le plus souvent à mobiliser des atomes d'hydrogène pour catalyser les réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation ou d'hydrogénolyse.

## Les oxydes métalliques:

on distingue deux classes :

- 1- Les oxydes qui, par chauffage, peuvent perdre ou fixer de l'oxygène dans leur réseau cristallin : ils possèdent pour cette raison une certaine conductivité électrique. On les appelle oxydes semi-conducteurs.
- 2- Les oxydes métalliques dont le réseau cristallin est parfaitement stœchiométrique et pour lesquels la température ou toute autre action ne modifie pas la conductivité électrique ; on les nomme oxydes isolants

**Tableau(I.1):**Classification des catalyseurs solides.

CLASSES DE SOLIDES	FAMILLES DE RÉACTIONS	EXEMPLES
1. Métaux (conducteurs)	Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyses Oxydations (synthèse de $\text{NH}_3$ )	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, $\text{Cr}_2\text{O}_3$ $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{MoO}_3$ , etc. ... $\text{WS}_2$ , $\text{MoS}_2$ $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , $\text{Co}_9\text{S}_8$
3. Oxydes isolants et acides	Hydratations Déshydratations Isomérisations Polymérisations Alkylation Cracking etc.	Zéolites échangées $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + (\text{Cl} \text{ ou } \text{F})$ Acides supportés, etc.

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 [8].

- L'empoisonnement du catalyseur se produit lorsqu'on introduit accidentellement ans le milieu, un corps, dit « poison », dont les molécules sont très fortement adsorbées par les centres actifs, qui se trouvent ainsi bloqués.
- L'encrassement du catalyseur est observé lorsqu'une réaction secondaire forme à sa surface Des produits indésirables de grande masse moléculaire. L'empoisonnement et l'encrassement Sont considérés comme réversibles.

### **I.3.3 Propriétés et caractéristiques des catalyseurs industriels**

#### **I.3.3.1 Les propriétés intrinsèques :**

##### **Activité catalytique**

L'activité catalytique est l'accroissement relatif de la vitesse de réaction grâce à la présence d'un catalyseur. Elle est représentée, en général, par le taux de conversion globale du réactif. Elle dépend de plusieurs facteurs : la composition chimique du catalyseur, sa méthode de préparation, son état physique de surface et la température de travail. Plus la température de seuil de travail d'un catalyseur est basse, plus l'activité est élevée. L'utilisation répétée d'un catalyseur diminue son activité jusqu'à l'empoisonnement [9].

##### **Sélectivité du catalyseur**

Il est bien connu qu'un catalyseur est utilisé pour activer une réaction chimique. Il peut aussi activer d'autres réactions secondaires. En général, un catalyseur actif dans une réaction, est tout à fait inactif dans une autre. À l'aide de réactions catalytiques sélectives, on peut orienter une réaction chimique en prenant un nouveau cheminement par création de composés intermédiaires.

La sélectivité peut être améliorée en jouant soit sur la méthode de préparation, soit sur la nature et les caractéristiques du support, soit sur les conditions de réaction (rapport de concentrations des réactifs, température). On définit ainsi la sélectivité comme étant l'aptitude d'un catalyseur à favoriser une réaction dans un sens désiré en réprimant les réactions secondaires, concurrentes et consécutives, qui sont considérées comme parasites.

### **Stabilité catalytique**

Une bonne stabilité est caractérisée par une très lente évolution des propriétés catalytiques des catalyseurs. En outre, un catalyseur ne doit pas s'affecter rapidement devant l'attaque des réactifs et des produits formés et comme généralement les réactions catalytiques sont réalisées à haute température, le catalyseur utilisé perd sa stabilité suite au frittage des cristallites du métal actif (agglomération des particules métalliques en agrégats) ou par colmatage de ces sites actifs [10].

### **I.3.3.2 Les propriétés techniques :**

#### **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 [11].

#### **La régénéralité**

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

#### **La reproductibilité**

Elle consiste à vérifier les caractéristiques de plusieurs catalyseurs issus d'un même procédé de préparation [12].

### **I.3.5 Mode d'action d'un catalyseur :**

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

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

## **I.4 L'acte catalytique : description et analyse**

### **I.4.1 Mécanisme d'action d'un catalyseur :**

Le catalyseur dans ces conditions agit par sa surface; il retient (adsorbe) les réactifs par les pores de surface par **physisorption** (le réactif en phase gazeuse s'adsorbe à la surface du catalyseur (dans les pores) par des liaisons en faible énergie de type Van Der Waals) ou **chimisorption** (le réactif s'adsorbe, dans ce cas, à la surface du catalyseur et forme de véritables liaisons chimiques ,plus fortes que dans le cas de la physisorption)[6].Ce ci facilite la mise en contact des espèces réactives. Une fois toutes les liaisons sont formées, la molécule produite se détache par une simple agitation thermique. Le catalyseur est d'autant efficace que sa surface spécifique (surface par unité de masse) est grande.

## **I.5 Méthodes de préparation des catalyseurs :**

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.5.1 Préparation des catalyseurs massiques :**

### **I.5.1.1 La méthode 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 thermique sont nombreuses. Cependant; le grand coût énergétique, l'hétérogénéité et les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus limitent l'utilisation de cette méthode.

### **I.5.1.2 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.
- Laco-précipitation.

#### **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.

#### **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 [13].

Les agents de complexations 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 [14].

**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:**

le précurseur est un sel métallique en solution dans l'eau. Le facteur qui contrôle la gélification dans ce cas est le pH.

### **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 convertie oxyde qui peut constituer la phase active ou le précurseur de la phase active [15].

### **I.5.2 Les méthodes de préparation des catalyseurs supportés :**

#### **Introduction**

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

**a)Méthode d'imprégnation**

Le principe de cette méthode d'imprégnation pendant une certaine période consiste à effectuer un mouillage d'un support solide avec une solution de sel métallique appelée précurseur, suivi du séchage et de la calcination [16].

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

**Le mouillage sans interaction** ou « incipient – witness ». Dans cette méthode le volume de la solution du précurseur est inférieur au volume poreux du support.

**Le mouillage avec interaction** ou « wet-soaking ». Ici le volume de la solution contenant le précurseur est supérieur à celui des pores du support [17].

#### **a) Méthode de co-précipitation :**

Quand la charge en métal dépasse 10-15%, la méthode de co-précipitation est préférée. Elle consiste à mélanger en solution un sel métallique à un composé se convertissant en support. Les résidus sont des précipités (hydroxydes, silicates, nitrates, carbonates,...), qui se transforment en oxyde après lavage et calcination [18] .

#### **c) Méthode de précipitation :**

Dans la méthode de précipitation la solution contient un support en poudre et un sel métallique. Ceux-ci réagissent pour donner un hydroxyde ou un carbonate sur les particules du support. Des petites particules de dispersion uniforme se forment sur la surface du support. Par contre, la croissance rapide en solution mène à une distribution non homogène des cristallites. Ce phénomène peut être évité par un ajout contrôlé de base avec une bonne agitation du milieu [19] .

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

- la séparation.
- la calcination.
- l'activation.

## **I.6 Les méthodes de caractérisation**

### **I.6.1 Techniques thermiques :**

La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. Son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires. L'énergie du rayonnement IR est suffisante pour produire des changements dans l'énergie de vibration des molécules, mais elle ne peut pas provoquer des transitions électroniques.

### **I.6.2 Techniques structurales :**

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide qui doit présenter une succession de plusieurs mailles pour former des raies de diffraction visibles. En effet, un faible nombre de mailles constituant les cristallites conduirait plutôt à la détection de larges raies de diffraction.

### **I.6.3 Les techniques de réductibilité :**

La réductibilité d'un catalyseur est un paramètre important qui détermine sa capacité à être réduit (c'est-à-dire à perdre des atomes d'oxygène) dans des conditions spécifiques, souvent en présence de gaz réducteurs comme le monoxyde de carbone (CO), l'hydrogène (H<sub>2</sub>), ou des mélanges de gaz contenant ces composants.

quelque techniques couramment utilisées pour évaluer la réductibilité d'un catalyseur :

#### **TPR (Temperature Programmed Reduction) :**

Une technique où la température est progressivement augmentée tout en mesurant la quantité de gaz réducteur consommé par le catalyseur. Cette méthode permet de déterminer la température à laquelle commence la réduction du catalyseur et la quantité de gaz nécessaire pour atteindre une réduction complète.

#### **H<sub>2</sub>-TPR (Hydrogen Temperature Programmed Reduction) :**

Spécifique à l'hydrogène, cette méthode est similaire à la TPR mais utilise exclusivement de l'hydrogène comme gaz réducteur. Elle est particulièrement utile pour les catalyseurs qui réagissent spécifiquement avec l'hydrogène.

### **TPD (Temperature Programmed Desorption) :**

Bien que ce ne soit pas directement une technique de réductibilité, le TPD peut être utilisé pour évaluer la quantité d'oxygène adsorbé sur un catalyseur, ce qui est souvent corrélé à sa réductibilité. En chauffant progressivement le catalyseur, on peut mesurer la quantité d'oxygène désorbé.

### **XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) :**

Cette technique permet d'analyser la composition chimique de la surface du catalyseur avant et après réduction. En comparant les spectres obtenus, on peut déterminer la réduction des espèces oxygénées présentes sur le catalyseur.

### **IR (Infrared Spectroscopy) :**

L'IR peut être utilisée pour suivre les changements de surface du catalyseur pendant la réduction, en détectant les espèces chimiques formées ou consommées pendant le processus.

## **I.7 Désactivation des catalyseurs :**

Les catalyseurs ont une vie longue et active mais ils ne sont pas éternels. Ils peuvent perdre leur activité ou leur sélectivité pour plusieurs raisons[20,21].

### **Empoisonnement**

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

### **Encrassement**

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

### **Diminution de l'aire active par frittage**

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

## **Perte des espèces actives**

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

## Référence bibliographique

- [1] : J.F.Lepage, “Catalyse de contact”, Editions Technip ,(1978).
- [2] : F.audit, thèse de magister de l’université de Boumerdes, (2008).
- [3] :Astruc, chimie organométallique,EDPSciences,Grenoble 2000.
- [4] :BaconG. E,thescatteringofneutronbyatoms,clarendonPress,1975.
- [5] :[https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.aquaportail.com%2Fdefinition13857catalyseheterogene.html&psig=AOvVaw3fkFEJ2\\_qpaT69eII9v\\_hT&ust=1651101604185000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQjRxqFwoTCMCQ2f7usvcCFQAAAAAdAAAAABAR](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.aquaportail.com%2Fdefinition13857catalyseheterogene.html&psig=AOvVaw3fkFEJ2_qpaT69eII9v_hT&ust=1651101604185000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQjRxqFwoTCMCQ2f7usvcCFQAAAAAdAAAAABAR).Consulté le27/04/2022.
- [6] :[https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.aquaportail.com%2Fdefinition-2468enzyme.html&psig=AOvVaw2oVjyxgSvONlJPBvZB\\_WYh&ust=1651100065917000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQjRxqFwoTCKjF8K3psvcCFQAAAAAdAAAAABAU](https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fwww.aquaportail.com%2Fdefinition-2468enzyme.html&psig=AOvVaw2oVjyxgSvONlJPBvZB_WYh&ust=1651100065917000&source=images&cd=vfe&ved=0CAwQjRxqFwoTCKjF8K3psvcCFQAAAAAdAAAAABAU).Consulté le 27/04/2022.
- [7] : S.J.Thomson,G.Webb.Heterogenouscatalysis.Edolivierandboyd,1968.J.F. Lepage, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J.P. Franck, Y. Jacquin, B. Jugin,C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, R. montarnal, A. Sugier, H. V. Landeghem.Catalyse de contact: conception, preparation et mise en reuvre des catalyseurs industriels, Ed Technip, W78.
- [8] :Emilian., “Géniechimique”, Dunod, (2001).
- [9] :P.BRUN‘catalyseetcatalyseursenchimieorganique’ EditionMassonETCIE,Paris1970.
- [10]S.Chettibi,thèsededoctorat,(2007),universitédeConstantine«Nanoparticulesd'oretd'argent déposées sur oxyde de cérium synthétisées sous irradiation ».
- [11] : Mokhtari, S. “Calcul d’un réacteur catalytique isotherme d’oxydation du SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> pour la production du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,” mémoire de master en génie chimique, UNIVERSITE DE MOHAMED KHIDER, BISKRA, 2015.
- [12] : J.F. Lepage, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J.P. Franck, Y. Jacquin , B. Jugin,C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, R. montarnal, A. Sugier, H. V. Landeghem. Catalyse de contact: conception, préparation et mise en reuvre des catalyseurs industriels, Ed Technip, W78.
- [13]:Phalipur.j.unenouvellevoiedesyntèsed’oxydes:applicationauxverresl’industrie céramique 1987,n81,n2,p11-18.
- [14]:T.Gardner,J.Spivey, A.Campos.J.Hissam.E.Kugler, A.Roy,cataltoday157(2011)1-4.
- [15] : Y.Tanaka,T.Takeguchil,R.Kikuchi,K.Eguchi; Appl.catal. A.279,59(2005).
- [16] : F.Pinna,“catalysistoday”.41(1998)P129-137.
- [17] :OUAFEK.N.,thèsedeMagister,UniversitédeMENTOURICONSTANTINE,(2007)

- [18] :OUAFEK.N.,thèsedeMagister,UniversitédeMENTOURICONSTANTINE,(2007)
- [19] :D.Cournet,Techniquedel'ingénieur,géniedesprocédés,«catalysehétérogène»,J  
1250(1994).
- [20] :G.Scacchi,M.Bouchy,J.F.Foucaut,O.Zahraa.CinetiqueetCatalyse.EdTee&doc,1996./
- [21] :G.Somorjai,M.P.Delplancke.ChimiedesSurfaceetCatalyse.Edediscience,1995.

**Chapitre II :Etudes  
bibliographiques sur les  
zéolites**

# Chapitre II : Etudes bibliographiques sur les zéolites

## II.1 Introduction

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins et microporeux qui ont suscité une attention particulière dans le domaine de la catalyse en raison de leurs propriétés structurales et chimiques uniques. Découvertes pour la première fois au XVIII<sup>e</sup> siècle par le minéralogiste suédois Axel Fredrik Cronstedt, les zéolites ont depuis évolué de minéraux naturels à des matériaux synthétiques polyvalents largement utilisés dans les applications industrielles. Leur nom, dérivé des mots grecs "zeo" (bouillir) et "lithos" (pierre), reflète leur capacité à libérer de l'eau lorsqu'ils sont chauffés, une propriété qui souligne leur nature poreuse.

## II.2 Matériaux naturels

Les zéolites naturelles se forment là où les roches volcaniques et les couches de cendres réagissent avec les eaux souterraines alcalines. Les zéolites cristallisent également dans des environnements post-dépôts sur des périodes allant de plusieurs milliers à plusieurs millions d'années dans des bassins marins peu profonds. Les zéolites naturelles sont rarement pures et sont contaminées à des degrés divers par d'autres minéraux, métaux, quartz ou autres zéolites. Pour cette raison, les zéolites naturelles sont exclues de nombreuses applications commerciales importantes où l'uniformité et la pureté sont essentielles.

## II.3 Notions fondamentales sur les zéolites

Les zéolithes sont des solides microporeux cristallins dont le diamètre des pores est inférieur à 20 Å (d'après la nomenclature de l'IUPAC). La notion de zéolithes fut évoquée pour la première fois en 1756 par le minéralogiste Suédois Cronstedt [1] dont l'attention fut attirée par la propriété particulière de ces minéraux de dégager d'importantes quantités de vapeur d'eau sous l'effet du chauffage, donnant l'impression d'être en ébullition. Il les nomma ainsi, littéralement "pierre qui bout", du grec "zéo" (bouillir) et "lithos" (pierre). Un nombre considérable d'études sur les zéolithes est présenté dans la littérature et un grand nombre de publications et brevets ont été établis.

## **II.4. Généralités sur les zéolites**

Les zéolithes sont des minéraux microporeux d'origine naturelle ou synthétique qui se caractérisent par leur structure cristalline tridimensionnelle. Leur capacité à adsorber et échanger des ions en fait des matériaux précieux dans de nombreux domaines, tels que la catalyse, la purification de l'eau, et même comme additifs dans les détergents et les produits cosmétiques.

## **II.5 Histoire de la zéolithe**

Les matériaux zéolitiques ont été découverts au XVIIIe siècle lorsqu'un chimiste suédois, fondateur de la minéralogie moderne, le baron Axel Fredrik Cronstedt, a découvert que lors du chauffage du minéral "stilbite", de l'humidité apparaissait à sa surface. Sa découverte a lancé la recherche sur les caractéristiques chimiques, physiques et minéralogiques des zéolites naturelles.

Malgré les capacités limitées de recherche structurale des zéolites au moment de leur découverte (contrairement aux méthodes modernes d'aujourd'hui), les chercheurs ont jeté les bases de l'application actuelle des zéolites naturelles et synthétiques. Sur la base des observations et des recherches de Cronstedt, au milieu du XIXe siècle, selon la littérature disponible, la première zéolite-lévinite synthétique [5] a été synthétisée, tandis que dans la première moitié du XXe siècle (après la première analyse structurale des matériaux zéolitiques), une zéolite-modernité analogue synthétique a été synthétisée. Des recherches intensives sur la synthèse ainsi que sur les propriétés physiques et chimiques des zéolites (absorption, échange d'ions, déshydratation) ont permis l'application industrielle des zéolites. Les découvertes et recherches importantes sur les zéolites, ainsi que les débuts de la science moderne des zéolites (parallèlement au développement de nouvelles techniques instrumentales)

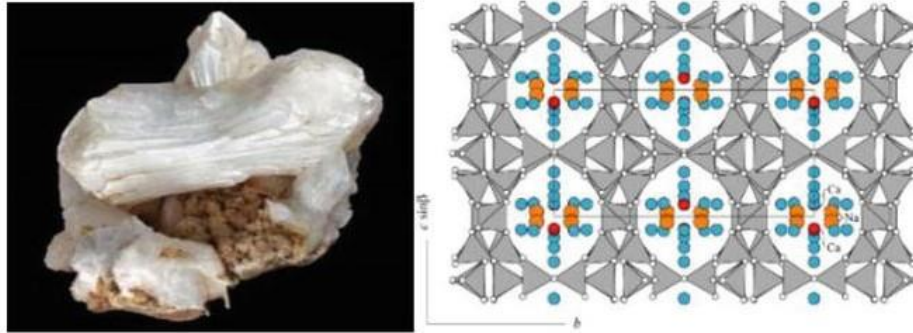


Figure II.1 : Le minéral stilbité (à gauche) et la structure cristalline (ossature) du groupe stilbite (à droite)

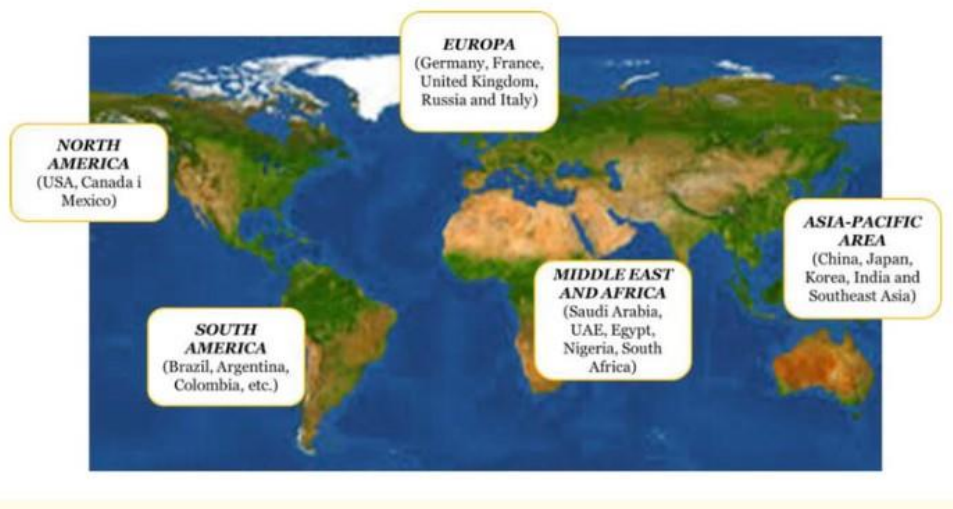
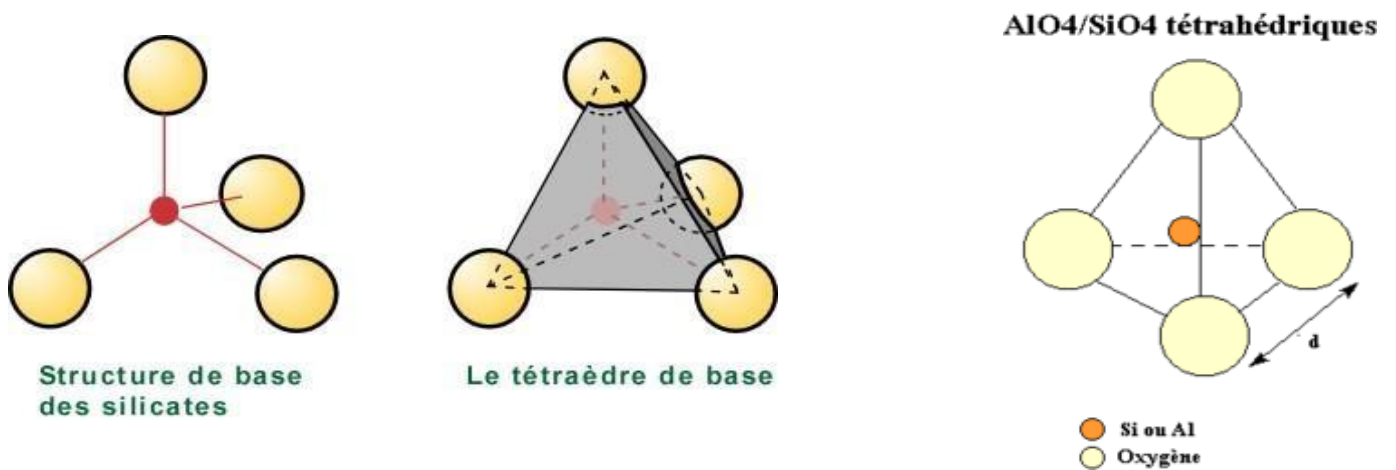


Figure II.2 : Marché de la zéolite segmenté par continents.

## II.6 Structure et classification

Les zéolithes sont des solides cristallins basés sur un arrangement tridimensionnel de tétraèdre  $TO_4$  ( $SiO_4$  et  $AlO_4$ ) où chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. L'enchaînement de ces tétraèdres qui se coordonnent par les atomes d'oxygène forme des sous-unités (**Figure II.3**). Ces unités de bases assemblent ensuite en réseau tridimensionnel par répétition de blocs identiques : la maille élémentaire [2]. Cette structure cristalline ménage un réseau de canaux, cages et cavités ayant accès à la surface du cristal. Leurs dimensions régulières, de l'ordre de celles des molécules usuelles, sont à l'origine de l'appellation "tamismoléculaires". Le diamètre des pores varie entre 2 et 13 Å selon la zéolithe [3].

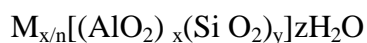


**Figure II.3:** Enchaînement des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ .

Les charges négatives de la charpente dues à la substitution partielle du silicium tétravalent par l'aluminium trivalent sont compensées par des cations appelés, cations de compensation. Généralement, ce sont des cations de métaux alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ...) ou alcalinoterreux ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ...) [4]. auxquels s'ajoutent, dans le cas des zéolithes synthétiques, des cations ammonium [5].

Il convient de noter également que le terme "zéolithe" n'est plus restreint aux aluminosilicates mais désigne également 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 ( $\text{T} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{B}, \text{Fe} \dots$ ) ou tétravalents ( $\text{Ge}, \text{Ti} \dots$ ) [6].

D'une manière générale, la formule chimique d'une zéolithe de type aluminosilicate se rapportant à une maille élémentaire peut s'écrire



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.

La plupart des zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes T (8, 10 ou 12 atomes) dans les ouvertures des pores:

Les zéolithes à petits pores sont constituées par des anneaux à 8 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,3 à 0,45 nm (3-4,5 Å) ;

Les zéolithes à moyens pores, par des anneaux à 10 atomes T qui ont des diamètres libres de 0,45 à 0,6 nm (4,5-6 Å);

Les zéolithes à larges pores avec des ouvertures à 12 atomes T, diamètres libres de 0,6 à 0,8 nm (6 à 8 Å).

Notons toutefois que des tamis moléculaires non aluminosilicates ayant des ouvertures à plus de 12 atomes T (extra larges) ont été récemment synthétisés, par exemple :

CLO: cloverite ; gallophosphate; 20T ; 0,6 × 1,32 nm;

VFI: VPI-5 ; aluminophosphate; 18 T ; 1,27 × 1,27 nm;

AET: AIPO<sub>4</sub>-8 ; aluminophosphate; 14 T ; 0,79 × 0,87 nm.

## **II.7 Propriétés physico-chimiques**

### **II.7.1 Propriétés acido-basiques:**

Les propriétés acido-basiques de nombreux catalyseurs solides, en particulier les argiles et les zéolithes, sont en général attribuées à leur acidité de surface, que celle-ci soit de Bronsted ou Lewis [7].

#### **a. Les sites acides de Bronsted:**

Les sites acides de types Bronsted qui sont des groupements hydroxyles de forte acidité portée par des tétraèdres AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> et des groupements hydroxyles terminaux de faible acidité qui se trouvent en bout des chaînes polymériques aluminosilicatées [8].

#### **b. Les sites de Lewis:**

Les sites de Lewis sont capables d'accepter un doublet d'électrons. Seuls les sites protoniques sont actifs en catalyse acide, les sites acides de Lewis pouvant toutefois jouer un rôle, par exemple en exaltant la force acide des sites protoniques [9].

## **II.7.2 Autres propriétés:**

### **a) Toxicité :**

Les zéolites sont reconnues non toxiques. Ils n'ont pas des effets négatifs sur le traitement biologique de l'eau, ni de toxicité aiguë sur les algues, les invertébrés ou les poissons.

### **b) Réactivité :**

Les zéolites aluminiques présentent des réactions exothermiques avec les composés polaires adsorbables, en particulier l'eau ou les oléfines.

### **c) Risques d'explosion et d'incendie :**

Ces risques sont sans objet pour les zéolites n'ayant adsorbé aucune substance.

### **d) Stockage et manutention :**

Le stockage des zéolites déshydratantes doit évidemment se faire dans des récipients adaptés à l'usage. Il est vivement recommandé de porter masque, gants et lunettes et d'éviter la formation de poussières par écrasement ou attrition [10].

## **II.8 Application de zéolithe**

Les zéolithes sont largement utilisées dans des applications comme l'adsorption, la catalyse et l'échange ionique.

### **II.8.1 Adsorption :**

Les zéolithes naturelles et synthétiques sont couramment utilisées dans des traitements par adsorption en raison des caractéristiques tridimensionnelles de leurs pores [11]. On emploie souvent le terme de « tamis moléculaire » pour désigner les zéolithes. Elles permettent de séparer des molécules de taille et de nature différentes. Les faujasites sont utilisées dans la séparation d'hydrocarbures provenant du traitement du Pétrole. Enfin, les zéolithes sont aussi utilisées dans la production d'oxygène médical à partir de l'air, ou pour piéger une partie du CO<sub>2</sub> libérée lors de la production du ciment [12].

**Le tableau II.1:** présente les principales caractéristiques structurales de zéolithes les plus utilisées.[13].

Zéolithe et structure des pores	Diameter des pores	rapport Si /Al	La taille relative des pores
Faujasite(Y),3-D	7,4 A°	1,5-3,0	<b>Larges pores</b>
ZéolitheBeta,3-D	7,3×6,5A° 5,6×5,6A°	10-100	<b>Larges pores</b>
Mordénite,2-D	7×6,5A° 5,7×2,6A°	4,5-5,5	<b>Larges pores</b>
LindetypeL,1-D	7,1 A°	4,5-12,0	<b>Larges pores</b>
LindetypeA	4,1 A°	1-1,5	<b>Petitspores</b>
ZSM-5	5,4×5,6A°	7-100	<b>Poresmoyens</b>
ZSM-12,1-D	5,6×6,1A°	30-50	<b>Larges pores</b>

### II.8.2 Catalyse:

L'activité catalytique des zéolithes serait due aux groupements hydroxyles superficiels (sites de Bronsted) et dépendrait de la nature du cation échangé dans la zéolithe et de la température de la réaction. En effet, il existerait une certaine proportionnalité entre l'activité catalytique et l'un des trois paramètres suivants : l'acidité protonique, la nature du cation échangé et la température d'activation. L'activité de chaque catalyseur serait, essentiellement, liée au caractère plus ou moins polarisant de chaque cation introduit. Plus le cation est petit et fortement chargé et plus il est polarisant et confère à la zéolithe une acidité de surface élevée [14]. Aujourd'hui les catalyseurs zéolitiques jouent un rôle essentiel dans l'industrie du raffinage de pétrole et dans la pétrochimie ainsi que dans la protection de l'environnement [15]. La catalyse est largement utilisée dans l'industrie de production et de traitement de déchets pour l'élimination des polluants [16].

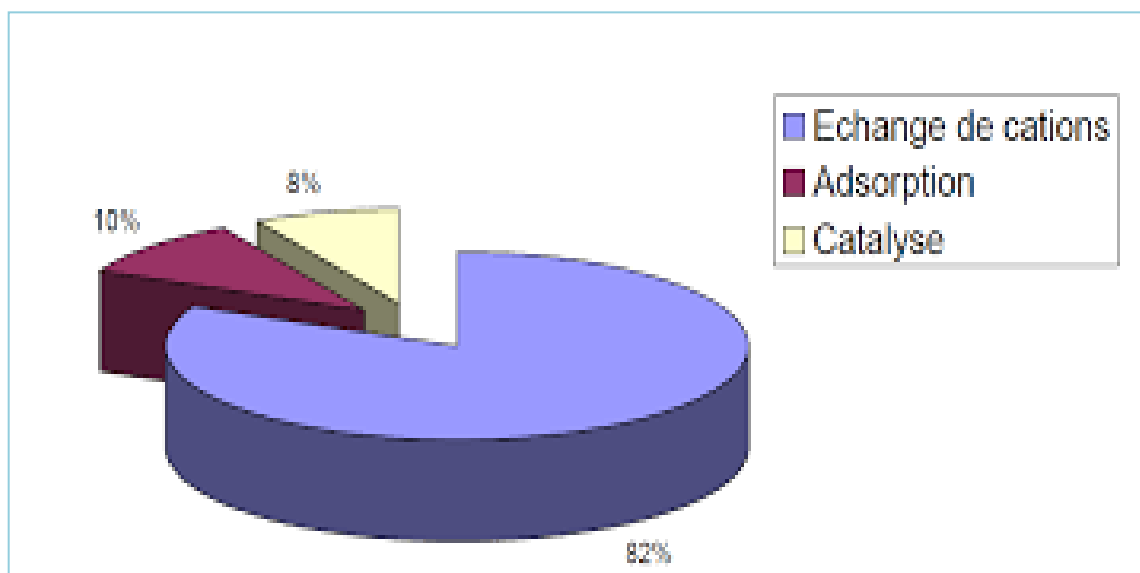
### II.8.3 L'échange ionique:

Les échangeurs d'ions sont des matériaux solides qui sont capables de prendre des ions chargés à partir d'une solution et libérer une quantité équivalente d'autres ions dans la solution. La capacité d'échanger des ions est due aux propriétés de la structure des matières [17].

La principale utilisation de zéolithes comme agents d'échange d'ions est destinée aux applications d'adoucissement de l'eau dans l'industrie des détergents et l'utilisation de remplacement des phosphates, l'élimination des radio-isotopes  $Cs^+$  et  $Sr^{2+}$  par échange d'ions des déchets de flux radioactifs [18].

### II.8.4 La séparation:

L'effet de tamis moléculaire est employé dans des procédés de séparation. Elles permettent de séparer des molécules de taille et de nature différentes.



**Figure II.4:** Schéma des domaines d'application des zéolithes [19].

**Tableau II.2:** Principales applications des zéolithes dans l'échange ionique.

<b>Applications</b>	<b>Zéolithes (type structural)</b>	<b>Rôles</b>	<b>Réf</b>
<b>Détergence</b>	Zéolithe A(LTA)et Zéolithe P (GIS)	Adoucissement de L'eau	[28]
<b>Traitement des effluents d'origine nucléaire</b>	Mordénite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	rétenion: $^{137}\text{Cs}^+$ , $^{90}\text{Sr}^{2+}$	[29]
<b>Traitement de eaux usées</b>	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabazite (CHA)	Rétenion : $\text{NH}_4^+$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$	[29]
<b>Agriculture</b>	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabazite (CHA)	Régulateur de pH	[30]

## Référence bibliographique

- [1]. A.F.Cronstedt; A. Kongl. Svenka Vetenskaps, Akademin Handlingar, Stockholm, 17 (1756)120.
- [2]. A.Dyer, "An Introduction to ZeoliteMolecularSieves", John Wileyand Sons, Chichester (1988) 149.
- [3]. R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, J. Chen, Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials, Wiley- Interscience (2007).
- [4].D.S.Coombs,A.Alberti,T.Armbruster,G.Artioli,C.Colella,E.Galli,J.D.Grice,F.Liebau, J.A.Metarino,H.Minato"EuropeanJournalofMineralogy",10(1998)1037.
- [5].R.M.Barrer, etP.J.Denny,J.Chem. Soc.,(1961) 971.
- [6].R.Aiello,J.B.Nagy,G.Giordano,A.KatovicandF.Testa, Isomorphoussubstitutioninzeolites, Comptes Rendus de Chimie, 8 (2005) 321-329.
- [7]. B. Imelik,C. Naccache, G. Coudurier,Y. Ben Taarit,J.C. Vedrine,Catalysis by Acids and Bases, Elsevier Science Publishers B.V, (1985), 319.
- [8].W.Oehme,D.FreudeetH.Shmiedel,Phy.Chem,(1974),255,566.
- [9]. M. Guisnet et F. R. Ribeiro, Les Zéolithes Un Nanomonde Au Service De La Catalyse, édition EDP Sciences, (2006), 1 – 52.
- [10].D.PLEE,Zéolites,Techniquesdel"Ingénieur,249ruedeCrimée75019Paris–France(2003),J 667,5–4.
- [11]. C.R.Meloa, H. G. Riella ,N. C. Kuhnena, E.Angiolettob, A. R .Meloc, A .M. Bernardin,M. R.d. Rochab, L. d. Silva, Synthesis of 4A zeolites from kaolin for obtaining 5A zeolites throughionic exchange for adsorption of arsenic, Materials Science and Engineering B, (2012), 177,345– 349.
- [12].R.W.Neuzil,USpatent, (1971),362, 6020.
- [13].S.Ueda,N.Kageyama,M.Koizumi,theAmericanMineralogist65(1980) 1012.
- [14]. D. Nibou, S.Amokrane, Catalytic performance of the exchanged Y faujasites byCe<sup>3+</sup> , La<sup>3+</sup>,UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>,Co<sup>2+</sup>,Sr<sup>2+</sup>,Pb<sup>2+</sup>,Tl<sup>+</sup>andNH<sub>4</sub><sup>+</sup>cationsin the disproportionation reaction of toluène ,C.R.Chimie ,(2010) ,13 ,527–537.
- [15]. F. M. Mota, C. Bouchy, E. Guillon, A. Fecant, N. Bats, J. A. Martens, IZM-2: A promising new zeolite for the selective hydroisomerization of long-chainn-alkanes, Journal of Catalysis, (2013),301, 20–29.
- [16].V.J.Inglezakis,S.G.Poulopoulos,Adsorption,IonExchangeandCatalysisDesignof

Operations and Environmental Applications, (2006), Elsevier, 33-34.

[17].P.PayraandP.K. Dutta,Handbookofzeolitescience andtechnology, MarcelDekker,(2003).

[18].N. Toumi, R.Hamacha, F.Direnzo, A. K.Bengueddach,Obtention d'une forme hydrogène de zéolithe Zsm-5et MCM-41 et leur application comme catalyseurs acides non polluants, Ghardaïa – Algeria (2007).

[19].H.Upadek, B.Kottwitz,B.Schreck,Tensi de Surfact.Det,33(1996) 385.

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

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

## **Introduction**

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

### **III.1 Généralités sur les catalyseurs supportés :**

Les catalyseurs supportés sont constitués de petits agrégats métalliques déposés à la surface d'un support. Un des procédés de synthèse consiste à remplir les pores d'un support par une solution métallique. Le support inorganique sert d'ossature qui disperse la phase active, Il est constitué de grains de tailles d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, caractérisé généralement d'une grande surface spécifique. Pour les catalyseurs supportés, c'est la phase active qui va activer une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci [10].

#### **III.1.1 Définition :**

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

### **III.1.2 Intérêts :**

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

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

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

### **III.1.3 Définition de support**

Est généralement défini comme étant un matériau ne possède pas d'activité catalytique mais qui offre la possibilité de disperser l'agent actif pour accroître la surface spécifique (surface de contact) ; il doit être mécaniquement et thermodynamiquement stable pour supporter les conditions de la réaction et de la régénération. Il doit posséder une aire spécifique importante et une porosité convenable [11].

### **III.1.4 Le rôle de support :**

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

### **II.1.5 Nature de support :**

Trois types de supports sont le plus souvent rencontrés:

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

## **III.2 Synthèse de catalyseurs supportés**

### **III.2.1 Méthodes par imprégnation :**

#### **III.2.1.1 L'imprégnation :**

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

#### **III.2.1.2 Le séchage**

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

#### **III.3.1.3 calcination**

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

#### **III.3.1.4 l'activation**

Généralement les catalyseurs supportés subissent divers traitements d'activation thermique, en l'occurrence une calcination suivie d'une réduction. Dans certains cas, une calcination préalable à la réduction a un effet bénéfique sur la dispersion [8,9]. Cependant certains auteurs montrent que les conditions de températures dans lesquelles s'effectue le traitement peuvent affecter différemment la réductibilité des espèces formées. Une calcination sous air permet d'éliminer les traces d'humidité qui favorisent généralement le frittage du précurseur métallique. Elle permet également de décomposer le complexe du sel précurseur en un composé plus facilement réductible. Puis le catalyseur subit un traitement en milieu réducteur dans le but de l'amener à l'état métallique [10,11].

### **III.4.2 Méthodes par précipitation :**

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

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

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

#### **III.4.2.1 Séparation :**

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

#### **III.4.2.2 Calcination :**

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

#### **III.4.2.3 Mise en forme :**

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

## Référence bibliographique

- [2] : Laurie BARTHE, Thèse de Doctorat, de l'université de TOULOUSE, (2007).
- [4] M. Granovskii, I. Dincer, M . A. Rosen. J. Power. Sources (**2006**)1186-1193.
- [5] M. A.Vasiliades, M. M. Makri, P. Djinović, B. Erjavec,A. Pintar, A.M. Efstathiou, Appl. Catal. B 197 (**2016**) 168-183.
- [6] : Z.L. Zhang, X. E.Verykios. J. Chem. Soc. Chem. Commun (**1995**)71-72.
- [7] :V.Calvino-Casilda,R.Martin-Aranda,I.Sobczak,M.Ziolek.Appl.Catal.A303 (**2006**) 121-130.S.P.Jiang, Mat. Eng. A 418 (**2006**)199-210.
- [8] : A. Kribii. Thèse Université de Poitiers (1986).
- [9] : J.M.Dumas, C. Geron, A. Kribii, J. Barbier.Appl.Catal47,L5(**1989**).
- [10] :M.Del Arco,A. Caballero,P. Malet, V.Rives. J.Catal 113(**1988**)120-128.
- [11] :H.Agaras,G.Cerrela. Appl.Catal45(1988)53-60.

# **Chapitre IV :**

## **Matériels et méthode**

# **Chapitre IV :**

## **Matériels et méthode**

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

L'objectif de la présente étude est de préparer un catalyseur à base de zéolithe algérienne par la méthode d'imprégnation en utilisant un précurseur métallique, à savoir  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Le support zéolithe est utilisé à l'état traité, plusieurs paramètres expérimentaux ont été utilisés dans l'oxydation catalytique du colorant cristal violet en milieu aqueux, y compris l'impact de la dose de catalyseur, de la concentration de polluant, du volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de la température.

### **IV.2 Les matériels utilisés:**

Fioles (1l, 250ml, 100 ml, 5 ml)

Bicher (100ml)

Entrepreneur

Cristallisateur

Papier filtre

Agitateur

Pipete

Centrifugeuse

Eprouvette graduée

Support

Balance

PH mètre.

#### **Les produits utilisés :**

$\text{H}_2\text{O}_2$ ,

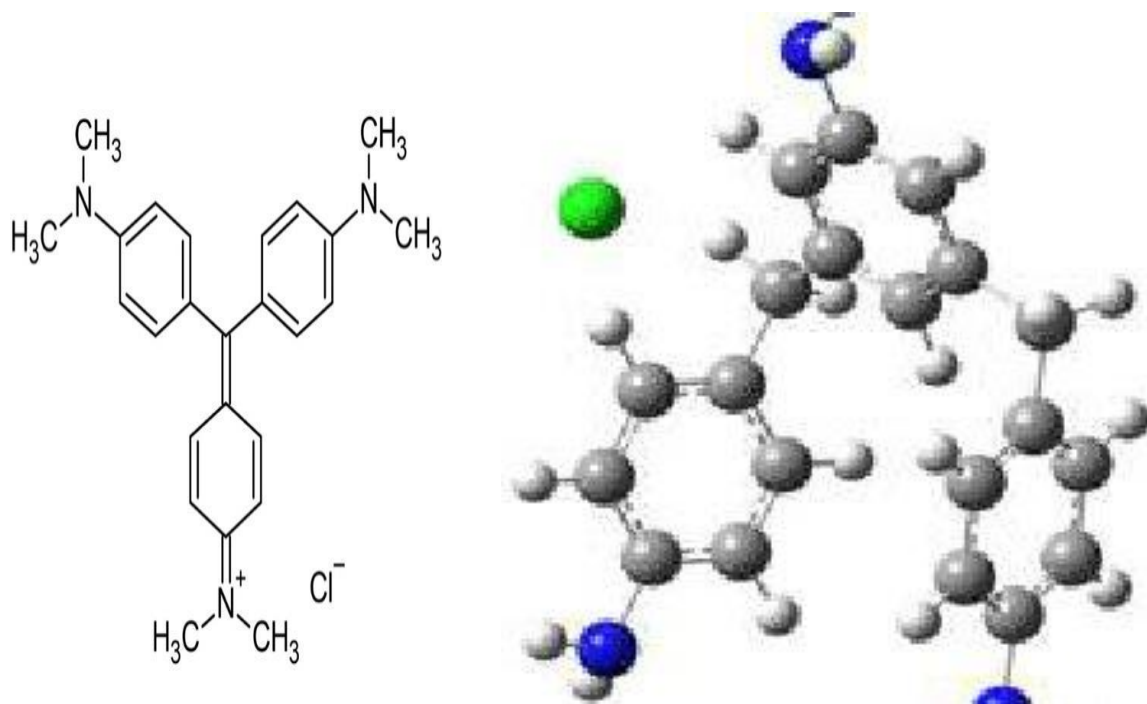
Nitrate de nickel

NaOH

Crystal violet

## Crystal violet

Le cristal violet (parfois appelé violet de gentiane est un colorant violet de la famille des "violets de méthyle" **figureIV.1** . les propriétés physico chimique sont regroupés dans le tableau



**Figure IV.1** : structure chimique de cristal violet

**Tableau IV.1 : Propriétés physico-chimiques du Cristal Violet**

Propriétés	cristal violet
Noms chimique	chlorure de 4-[4,4'-bis(diméthylamino)benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1- liidène]diméthylammonium
Numéro de CAS	548-62-9
Formule chimique	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> CIN <sub>3</sub>
Masse moléculaire	407 g/mol
$\lambda_{\max}$	595(nm)
Caractérisation chimique	Colorant basique
Etat	poudreux
Couleur	Brillant violet
Odeur	inodore

### IV.3 Techniques d'analyse :

#### La spectrophotométrie UV /Visible : [29]

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

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

$$A\lambda = \epsilon\lambda\iota C$$

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

#### IV.5 Méthode de Préparation :

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

#### IV.5.1 Préparation de support :

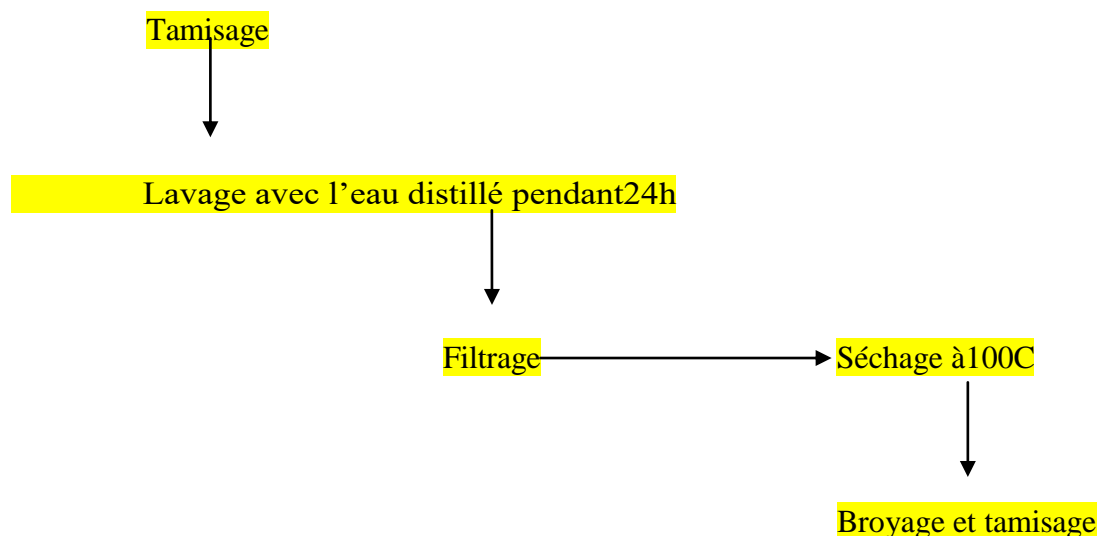


Figure IV.3 : les étapes de préparation de support (zéolithe)

#### IV.5.2 Préparation de catalyseur supporté (NiO/zéolithe)

##### L'imprégnation:

La masse de  $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$  (5,2 g) a été pesée et dissoute dans un bécher de 100 ml d'eau distillée. La solution a été agitée pendant 30 minutes. Ensuite, la zéolithe (13,95 g) a été mouillée avec une petite quantité d'eau distillée. Après cette étape, la solution aqueuse a été ajoutée au support (zéolithe), agitée constamment et maintenue à 150 tr/min pendant une heure. Afin d'obtenir un pH de 10, une solution de NaOH a été ajoutée pour ajuster le pH.

##### Filtrage:

Le liquide s'écoule à travers le papier filtre et laisse à sa surface une couche de produit solide.

##### Séchage :

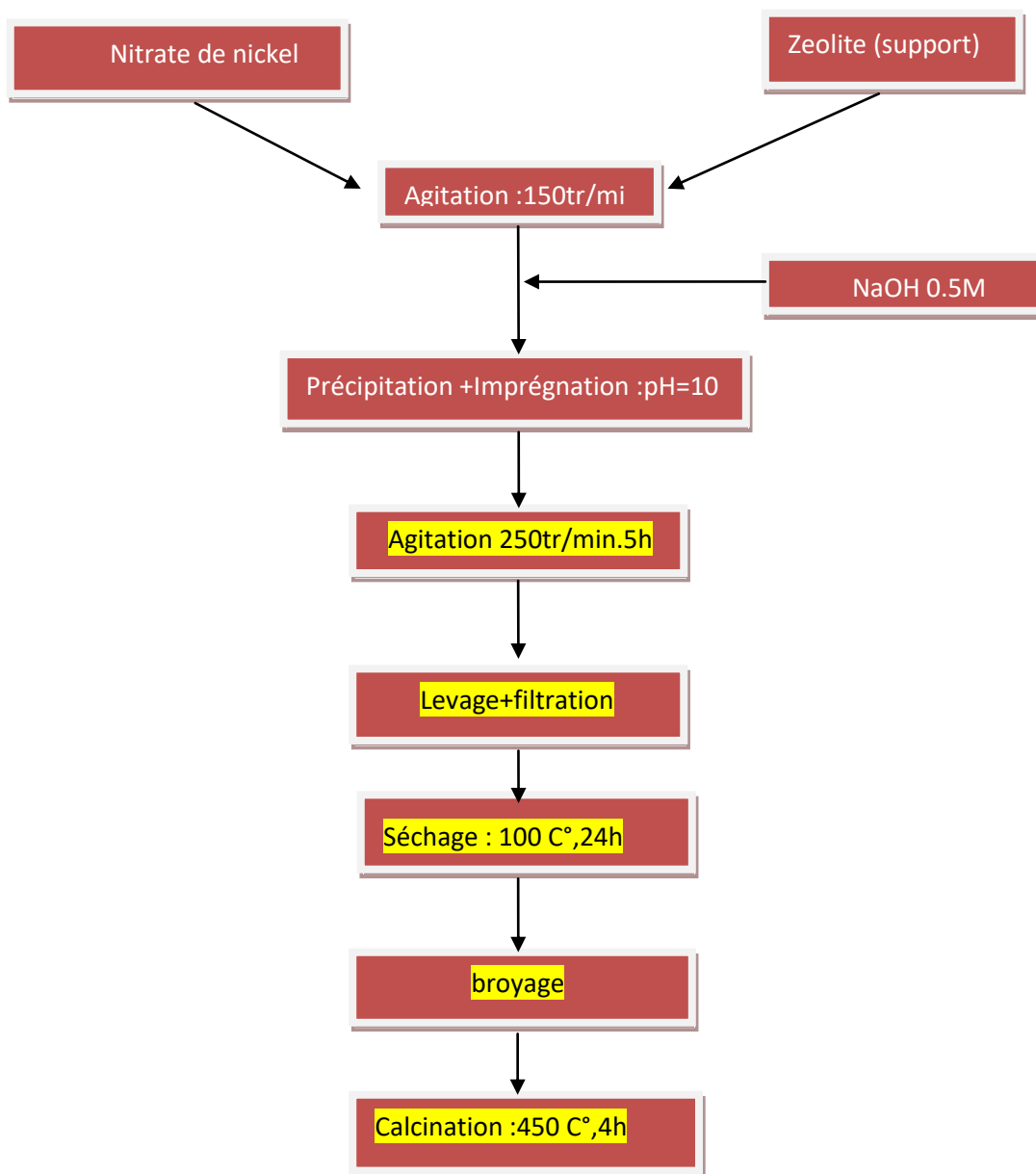
- Afin d'éliminer le solvant (eau) des pores du support il est nécessaire de sécher le matériau à une température de 100°C pendant une période de 24 h.

##### La calcination:

Après le séchage, l'échantillon de catalyseur a été calciné dans un four à 450°C pendant 4 h.

le catalyseur résultant est identifié comme (NiO/ZT). Le schéma suivant résume les étapes de préparation du catalyseur :

Un échantillon de catalyseur qui a été préparé est représenté sur la figure :



**FigureIV.4** : les étapes de préparation du catalyseur NiO/ZT

#### **IV.6 La courbe d'étalonnage :**

L'étape initiale a consisté à préparer une solution mère de colorant avec une concentration de 1000 mg/L de colorant dans un ballon de 1 L. Une série de solutions filles a été préparée à partir de la solution mère, avec des concentrations de 20, 40, 60, 80, 100 et 120 mg/L. Ces solutions ont été soumises à une analyse à l'aide d'un spectrophotomètre. Les résultats de l'analyse ont été utilisés pour construire une courbe d'étalonnage, qui relie l'absorbance à la concentration ( $A = f(C)$ ).

#### **IV.7 Test catalytique :**

##### **Le Temps d'équilibre :**

L'échantillon a été préparé et distribué dans de cassette de 250 ml, solution de CV avec :

$C = 20 \text{ mg/L}$  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'équilibre.

#### **Application de catalyseur dans la réaction de dégradation du colorant**

##### **CV:**

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

Des solutions de CV (à partir de la solution de base) sont préparées dans des béchers avec une concentration de 20 mg/l dans un volume de 250 ml. Une masse de 0,3 gramme de catalyseur (NiO/ZT) est ajoutée à 250 ml de solution.

Une agitation constante à 300 tr/min pendant 60 minutes a été effectuée pour assurer l'homogénéité de la solution et pour augmenter la surface de contact entre le solide et le colorant.

Ensuite, 1 ml de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a été ajouté après 5 minutes du début de la réaction. Des échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers (5 min) après la séparation des phases liquide et solide par centrifugation. La concentration de cristal violet dans le mélange réactionnel a été suivie au cours du temps par spectroscopie UV -vis.

# **Résultats et discussions**

# Résultats et discussions

## La courbe d'étalonnages:

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

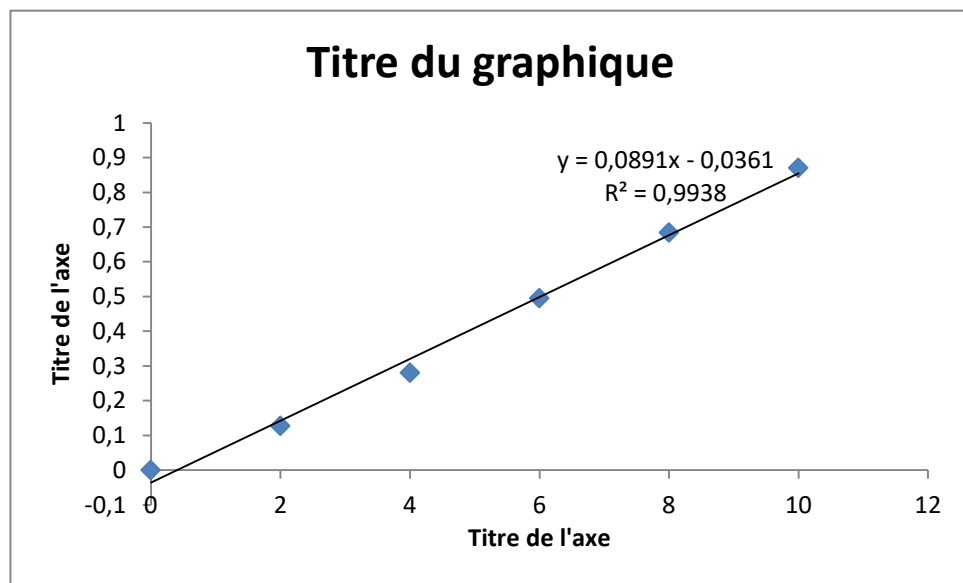
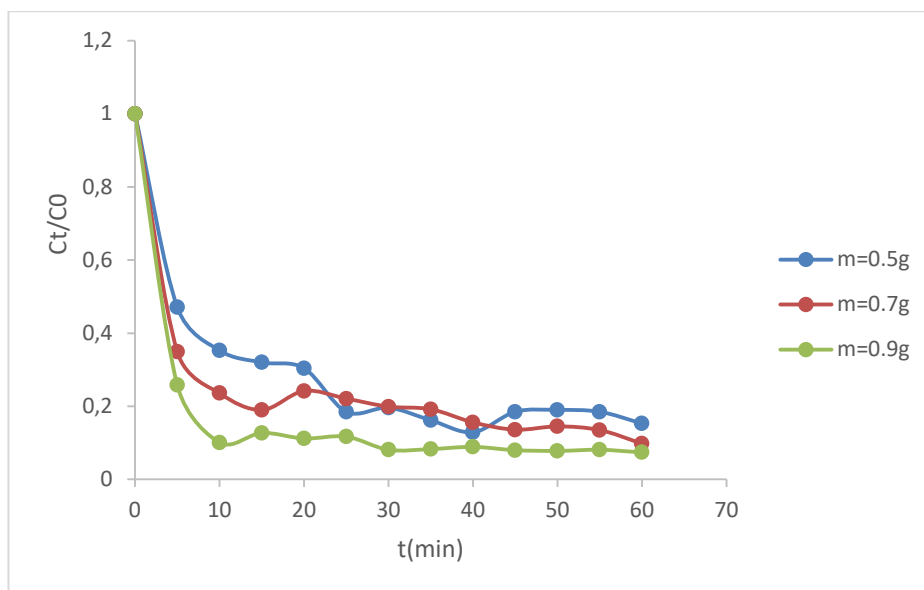


Figure IV.4 courbe d'étalonnage

## L'influence des différents paramètres expérimentaux

Le potentiel de catalyseur synthétisé pour dégrader le colorant CV a été évalué, en tenant compte des effets du temps de contact, des valeurs de pH, de la température et de la dose d'adsorbant.

## Effet de la masse du catalyseur

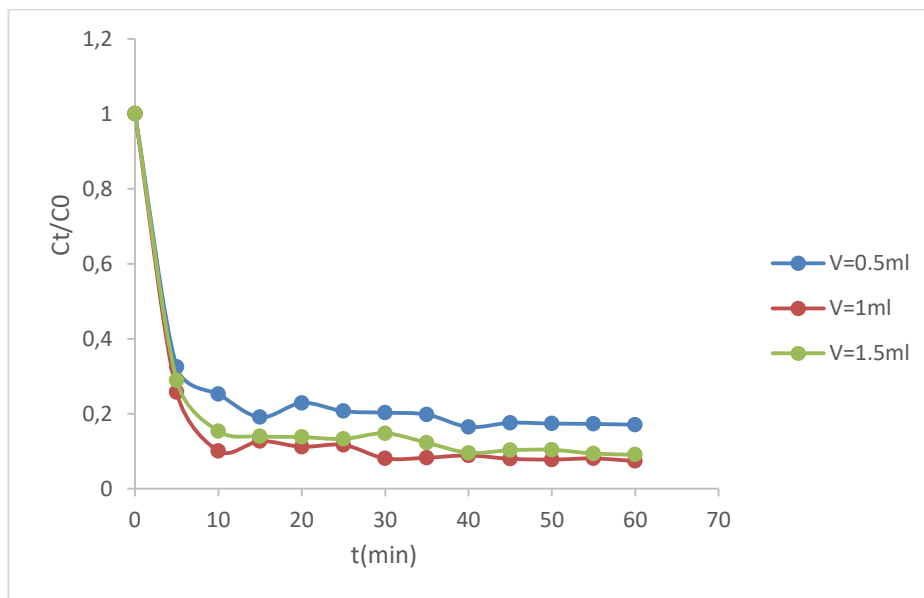


**Figure IV.5 :** Effet de la masse de ( Ni/Zéo) sur l'adsorption de CV à T=25 °C, V=1ml ,C=20mg/l ,pH=7, t=60min.

### Discussion :

D'après le graphique de la figure, l'efficacité de dégradation du colorant en fonction de la masse de catalyseur, il a été démontré que la dégradation augmentait avec la quantité du catalyseur. Ceci est dû à l'augmentation du nombre de sites actifs. Ainsi, un dosage d'adsorbant de 0.9 g est nécessaire pour éliminer la concentration de colorant de CV.

## Effet de volume de H2O2

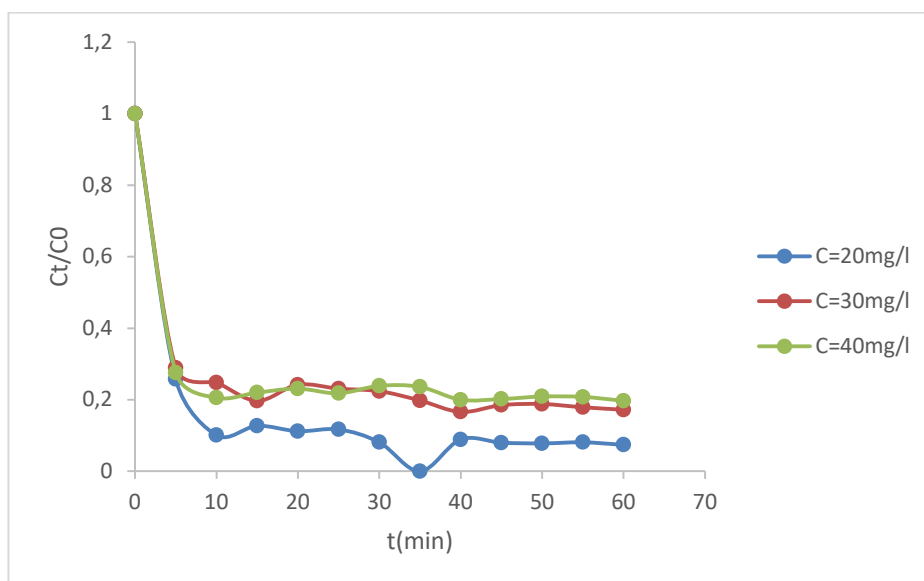


**Figure IV.6** L'effet de la volume initiale de H2O2 sur la dégradation du CV , condition de la réaction : m=0.9g, V=ml,T=25°C, pH=7,c=20mg/l , t=60min.

### Discussion :

Le peroxyde d'hydrogène représente une variable essentielle dans l'oxydation catalytique. En outre, différents volumes de peroxyde d'hydrogène ont été testés dans la dégradation d'un colorant (CV) à partir de solutions aqueuses en utilisant un catalyseur NiO/ZT. Comme l'illustre la figure, une baisse perceptible de la vitesse de dégradation des composés organiques a été observée parallèlement à une augmentation progressive de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cela s'est traduit par une baisse perceptible de la vitesse de dégradation des colorants, car un excès d'oxydant peut faciliter sa réaction avec les radicaux hydroxyles. À de faibles volumes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, un nombre limité de radicaux hydroxyles est généré, ce qui limite le taux d'élimination. La dégradation des colorants nécessite un volume suffisant de peroxyde d'hydrogène ; toutefois, un volume élevé peut s'avérer préjudiciable au processus de dégradation.

## Effet de la concentration :

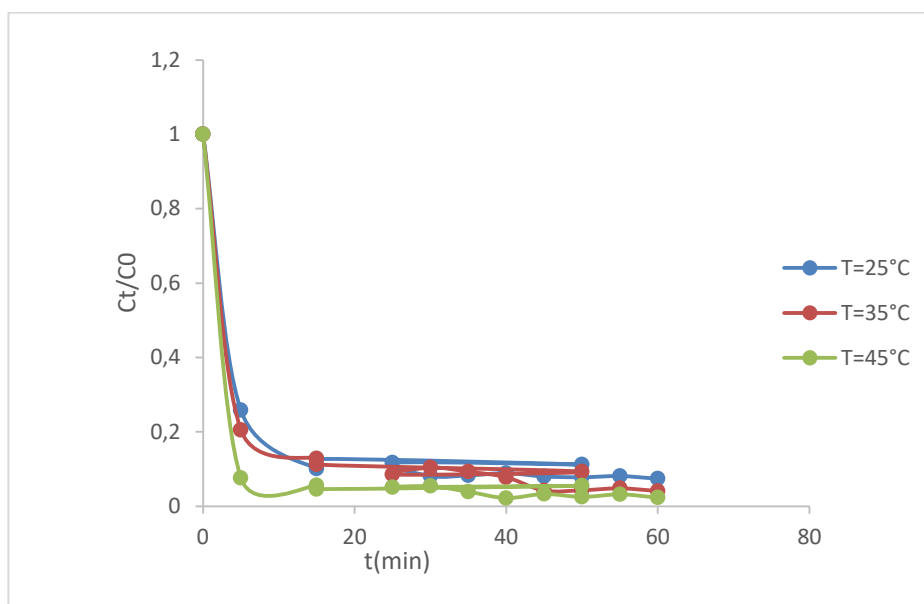


**Figure IV.7** L'effet de la concentration initiale sur la dégradation du CV, condition de la réaction :  $m=0.9$ ,  $V=1\text{ml}$ ,  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH}=7$ , ,  $t=60$  min.

## Discussion :

La dégradation du colorant CV sur le catalyseur a été étudiée à différentes concentrations initiales. D'après la figure, l'efficacité de la dégradation a diminué lorsque la concentration initiale passe de 20 à 40  $\text{mg L}^{-1}$ . La diminution de la dégradation à des concentrations plus élevées est due au nombre limité de sites d'adsorption disponibles pour le catalyseur. Le nombre limité de sites d'adsorption disponibles pour l'adsorption du colorant est à l'origine de la diminution de la dégradation à une concentration plus élevée. Lorsque les sites d'adsorption sont saturés, il n'y a plus d'adsorption.

## Effet de la température



**FigureIV.8** Effet de la température sur la dégradation du CV condition de la réaction :  
 $m=0.1g$ ,  $V=1ml$ ,  $C=20mg$ ,  $t=60min$ .

### Discussion :

L'influence de la température de réaction sur la dégradation du CV en présence du catalyseur. La température influence considérablement la vitesse de la réaction de dégradation du CV. Par exemple, après 20 minutes de réaction. L'augmentation de la température augmente la vitesse d'hydroxylation sur les sites actifs du catalyseur ce qui entraîne une production accrue de radicaux  $^{\circ}OH$ . En outre, une température de réaction plus élevée peut fournir plus d'énergie aux réactifs pour surmonter la barrière de l'énergie d'activation (Xu et al., 2006). Cet excès d'énergie conduit à une fréquence de collision plus élevée entre les radicaux  $^{\circ}OH$  et le CV

## Etude cinétique sur l'élimination du CV

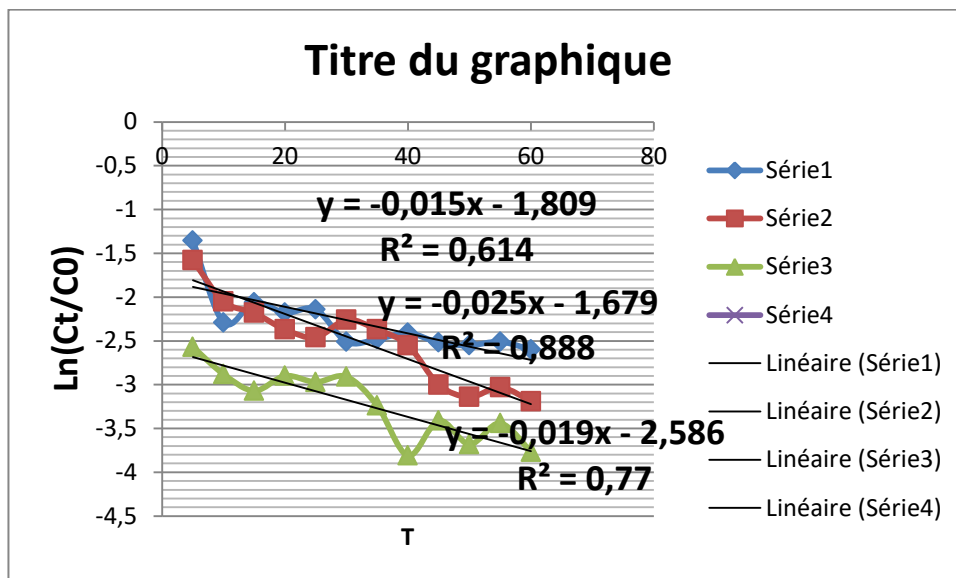


Figure IV.9 étude cinétique

### Discussion :

Les constantes de vitesse pour l'élimination du CV par le catalyseur NiO/ZT en présence de peroxyde d'hydrogène pour les différentes températures étudiées ont été calculées et le modèle approprié est le pseudo-premier ordre. La relation suivante peut exprimer la vitesse d'élimination du colorant (Eq. ) :

$$dc / dt = K_{app}C$$

où : C, t et  $K_{app}$  sont respectivement la concentration de CV le temps et la constante de vitesse apparente. Les linéaire de  $\ln C_0/C$ , où  $C_0$  est la concentration initiale de CV, en fonction du temps. et  $K_{app}$  a été déterminé à partir des pentes (FigIV.9).

Les résultats montrent que l'élimination du colorant par oxydation avec du peroxyde d'hydrogène catalysé par NiO/ZT suit un pseudo - premier ordre.

Les constantes de vitesse apparente  $K_{app}$  et le coefficient de détermination  $R^2$  à différentes température sont présentés dans le tableau .

## Valeur des constantes de vitesse en fonction du température

température	K	R <sup>2</sup>
T=25°C	0.015	0.614
T=35°C	0.025	0.888
T=45°C	0.019	0.77

# Conclusion générale

## Conclusion générale

Dans cette étude, l'activité catalytique du catalyseur supporté préparé par la technique d'imprégnation (zéolite imprégnée de nickel) sur la dégradation du colorant violet de cristal en présence de peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été étudiée. Les expériences ont permis de déterminer les conditions optimales de réaction pour la dégradation du CV, à savoir une température de réaction de 45 °C, une masse de catalyseur de 0,9 g, un volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1 mL et une concentration de CV de 20 mg/l. Dans ces conditions, le taux d'élimination du colorant de malachite verte a atteint un maximum de 96,8 % après 1 heure. L'étude cinétique a montré que la réaction de dégradation suit un modèle de pseudo-premier ordre. Les résultats de cette étude ont démontré la faisabilité et l'efficacité des catalyseurs supportés préparés par la méthode d'imprégnation humide tant qu'adsorbants potentiels et rentables pour l'élimination de colorants nocifs.

