



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 20 août 1955 -SKIKDA



Faculté de
Technologie
Département de
Pétrochimie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Industries Pétrochimique

Spécialité : catalyse en Génie Pétrochimique

Thème :

**ETUDE, SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DU CATALYSEUR
ZnO/Kaolin.
APPLICATION A LA DÉGRADATION EFFICACE DU COLORANT
CRYSTAL VIOLET**

Réalisé par :

- DJAMAI NESRINE INES
- LOUATI AMEL

Encadré par :

Dr. MOUMEN ABDELHAK

Année Universitaire 2023/2024

Remerciements

Louange à **Allah**, Seigneur de l'univers, de nous avoir accordé la santé, l'endurance et la volonté de couronner notre formation universitaire par ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de chimie de l'université 20 Aout 1955 – Skikda, grâce au docteur MOUMENE Abdelhak en tant qu'encadreur de notre mémoire, nous tenons à lui exprimer notre profonde reconnaissance et nos sincères remerciements. Son aide, son soutien, sa disponibilité sur le plan scientifique, expérimental et humain, nous ont permis de progresser et d'apprendre davantage.

Nos remerciements les plus vifs, vont tout particulièrement à nos parents qui ont joué un très grand rôle dans notre vie, en nous donnant un environnement idéal durant toute notre formation. Leur soutien moral et matériel nous ont été indispensable tout au long de nos études.

Ce travail représente le témoignage de notre connaissance et de notre estime à leurs égards.

Nos remerciements particuliers s'adressent au responsable du laboratoire de chimie de l'université 20 Août 1955 - Skikda ainsi qu'à tous les membres du laboratoire pour leur patience, assistance et sympathie.

Comme, nous adressons nos vifs et sincères témoignages de satisfaction à tous nos professeurs que nous avons eu durant toute notre formation universitaire.

Enfin, que toutes les personnes qui nous ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail, trouvent à travers ce témoignage nos remerciements.

Djamai Nesrine Inès & Touati Amel

Dédicaces

A mon très cher père,

Pour m'avoir soutenu à ce jour moralement et matériellement, pour son amour, ses sacrifices pour toute la famille, et ses encouragements. Que ce travail soit pour toi "père" un symbole de fierté, et un témoignage de ma profonde affection et de mon très grand respect. Qu'ALLAH tout puissant te préserve, t'accorde santé et bonheur.

A ma très chère mère,

Autant de phrases aussi, expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi.

Tu m'as comblé avec ta tendresse et ton affection tout au long de mon parcours. Tu n'as eu de cesse de me soutenir et de m'encourager moralement et matériellement durant toutes mes études. Qu'ALLAH tout puissant te protège et te donne la santé, le bonheur et une longue vie jonchée de pleins d'événements heureux.

A mes chers frères,

Zakaria et Iskander que j'aime énormément. Qui m'ont inspiré dans mes études, et m'ont toujours marqué beaucoup d'amour, d'encouragement et de soutien.

A Mes chères tantes,

Houda, Sabah, Amel, Nawel et Scherazed, qui ont eu toujours une place spéciale dans mon cœur. Elles étaient toujours à mes côtés pour m'apporter tout au long de mes études, soutien, et encouragements.

Ma très chère grande "Maman",

Qui vient de quitter ce bas monde pour Incha ALLAH un monde meilleur. Elle qui m'a câliné et donné beaucoup d'amour et de tendresse. Qu'elle repose en paix et qu'ALLAH tout puissant lui accorde sa miséricorde et puisse l'accueillir dans son vaste paradis auprès Incha ALLAH de mon grand-père.

Djamai Nesrine Inès

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à : A mes chers parents pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études, mon frère, mes sœurs et toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués

Enfin, à toute personne qui m'a aidé et encouragé soit de près ou de loin.

Louati Amel

Résumé :

Dans notre recherche, nous avons démontré l'activité catalytique d'un catalyseur supporté (ZnO-KL) préparé par la technique d'imprégnation humide dans la réaction de dégradation du colorant cristal violet (CV) en présence de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂).

La dégradation maximale a été obtenue en optimisant plusieurs variables clés, notamment la concentration du colorant, la masse du catalyseur, la température et le volume de H₂O₂. Les paramètres optimaux de dégradation sont les suivants :

0,5 g de catalyseur, 1 ml de volume H₂O₂, 0,08 mg/l et 45°C. L'efficacité et le temps requis pour la décoloration du cristal violet (CV) sont respectivement de 99,4 % et de 30 minutes. L'équation du pseudo-premier ordre a été considérée comme un modèle approprié pour décrire la cinétique de dégradation du CV, comme le montrent les résultats de l'étude cinétique.

Les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'oxydation est exothermique. L'application du catalyseur supporté pour la dégradation du CV est une proposition viable.

Les Mots clés : Catalyseur, Crystal violet, oxydation catalytique, dégradation.

Abstract:

In our research, we have demonstrated the catalytic activity of a supported catalyst (ZnO-KL) prepared by the wet impregnation technique in the degradation reaction of crystal violet (CV) dye in the presence of hydrogen peroxide (H₂O₂).

The maximum degradation was achieved by optimizing several key variables, including the dye concentration, catalyst mass, temperature, and H₂O₂ volume. The optimal degradation parameters are as follows:

The optimal conditions for the degradation of crystal violet (CV) were found to be 0.5 g catalyst, 1 ml solution, 0.08 mg/l, and 45°C. The efficiency and time required for the decolorization of crystal violet (CV) were found to be 99.4% and 30 minutes, respectively. The pseudo-first-order equation was deemed an appropriate model to describe the degradation kinetics of CV, as evidenced by the results of the kinetic study.

Thermodynamic parameters indicate that the oxidation process is exothermic.

The application of the supported catalyst for the degradation of CV is a viable proposition.

Keywords : Catalyst, Crystal violet, catalytic oxidation, degradation.

ملخص:

في بحثنا، أظهرنا النشاط التحفيزي لمحفز مدعوم تم تحضيره بتقنية التشريب الرطب في تفاعل تحلل الصبغة البنفسجية البلورية (CV) في وجود بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2). تم تحقيق أقصى قدر من التحلل من خلال تحسين العديد من المتغيرات الرئيسية، بما في ذلك تركيز الصبغة وكتلة المحفز ودرجة الحرارة وحجم H_2O_2 معلمات التحلل المثلى هي كما يلي:

وُجد أن الظروف المثلى لتحلل البنفسج الكريستالي (CV) هي 0.5 جم من المحفز، و 1 مل من المحلول، و 0.08 مجم/لتر، و 45 درجة مئوية. تم العثور على الكفاءة والوقت اللازمين لإزالة اللون البنفسجي البلوري (CV) بنسبة 99.4% و 30 دقيقة على التوالي.

اعتُبرت المعادلة الزائفة من الدرجة الأولى نموذجًا مناسبًا لوصف حركية تحلل CV، كما يتضح من نتائج الدراسة الحركية. تشير المعلمات الديناميكية الحرارية إلى أن عملية الأكسدة طاردة للحرارة. يعد تطبيق العامل المحفز المدعوم لتدهور CV اقتراحًا قابلاً للتطبيق

الكلمات المفتاحية: المحفز، البنفسج البلوري، الأكسدة التحفيزية، التحلل

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques	

Partie I

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Etudes bibliographiques sur la catalyse

1. Introduction	5
I.1. La catalyse	5
I.2. Généralité (aperçu)	5
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	11
I 3. Catalyseur	12
I.3.1. Définition	12
I.3.2. Classifications des catalyseur solides	13
I.3.3. Propriétés et caractéristiques des catalyseurs industriels	15
I.3.3.1. Les propriétés intrinsèques	17
I.3.3.2. Les propriétés techniques	18
I.3.4. Mode d'action d'un catalyseur	18
I.4. L'acte catalytique : description et analyse	18
I.4.1 Mécanisme d'action d'un catalyseur	18
I.4.2 . Description qualitative de l'acte catalytique	21
I.5. Méthodes de préparation des catalyseurs	23
I.5.1 Préparation des catalyseurs massiques	23

I.5.1.1. Méthode céramique	24
I.5.1.2. Méthode de la chimie douce	24
I.5.2. Les méthodes de préparation des catalyseurs supportés	25
Références bibliographiques	

Chapitre II : Etudes bibliographiques sur les colorants organiques / cristal violet

II.1. Introduction	30
II.2. Généralités sur les colorants	30
II.3. Classification des colorants	31
II.4. Utilisation des colorants	33
II.5. Toxicités des colorants	33
II.6. Cristal violet	34
II.6.1. Définition	34
II.6.2. Structure chimique du violet cristal	35
II.6.3. Propriétés Acido-Basique	35
II.6.4. Utilisation du crystal violet	35
II.6.5. Toxicités du crystal violet	35
Références bibliographiques	

Chapitre III : Etudes bibliographiques sur les Argiles

III.1. Introduction	38
III.2. Généralités sur argiles	38
III .2.1 Les matériaux argileux	39
III.2.2 Nomenclature des argiles	40
III.2.3 Propriétés acido-basiques des sites réactionnels	40
III.2.4. Acidité des argiles	43
III.3. Minérale argileux : Kaolin	44
III.3.1. Généralités	44
III.3.2. Composition chimique	45
III.3.3. Classification des kaolins	45

III.4. Applications de kaolin	47
Références bibliographiques	

Chapitre IV : Méthode de préparation des catalyseurs supportés

IV.1. Introduction	52
IV.2. Généralité sur les catalyseurs supportés	52
IV.2.1. Définition	52
IV.2.2. Intérêts	53
IV.2.3. Définition de support	53
IV.2.4 Le rôle de support	53
IV .2.5 Nature de support	54
IV.3 Synthèse de catalyseurs supportés	54
IV.3.1. Méthodes par imprégnation	54
IV.3.1.1. L'imprégnation	55
IV.3.1.2. Le séchage	56
IV.3.1.3. Calcination et activation	57
IV. 3.2. Méthode par précipitation	58
Références bibliographiques	

Partie II

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre V : Matériels et Méthodes

V.1. Introduction	62
V.2. Matériels et réactifs	62
V.2.1. Matériels	62
V.2.2. Produits utilisés	62
V.3. Techniques d'analyses	64
V.3.1. Spectrophotomètre UV visible	64
V.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de fourier	65
V.3.3. Fluorescences des rayons X	66
V.3.4. Diffraction des rayons X	66
V.4. Préparation du support (Kaolin)	67
V.4.1. Géologie et situation géographique du Kaolin de [Tamazert]	67
V.4.2. Synthèse du catalyseur ZnO-NPs/kaolin	68
V.5. Etalonnage de solution	70
V.5.1. Cinétique de dégradation du colorant CV	70
V.6. Test catalytique	70

Chapitre VI : Résultats et discussions

VI.1. Introduction	72
VI.2. Caractérisation expérimentale du support et du catalyseur	72
VI.2.1. Composition chimique	72
VI.2.2. Analyse FT-IR et XRD du catalyseur	72
VI.3. Traçage de la courbe d'étalonnage et courbe d'équilibre	74

VI.4. Etude de l'effet de divers paramètres expérimentaux	75
VI.4.1. Effet du volume de H ₂ O ₂	75
VI.4.2. Effet de la masse d'adsorbant	76
VI.4.3. Effet de la concentration	77
VI.5.4. Effet de la température	77
VI.5. Etude cinétique d'élimination du colorant cristal violet	78
VI.6. Les paramètres thermodynamiques	79
VI.7. Mécanisme de dégradation du CV	80
Conclusion générale	81
Références bibliographiques	

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Schéma très simplifié d'interactions entre molécules de réactif R et catalyseur pour donner un produit P (Catalyse homogène)	7
Figure I.2	Variation avec le pH du coefficient de vitesse apparente des réactions catalysées par un acide et/ou une base	8
Figure I.3	Schéma très simplifié d'interactions entre molécules du réactif R et un catalyseur pour donner un produit P ou des produits P + Q, (Catalyse hétérogène)	10
Figure I.4	Diverses formes de grains de catalyseur	13
Figure I.5	Evolution de l'énergie potentielle d'un système réactionnel	20
Figure I.6	Les cinq étapes d'une réaction catalytique	22
Figure II.1	Molécule d'un colorant azoïque	32
Figure II.2	Molécule d'un colorant anthraquinonique	32
Figure. II.3	Structure chimique du violet cristal	35
Figure III.1	Échantillon d'argile	39
Figure III.2	Représentation schématique d'un feuillet de phyllo silicate	40
Figure III.3	Etat de charge des surfaces d'une plaquette de kaolinite	42
Figure III.4	Échantillon du kaolin sous forme solide	44
Figure III.5	Structures des minéraux argileux de type 2:1 (a); de type 1:1(b)	47
Figure V.1	Structure chimique de cristal violet	63
Figure V.2	Schéma d'un spectrophotomètre	65
Figure V.3	Schéma d'une spectroscopie infrarouge	66
Figure V.4	Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).	67
Figure V.5	Localisation géographique du gisement de Tamazert	67
Figure V.6	Les étapes de préparation du support	68
Figure V.7	Les étapes de préparation du catalyseur	69
Figure V.8	Solution mère de CV	70

Figure VI.1	Spectres FTIR de catalyseur 5% ZnO/Kolin	73
Figure VI.2	Diffractogramme de catalyseur 5% ZnO/Kaolin	74
Figure VI.3	Courbe d'étalonnage du méthyle rouge	74
Figure VI.4	Effet du volume de H ₂ O ₂ sur la dégradation du CV, Conditions de réaction : [CV]= 80 mg/l, masse de catalyseur = 0,5 g, et pH = 7	75
Figure VI.5	Effet de la masse du catalyseur sur la dégradation du CV, Conditions de réaction : [CV]= 80 mg/l, H ₂ O ₂ = 1ml, T= 25 °C et pH = 7	76
Figure VI.6	Effet de la concentration du CV, Conditions de réaction : H ₂ O ₂ = 1ml, dose de catalyseur = 0,5 g, et pH = 7	77
Figure VI.7	Effet de la température sur la dégradation du CV, Conditions de réaction : [CV]= 80 mg/l, H ₂ O ₂ = 1ml, dose de catalyseur = 0,5 g, et pH = 7	78
Figure VI.8	Application du model cinétique du pseudo-premier ordre du CV sur le ZnO/KL	79
Figure VI.9	Représentation de ln (K _{app}) en fonction de la température (1/T).	80

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	Tous les cas théoriques de la catalyse hétérogène	10
Tableau I.2	Comparaison entre la catalyse homogène et hétérogène.	11
Tableau I.3	Classification des catalyseurs solides	14
Tableau II .1	Principaux groupes chromophores et auxochromes	31
Tableau II. 2	Propriétés physico- chimique de violet cristallisé	34
Tableau III .1	Les valeurs de HO de Hammett pour des différents types d'argiles	43
Tableau III .3	Les applications du kaolin	48
Tableau V .1	Propriétés physico-chimiques du Cristal Violet	64
Tableau VI .1	Composition chimique du kaolin	72
Tableau VI .2	Coefficient de détermination R^2 et constantes de vitesse apparente K_{app}	79
Tableau VI .3	Comparaison de l'efficacité de ZnO/KL avec celle d'autres travaux	81

Listes des abréviations

CV : Crystal violet

Zn : Zinc

ZnO : Oxyde de zinc

ZnSO₄ : Sulfate de zinc

KL : Kaolin

FTIR : Infrarouge transformée de Fourier (Fourier transform infrared)

XDR : Diffraction des rayons X

***Introduction
générale***

Introduction générale :

Les eaux polluées provenant de diverses sources contiennent des composés toxiques qui ont des effets néfastes sur l'environnement. Il est important de noter que ces effets nocifs ne se limitent pas à l'environnement, mais affectent également les êtres humains en particulier [1]. L'industrie textile est considérée comme l'une des plus grandes sources de pollution de l'eau en raison de l'énorme quantité de déchets de teinture qu'elle produit [2]. Ces colorants sont largement utilisés dans diverses industries, notamment le caoutchouc, le papier, les cosmétiques et les plastiques.

Le colorant synthétique Crystal Violet 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 [3]. Dans cette étude, le Crystal violet a été choisi comme polluant. En raison de leur classification comme colorants toxiques et cancérigènes, il est devenu nécessaire de les éliminer des eaux usées. L'élimination des colorants nocifs des eaux usées colorées est devenue un sujet de grand intérêt pour les scientifiques. De nombreuses techniques d'élimination des colorants ont été rapportées, y compris des méthodes physiques, chimiques et biologiques [4]. Ces méthodes comprennent la filtration, la précipitation, la floculation, le traitement électrochimique, l'adsorption et l'échange d'ions [5]. Parmi ces techniques, l'adsorption est considérée comme la méthode la plus efficace pour la dégradation des polluants organiques tels que les colorants [6]. Cependant ces techniques, ont montré certains inconvénients. Pour éviter ces inconvénients, des études récentes se sont concentrées sur d'autres méthodes économiques et écologiques, telles que l'oxydation catalytique au peroxyde humide (CWPO) [7]. Dans ce processus, du peroxyde d'hydrogène et un catalyseur sont ajoutés, ce qui s'est avéré rentable pour dégrader même les polluants les plus complexes [8]. L'avantage le plus important de cette méthode est sa faible consommation d'énergie. Les catalyseurs hétérogènes, comme les catalyseurs supportés, sont largement utilisés dans le traitement de l'eau [9]. Les nanoparticules d'oxyde semi-conducteur sont souvent utilisées pour la dégradation des colorants en raison de leur efficacité, de leur stabilité chimique, de leur surface élevée, de la taille uniforme et de leurs pores. Les nanoparticules de TiO₂, MnO₂, CuO et ZnO sont parmi les photocatalyseurs les plus couramment utilisés [10]. Divers matériaux, dont le verre de silice et l'argile, ont été utilisés comme supports pour les différentes nanoparticules [11]. L'argile est un matériau écologique couramment utilisé pour créer des nanocomposites en raison de sa nature non toxique. Parmi ces matériaux, le kaolin, une argile non toxique, a fait l'objet d'études approfondies en tant que support de catalyseur. En tant qu'argile naturelle, le kaolin est un matériau prometteur [12]. Dans cette étude, nous avons

synthétisé un catalyseur supporté en imprégnant de l'oxyde de zinc sur un matériau naturel local. L'activité du catalyseur a été testée dans la décoloration de l'eau contenant le crystal violet (CV). L'étude a pris en compte des paramètres opérationnels clés tels que le dosage du catalyseur, volume de H₂O₂, la concentration initiale du polluant, et la température. 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 :

Le premier chapitre consiste en une étude bibliographique sur la catalyse.

Le second chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les colorants organiques/crystal violet.

Le troisième chapitre est attribué à une étude bibliographique sur les argiles.

Le quatrième chapitre est destiné à une étude bibliographique sur les catalyseurs supportés.

Le cinquième chapitre, nous présenterons les méthodes et matériels utilisés.

Le sixième chapitre est réservé à la présentation des résultats et discussions concernant l'élimination du colorant Crystal violet par la technique d'oxydation catalytique.

Enfin, cette étude se terminera par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] Soon, A.N., Hameed, B.H.: Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*, 269, 1–16(2011).
- [2] Gümüş, D., Akbal, F.: Photocatalytic degradation of textile dye and wastewater. *Water Air Soil Pollut* 216(1–4),117–24(2011).
- [3] Bazrafshan,E., Zarei,A.A., Nadi, H., Zazouli, M.A.: Adsorptive Removal of Methyl Orange and Reactive Red 198 dyes by *Moringa. Peregrina* Ash vol 21, 105–113 (2014)
- [4] Júnior,O.G., Santos, M.G.B., Nossol, A.B., Starling, M.C.V., Trovó, A.G.: Decontamination and toxicity removal of an industrial effluent containing pesticides via multistage treatment: coagulation-flocculation-settling and photo-Fenton process. *Process safety and environmental protection* 147, 674-683(2021).
- [5] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P.: Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Biores. Technol* 77(3), 247-255(2001).
- [6] Bharathi, K.S., Ramesh, S.T.: Removal of dyes using agricultural waste as low-cost adsorbents. a review. *Appl. Water Sci* 3,773-790 (2013)
- [7] Huling, S.G., Jones, P.K., and Lee.: Iron optimization for Fenton-driven oxidation of MTBE-spent granular activated carbon. *Environmental Science&Technology*41,4090–6(2007)
- [8] Carrillo, A., Carriazo, J.: Cu and Co oxides supported on halloysite for the total oxidation of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental* 164, 443-452(2015).
- [9] De León,M.A., Castiglioni,J., Bussi, J., Sergio, M.: Catalytic activity of an iron-pillared montmorillonitic clay mineral in heterogeneous photo-Fenton process. *Catalysis Today*133, 600-605(2008).
- [10] Tatarchuk,T., Danyliuk, N. Shyichuk, A., Macyk, W., Naushad, M.: Photocatalytic degradation of dyes using rutile TiO₂ synthesized by reverse micelle and lowtemperature methods: real-time monitoring of the degradation kinetics. *J. Mol. Liq* 342, 117407(2021).
- [11] Mahamallik, P., Pal, A.: Degradation of textile wastewater by modified photo-Fenton process: Application of Co (II) adsorbed surfactant-modified alumina as heterogeneous catalyst. *Journal of environmental chemical engineering* 5, 2886-2893(2017).
- [12] He, K., Yan, M., Huang, Z., Zeng, G., Chen, A., Huang, T., Li, H., Ren, X., Chen, G.: Fabrication of ploydopamine–kaolin supported Ag nanoparticles as effective catalyst for rapid dye decoloration. *Chemosphere* 219, 400–408(2019).

Partie I
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I
Etudes
bibliographiques sur la
catalyse

I.1. Introduction :

Le procédé de catalyse est devenu une science, puisant son pouvoir innovant dans une approche pluridisciplinaire naturelle confortée par l'utilisation d'un arsenal de méthodes et techniques avancées.

L'utilisation de la catalyse nous permet de piloter précisément les réactions chimiques.

La catalyse peut contribuer à économiser les matières premières utilisées et à réduire les déchets produits par les réactions grâce au développement de catalyseurs de plus en plus sélectifs, mais aussi à limiter les quantités d'énergie et d'eau nécessaires aux réactions, créer des passerelles entre les différents types de catalyses (hétérogène, homogène, enzymatique encore exploratoires).

Les concepts émergents de catalyse hybrides, à l'interface entre ces différentes approches, devraient permettre de concevoir des systèmes catalytiques inédits de plus en plus éco efficaces, la catalyse suscite un intérêt particulier dans le paysage de la recherche, pour répondre rapidement à ses enjeux fondamentaux.

I.2. La catalyse :

I.2.1 Généralité (aperçu) :

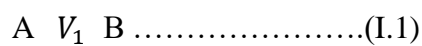
Dès 1835 Berzelius appel « catalyse » :

L'augmentation de la vitesse d'une réaction chimique due à la présence de certaines substances qui restent inchangées pendant la réaction ; en 1895 Oswald définit un « catalyseur » comme « une substance que par sa présence, modifie la vitesse d'une réaction, mais qu'on retrouve inchangée à la fin de la réaction »

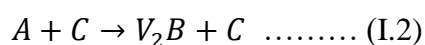
I.2.2. Définition de la catalyse :

C'est le processus réactionnel par lequel une substance, « la catalyse » augmente la vitesse d'une réaction sans intervenir dans le bilan massique :

Ainsi la réaction sans catalyseur



Et la réaction avec catalyseur



Avec

V1 et V2 : les vitesses des réactions (1) et (2) respectivement.

C : est le catalyseur.

La catalyse est dite positive, si le catalyseur à un effet accélérateur sur la réaction.

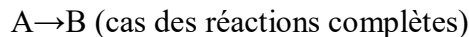
La catalyse est dite négative, si au contraire le catalyseur à un effet retardateur sur la réaction c'est le cas des inhibiteurs. [1]

✓ **Conséquence de la catalyse :**

- L'action catalytique est purement cinétique, il en découle les conséquences suivantes :

La catalyse ne favorise que les réactions thermodynamiquement possible (dans des conditions de température et de pression définies, aucun catalyseur ne permettra de la réaliser.

- La catalyse ne modifie pas le bilan thermodynamique d'une réaction.
- Si une réaction est thermodynamiquement possible, et chimiquement est irréversible, telle que :

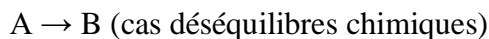


L'action du catalyseur sera d'augmenter la vitesse de réaction, de sorte que la transformation complète du réactif a un produit B, se produise plus au moins rapidement.

C'est-à-dire :

Accélérer les réactions.

- Si une réaction est thermodynamiquement réversible, telle que :



Le catalyseur agira de la même manière sur les deux vitesses de réaction, et donc : ne modifiera pas l'équilibre, mais permettra de l'atteindre plus rapidement. [2]

I.1.1. Les types de catalyse : [3,1,4]

La catalyse se répartie en deux principales catégories ; la catalyse homogène et la catalyse hétérogène :

I.2.3.1. La catalyse homogène :

C'est lorsque le catalyseur et le milieu réactionnel sont de la même phase ; dans ce cas la réaction se déroule dans tout le volume occupé par le système : elle est d'autant plus rapide que la concentration en catalyseur est élevée (Figure I.1)

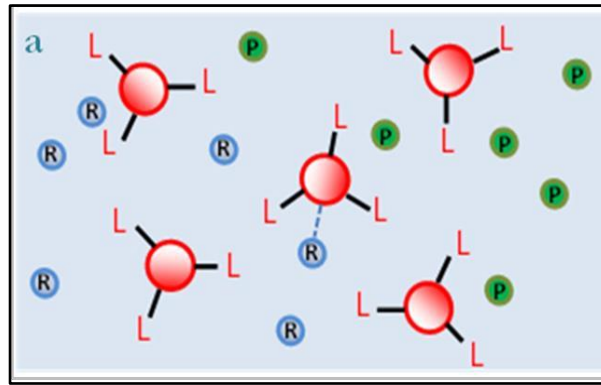


Figure I.1 : Schéma très simplifié d'interactions entre molécules de réactif R et catalyseur pour donner un produit P (Catalyse homogène)

I.2.3.1.1. Catalyse en phase gazeuse :

C'est lorsque le catalyseur ainsi que le mécanisme réactionnel sont tous les deux en phase gazeuse.

Un grand nombre de réactions catalysées en phase gazeuse sont des réactions en chaîne, mais il n'existe pas de mécanisme général, car chaque réaction catalysée en phase gazeuse est un cas particulier.

On peut en citer quelques exemples, tel que l'oxydation du dioxyde de soufre en trioxyde de soufre par l'effet d'oxyde d'azote, ou la décomposition de l'ozone en oxygène par l'action de molécules de brome.

I.2.3.1.2. Catalyse en phase liquide :

C'est lorsque le catalyseur et le mécanisme réactionnel sont tous les deux des liquides. la réaction de réduction entre les ions césium et ions thallium en est un exemple, c'est une réaction extrêmement lente, qui est catalysée par des ions d'argent ; ou l'hydrolyse aqueuse du bromure de méthyle, catalysée par des iodures.

I.2.3.1.3. Catalyse acido-basique :

C'est une des formes de catalyse en solution, dont le mécanisme reste assez reproductible. Le solvant est généralement l'eau car c'est souvent de la catalyse en solution aqueuse.

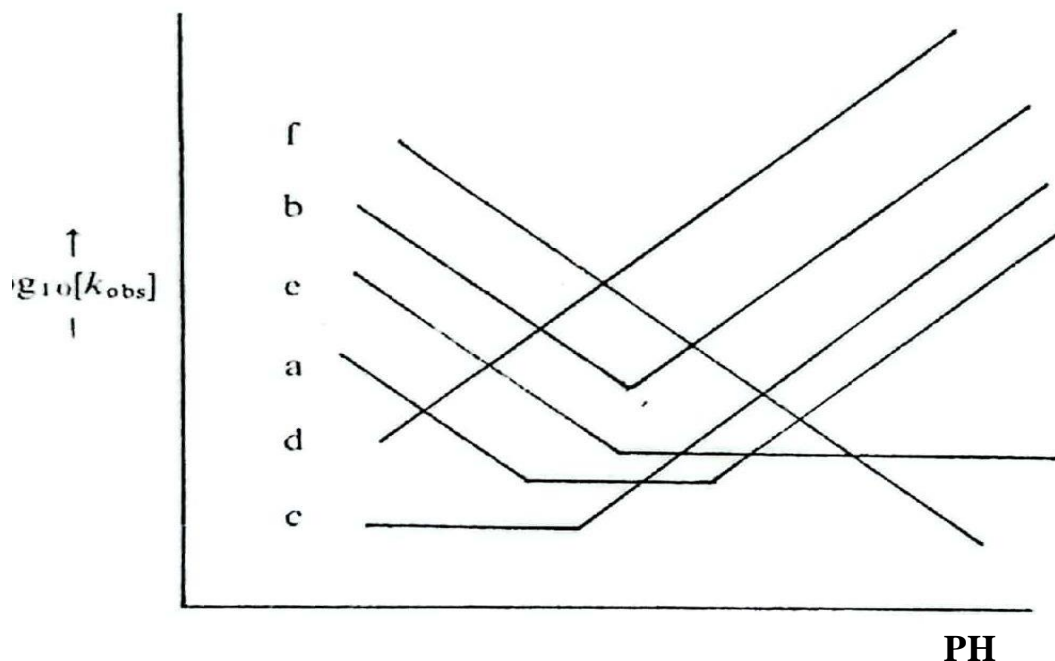


Figure I.2 : Variation avec le pH du coefficient de vitesse apparente des réactions catalysées
Par un acide et/ou une base. [3]

Ainsi :

La courbe (a) représente le cas d'une réaction catalysée par un acide et une base faible. Dans ce cas l'action catalytique du solvant amphotère est toujours importante et non négligeable.

La courbe (b) représente le cas d'une réaction catalysée par un acide et une base forte. Dans ce cas l'action catalytique du solvant amphotère est toujours négligeable.

Les courbes (c) et (d) représentent le cas d'une réaction catalysée par une base forte. Suivant le type de réaction induit, l'action catalytique du solvant peut être négligeable (d) ou non (c).

Les courbes (e) et (f) représentent le cas d'une réaction catalysée par un acide fort. Suivant le type de réaction induit, l'action catalytique du solvant peut être négligeable (f) ou non (e).

A- Catalyse acide :

Le rôle catalytique des acides, connu depuis Berzelius, a été amplement étudié par Oswald dans les années 1880 et l'halogénéation de l'acétone (2-propanone) en milieu acide est un exemple. Toutefois, le terme général de catalyse acide n'est pas tout à fait exact, car dans certains cas, il s'avère que l'étape déterminante pour la vitesse, est une dissociation monomoléculaire d'une espèce protonée, de sorte que la base conjuguée ne joue plus le rôle d'accepteur de proton, c'est ce qui se produit par exemple lors de l'hydrolyse d'un acétaldéhyde.

B- Catalyse Basique :

C'est la catalyse des mécanismes réactionnels en solution, par des bases ; certains mécanismes sont catalysés aussi bien par des acides que des bases, mais les deux mécanismes sont totalement différents, c'est le cas de l'halogénéation de l'acétone qui est également catalysé par la présence d'ions OH.

I.2.3.1.4. L'Autocatalyse :

C'est lorsque la réaction chimique produit son propre catalyseur, ce dernier peut alors être l'un des réactifs ou l'un des produits de réaction. La réduction par l'acide oxalique COOH-COOH d'une solution de permanganate de potassium KMnO_4 en milieu sulfurique, est catalysée par l'ion manganoux Mn^{2+} , formé au cours de la réaction.

I.2.3.1.5 La catalyse enzymatique :

C'est la catalyse par les enzymes, qui sont des protéines dont le poids moléculaire avoisine 105, et qui contiennent des centaines d'acides aminés.

Les enzymes jouent un rôle catalytique important dans le monde animal et végétal :

L'enzyme approche d'une molécule du « Substrat » et s'y attache sur un site spécifique où se déroule la réaction : réduction, hydrolyse, isomérisation, addition, transfert de groupe d'atomes et oxydation, car diverses réactions s'effectuent avec le concours des enzymes comme catalyseurs.

I.2.3.2. Catalyse hétérogène : [4,5]**I.2.3.2.1. Définition :**

C'est un autre cas de catalyse, qui traduit tout processus chimique utilisant un catalyseur dont la phase est différente de celle des réactifs ; Dans le tableau suivant sont présentés tous les cas théoriques envisageables :

Tableau I.1 : Tous les cas théoriques de la catalyse hétérogène [6]

	Phase du Catalyseur	Phase des Réactions
1er Cas	Gaz	Liquide
		Solide
2eme Cas	Liquide	Gaz
		Solide
3eme Cas	Solide	Gaz
		Liquide

Dans la pratique, on ne rencontre principalement que le troisième (3eme) cas : une phase de réactifs en phase liquide en contact avec un ou des catalyseurs en phase solide (réacteurs à lit fixe, à lit fluidisé...).

Les études expérimentales menées sur ce cas, indiquent que le processus réactionnel a lieu à la surface du catalyseur, c'est pour cela que ce type de catalyse est également appelé **Catalyse de contact** ou **Catalyse de surfaces**.

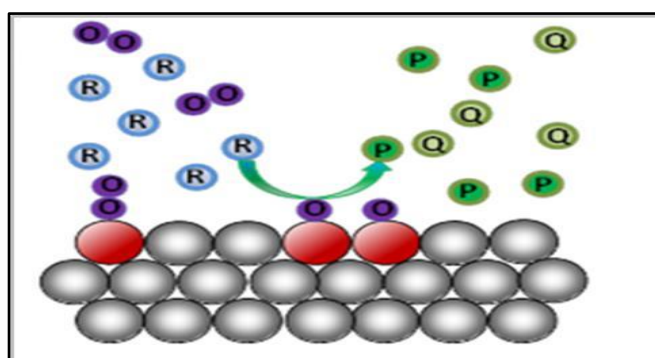


Figure I.3 : Schéma très simplifié d'interactions entre molécules du réactif R et un catalyseur pour donner un produit P ou des produits P + Q, (Catalyse hétérogène)

Les deux types de catalyse présentent certaines bonnes activités et sélectivités. Une comparaison entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes [7,8] est présentée dans le Tableau I.2

Tableau I.2 : Comparaison entre la catalyse homogène et hétérogène

	Catalyse Homogène	Catalyse Hétérogène
Activité	haute	Variable
Sélectivité	élevée	Variable
État de la réaction	douce	Dure
Temps de vie du catalyseur	variable	Longtemps
Sensibilité à la désactivation	basse	Haute
Problèmes dus à la diffusion	aucun	difficile à résoudre
Le recyclage du catalyseur	habituellement difficile	peut facilement être fait
Les propriétés électriques et stériques	Changent facilement	aucune variation possible
Mécanisme	Des modèles réalistes existent	non évident

I.2.3.2.2. Le Cycle Catalytique Hétérogène :

L'acte catalytique s'opère entre un catalyseur Solide et une phase réactionnelle Fluide, le processus catalytique aura lieu donc à l'interface Solide-Fluide des deux phases en contact, c'est un cycle catalytique qui se déroule selon les étapes suivantes :

- A** - Transfert des réactifs vers la surface du catalyseur Solide.
- B** - Adsorption des réactifs sur le Catalyseur
- C** -Interaction entre réactifs adsorbés à la surface et formation de nouveaux produits.
- D** - Désorption des produits de la surface du catalyseur.
- E** - Transfert des produits du catalyseur vers le fluide.

I.2.4. Importance de la catalyse hétérogène :

En chimie, on parle de la catalyse hétérogène lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans plusieurs phases. Généralement, le catalyseur est solide et les réactifs sont gazeux ou une solution aqueuse. [5]

La catalyse hétérogène est d'une importance primordiale dans de nombreux domaines de l'industrie chimique et le secteur de l'énergie. L'importance de la catalyse hétérogène est mise en évidence via les prix Nobel par Fariz Haber en 1918, Carl Bosch en 1931, Irving Langmuir en 1932 et Gerhard Erre en 2007. [5,9]

I.3. Catalyseur :

I.3.1 Définition :

Un catalyseur peut être un solide, un liquide ou un gaz, qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux.

Le catalyseur est donc le cœur même d'un procédé catalytique. Bien connaître son action et le mettre au point est un élément clé dans l'aboutissement du procédé industriel désiré. Cette démarche doit obligatoirement passer par trois étapes :

a. La sélection de ou des agents actifs : correspond aux choix de la phase active du catalyseur, ce choix est déterminé par :

- L'analyse détaillée de la transformation à réaliser ;
- Etablir une liste des espèces catalytiques susceptibles de posséder l'activité catalytique optimale pour ce type de transformation ;
- Mettre en œuvre une expérimentation exploratrice afin de déterminer les espèces catalytiques les plus intéressantes pour la transformation étudiée.

b. La mise au point du catalyseur (à l'échelle laboratoire) : une fois que les espèces ou agents actifs ont été sélectionnés, il faudra en édifier un système catalytique répondant aux exigences requises à la transformation étudiée, il faudra toutefois veiller à ce que cette mise au point soit reproductible à l'échelle pilote, puis industrielle si les résultats sont satisfaisants.

Cette mise au point doit cerner de façon spécifique :

- L'activité du catalyseur, qui se traduit par son action sur la vitesse de réaction, de sorte qu'une grande activité correspond à une vitesse de réaction élevée, qui se traduira par une productivité élevée,
- La sélectivité du catalyseur, c'est-à-dire sa capacité à promouvoir la réaction désirée tout en limitant les réactions parasites ;
- La stabilité du catalyseur, qui correspond à sa capacité de maintenir ses propriétés le plus longtemps au cours du temps ;
- Sa morphologie, c'est-à-dire sa forme et sa granulométrie, qui doivent être adaptés au procédé catalytique étudié ;

- Sa résistance mécanique, à l'écrasement, à l'attrition, aux frottements et à l'abrasion
 - Ses caractéristiques thermiques ;
 - Sa régénéralité afin de déterminer les conditions nécessaires qui lui permettront de retrouver partiellement ou totalement ses propriétés initiales ;
 - Sa reproductibilité, de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle ;
 - Son originalité c.à.d. Son apport novateur par rapport aux catalyseurs usuels ;
 - Son coût de production et d'utilisation.
- c. La mise en œuvre du catalyseur industriel :** doit se baser sur les critères suivants :
- Choix et optimisation du ou des réacteurs ;
 - L'optimisation des conditions opératoires ;
 - L'optimisation du procédé étudié dans son ensemble, en fonction des propriétés mécaniques et catalytiques du catalyseur retenu et des propriétés thermiques de la transformation.

Il faut également différencier le catalyseur d'un promoteur qui est une substance qu'on ajoute au catalyseur afin d'en augmenter l'efficacité, et qui est consommée en augmentant la vitesse de la réaction.

I.3.2. Classification des catalyseurs solides :

Il est possible de classer les catalyseurs en deux grandes familles : les catalyseurs massiques et les catalyseurs supportés.

Comme présenté sur la figure I.4, on peut utiliser des formes et des tailles variées de grain de catalyseur selon l'application concernée.

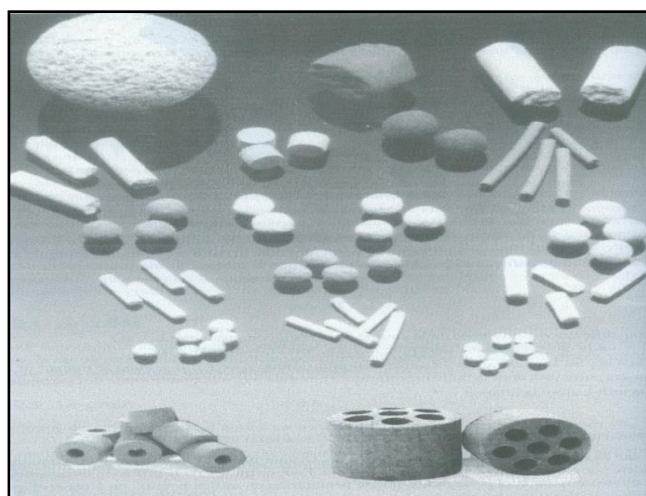


Figure I.4 : Diverses formes de grains de catalyseur [10]

Tableau I.3 : Classification des catalyseurs solides [11]

Classes de solides	Familles de réactions	Exemples
1. Métaux (conducteurs)	Hydrogénations Déshydrogénations Hydrogénolyses Oxydations (synthèse de NH ₃)	Fa, 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 Ni ₃ S ₂ , Co S ₈
3. Oxydes isolants et acides	Hydratations Déshydratations Isomérisations Polymérisations Alkylation Cracking ...etc.	Zéolites échangées <i>SiO₂ - Al₂O₃</i> <i>SiO₂ - MgO</i> <i>Al₂O₃ + (ClO_uF)</i> 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 m²/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. [12]

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.

I.3.3. Propriétés caractéristiques des catalyseurs industriels :

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

A : il diminue la quantité d'énergie nécessaire pour le déclenchement d'une réaction.

B : il modifie la vitesse de réaction, mais il n'affecte pas le début ou la fin de la réaction.

C : il peut être lié aux réactifs au cours de la réaction, mais il s'en détache à la fin.

D : il ne change pas chimiquement avant ou après la réaction.

Propriétés :

1. Activité

Une grande activité, c'est-à-dire l'obtention d'une vitesse de réaction élevée qui se traduira par une productivité élevée. [13]

2. Sélectivité

Un bon catalyseur est sélectif et permet la formation d'un seul type de produit alors que la réaction peut suivre de nombreux chemins, il permet d'obtenir de bons rendements de produit désiré en réprimant les réactions parasites. [13,14]

3. Stabilité

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

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

4. Régénérabilité

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

5. Reproductibilité

Elle consiste à vérifier les caractéristiques de plusieurs catalyseurs issus d'un même procédé de préparation. [13]

➤ **Les phénomènes de surfaces :**

1. L'adsorption

Chaque molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui finalement peut aboutir à la liaison de cette particule avec la surface qui reste dans les conditions propices, le processus durant lequel une molécule ou un atome incide à une surface reste sur cette surface après impact est appelé adsorption. Suivant la nature et l'intensité des forces de liaisons mises en jeu, on distingue l'adsorption chimique. [14,15]

1.1 L'adsorption physique (physisorption)

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

1.2 L'adsorption chimique (chimisorption)

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

➤ **La désactivation des catalyseurs :**

Les catalyseurs ont une vie longue et active mais ils ne sont pas éternels. Ils peuvent perdre leur activité ou leur sélectivité pour plusieurs raisons. [16,14]

1. Empoisonnement

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

2. Encrassement

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

3. Diminution de l'aire active par frittage

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

4. Perte des espèces actives

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

I.3.3.1. Les propriétés intrinsèques :

- **Activité**

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.

- **Sélectivité**

Des réactifs donnés peuvent conduire à des produits de réactions différentes selon la façon de les utiliser. Aussi, si l'on souhaite fabriquer un produit déterminé dans un état assez pur, on a intérêt à mettre en œuvre un catalyseur spécifique de la réaction qui conduit au produit cherché. En augmentant la vitesse de la réaction correspondante, on évite la production de produits non désirés.

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.

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 concentration des réactifs, température).

- **Stabilité**

Une bonne stabilité caractérise le fait que le catalyseur n'évolue que très lentement et reste réversible au cours du temps dans les conditions de mise en œuvre et de régénération.

I.3.3.2. Les propriétés techniques :

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

I.3.4. 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 [1].

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

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

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

transformation une voie souvent plus complexe mais finalement plus rapide, comportant des étapes à faible énergie d'activation. La vitesse d'une réaction V dépend de la fréquence des collisions efficaces entre les réactifs (Loi d'Arrhenius) :

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

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

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

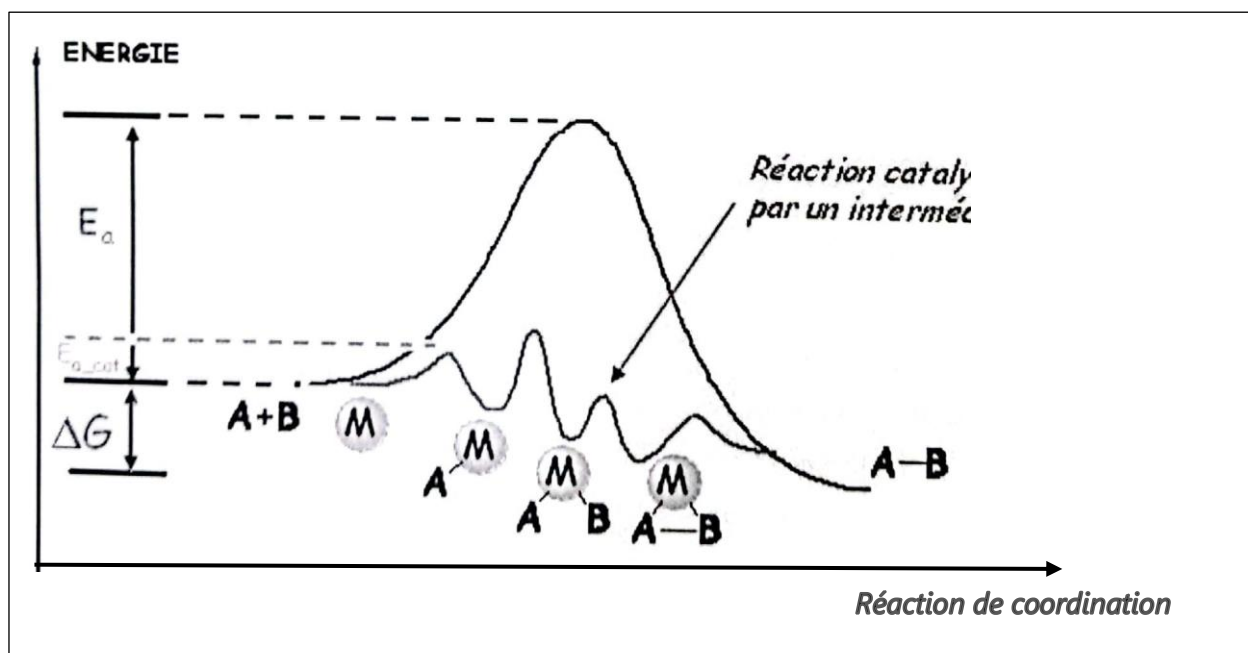


Figure I.5. Evolution de l'énergie potentielle d'un système réactionnel.

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

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

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

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

Généralement, le catalyseur réagit avec les molécules de réactif les plus inertes (stables) et les fait entrer dans le cycle réactionnel ; c'est ce que l'on exprime en disant que le catalyseur active ces molécules. Ainsi, un catalyseur d'oxydation « active » la molécule d'oxygène, un

catalyseur d'hydrogénation celle d'hydrogène. Cette activation comporte ou non une dissociation de la molécule activée. Les atomes du catalyseur sur lesquels portent ces réactions sont appelés centres actifs.

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

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

I.4.2. Description qualitative de l'acte catalytique :

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

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

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transferts de matière vers les grains de catalyseur et à l'intérieur de ces grains pour les grains poreux. Sur laquelle se déroule la réaction, il faut que les réactifs puissent atteindre rapidement la surface active et que les produits puissent également s'en éloigner rapidement pour que cette surface, soit constamment alimentée pour être utilisée au maximum de sa potentialité. Ce déplacement des molécules de la phase fluide vers la surface catalytique

est régi par les lois de la diffusion (loi de Fick). La loi de Fick permet de calculer le flux des molécules de réactif, c'est-à-dire le nombre de molécules de réactif qui échoueront sur la surface active par centimètre carré et par seconde.

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

Le processus d'adsorption et son processus inverse, la désorption, sont à la base des réactions catalysées par les solides prévenus au voisinage de la surface catalytique, les réactifs sont adsorbés, c'est-à-dire qu'ils réagissent avec la surface catalytique pour donner naissance à de nouvelles espèces chimiques plus réactives; ces espèces adsorbées réagiront entre elles suivant un processus réactionnel énergétiquement plus favorable que celui impliqué dans le cas d'une simple activation thermique. Le processus d'adsorption est lui-même un processus complexe qui se déroule en deux étapes : une adsorption physique (ou physisorption), mettant en jeu des liaisons du type de Van Der Waals (quelques kJ/mol^{-1}), ou les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface des catalyseurs sont des forces de Van der Waals du même type que celles qui assurent la cohésion des liquides, cette adsorption se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible, une réversibilité parfaite, c'est à dire que par simple chauffage ou baisse de pression les molécules adsorbées sont immédiatement libérées.

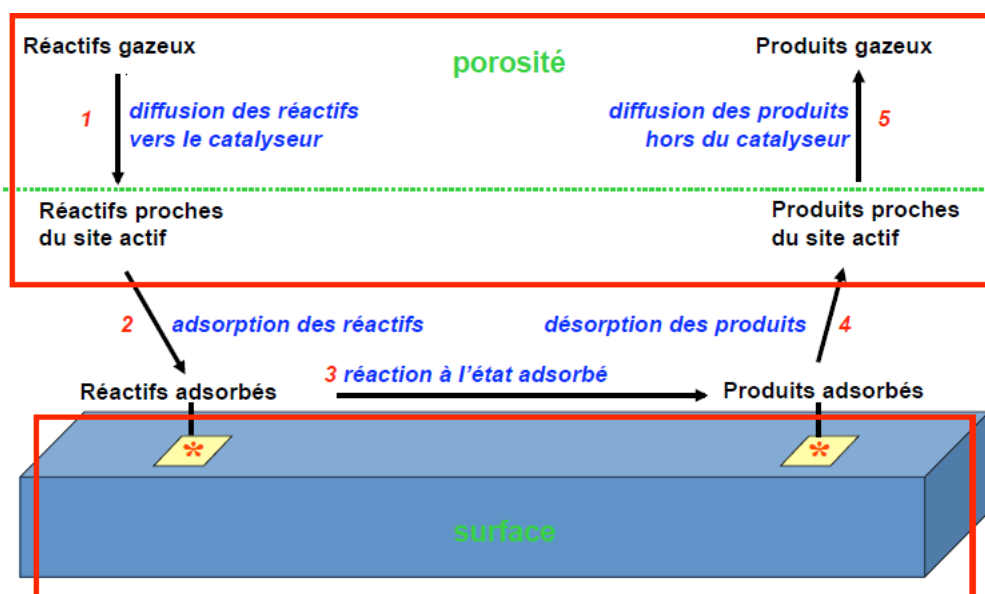


Figure I.6 : Les cinq étapes d'une réaction catalytique [13].

Suivie d'une adsorption chimique (ou chimisorption) qui conduit à la formation de liaisons covalentes ou ioniques entre la molécule de réactif et la surface du solide. Cette chimisorption, comme toutes les réactions chimiques, obéit aux lois conventionnelles de la thermodynamique et de la cinétique. La plupart des phénomènes d'adsorption, notamment ceux qui se réalisent à basse température, sont réversibles ; il existe cependant certaines adsorptions qui lorsqu'elles sont réalisées à haute température, comme l'adsorption dissociative des hydrocarbures saturés sur métaux ou celle de composés réducteurs sur oxydes. Le processus inverse c'est-à-dire la désorption des produits, répond donc aux mêmes lois que l'adsorption ;

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

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

I.5. Méthodes de préparation des catalyseurs :

I.5.1. Préparation des catalyseurs massiques :

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

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

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

I.5.1.1. Méthode céramique :

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

En effet, le principe consiste à mélanger des réactifs solides, suivi de broyage puis la calcination pour la cristallisation de la structure pérovskite. Les réactifs choisis, en fonction de la pérovskite désirée, peuvent être de nature variée, tels que les nitrates, les oxydes simples, les carbonates... Ceux-ci sont mélangés puis broyés afin d'homogénéiser le mélange des précurseurs, et finalement calcinés à très haute température (supérieure à 1000°C). Cette étape de calcination permet l'obtention de la structure cristalline pérovskite, mais les hautes températures appliquées engendrent des oxydes mixtes à très faible surface spécifique (**SSA**) (< **5m²/g**).

I.5.1.2. Méthode par chimie douce :

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

Le terme "chimie douce" est apparu vers les années soixante-dix pour désigner les méthodes de synthèse des composés inorganiques à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Les synthèses par chimie douce semblent être la meilleure option pour obtenir des poudres nanocristallines. L'état nanométrique des poudres est bien connu pour favoriser une cinétique de densification rapide avec des températures de frittage inférieures [17]. Différentes techniques de synthèse par chimie douce ont été développées qui ont conduit à la formation de nano-poudres avec de meilleures propriétés chimiques et physiques que les micro-poudres obtenues par réaction à l'état solide classique [18].

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

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

I.5.2.1. Définition :

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) inorganique servant d'ossature qui contient la phase active. Il s'agit donc d'un assemblage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais ayant une forte capacité d'adhésion et formant un matériau composite. C'est la phase active qui va catalyser une réaction chimique en la facilitant tout en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci [19].

I.5.2.2. Intérêts :

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

➤ Contraintes

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

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

Le but est donc d'obtenir une surface active la plus grande possible avec une très faible teneur en métal et donc une très petite taille des éléments. Il est à noter que ceci sera d'autant plus vrai que les métaux concernés seront des métaux nobles (Rh, Pd, Pt, Ir,) lesquels sont assez coûteux, [19]

➤ Méthodes de préparation :

a) Introduction

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

b) Méthode d'imprégnation

Le principe de cette méthode d'imprégnation prend une certaine période qui consiste à effectuer un mouillage d'un support solide avec une solution de sel métallique appelée précurseur, [20] suivi du séchage et de la calcination.

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

- Le mouillage sans interaction ou « incipient - witness ». Dans cette méthode le volume de la solution du précurseur est inférieur au volume poreux du support.
- Le mouillage avec interaction ou « wet-soaking ». Ici le volume de la solution contenant le précurseur est supérieur à celui des pores du support [21].

c) Méthode de co-précipitation

Quand la charge en métal dépasse 10-15%, la méthode de co-précipitation est préférée. Elle consiste à mélanger en solution un sel métallique à un composé se convertissant en support. Les résidus sont des précipités (hydroxydes, silicates, nitrates, carbonates.), qui se transforment en oxyde après lavage et calcination [21].

d) Méthode de précipitation :

Dans la méthode de précipitation la solution contient un support en poudre et un sel métallique. Ceux-ci réagissent pour donner un hydroxyde ou un carbonate sur les particules du support. Des petites particules de dispersion uniforme se forment sur la surface du support. Par contre, la croissance rapide en solution mène à une distribution non homogène des cristallites. Ce phénomène peut être évité par un ajout contrôlé de base avec une bonne agitation du milieu [22].

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

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

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

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

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

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

Références bibliographiques

- [1] M.L. Dumas, I. BEN-AIM L'indispensable de la critique chimique. Edition Bréal, Paris France 2001.
- [2] H. HAHORI OTSUK. Science and technology in catalysis, Editions Elsevier. Londres 1998.
- [3] B-FREMAUX. Elements de cinétique et de catalyse Edition Lavoisier Tec et Doc. PARIS-FRANCE 1998.
- [4] J.F Le PAGE Catalyse de contact paris. Edition Technip Paris, 1978.
- [5] C.NACCACHE. Catalyse hétérogène dans les procédés industriels. Techniques de l'ingénieur J-1255.2005.
- [6] R.A VAN SANTEN, PW VAN LEVWEN, JA MONJLIN et all. Catalyse, an integrated approach. Edition ELSEVIER : Londres 1999.
- [7] D.Murzin, T.Salmi , Catalytic Kinetics , Elsevier .(2005).
- [8] M.Dmitry, S.Tapio, Catalytic Kinetics 1st edition ,Elsevier science .(2005) 492.
- [9] Miche Guisnel et Claude Naccache « catalyse hétérogène mode d'action des catalyseurs » Techniques de l'ingénieur, 2004.
- [10] V.Belandria, B.Anne Marie, O.L Marie Debacq, E . Schear, Les reacteurs polyphasiques Master France.(2018).
- [11] J.F Le page « Catalyse de contact » Editions Technip 1978.
- [12] Emilian, « GENIE Chimique » DUNOD 2001.
- [13] S.Serir, Préparation et Caractérisation des oxydes et nioxydes supportés sur la bentonite intercalée au fer application à l'époxydation du cyclohexène, thèse de doctorat université de Tlemcen.(2015).
- [14] V.Belandria, B.Anne Marie, O.L Marie Debacq, E . Schear, Les reacteurs polyphasiques Master France.(2018).
- [15] Z.Henache, Mémoire de Magister, (UMMO) Tizi-Ouzou.(2011).
- [16] R.Maurel, M. Granlier, Actualité Chimique. 1(1973)8.

- [17] S. Ashtekar, D. K. Chakrabarty, Proc. Indian Acad. Sci., 106 (1994) 621
- [18] X. Sun, J. Wang, J. Chen, J. Zheng, H. Shao, C. Huang, Microporous Mesoporous Mater., 259 (2017) 238
- [19] Laurie BARTHE, Thèse de Doctorat, de l'université de TOULOUSE, (2007).
- [20] F.Pinna, "catalysis today". 41(1998) P 129-137.
- [21] OUAFEK. N., thèse de Magister, Université de MENTOURI CONSTANTINE, (2007).
- [22] D.Cournet, Technique de l'ingénieur, génie des procédés, « catalyse hétérogène », J 1250(1994).

Chapitre II
Etudes bibliographiques
sur les colorants
organiques/ cristal violet

II.1. Introduction :

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments, nos produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc.....

Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leurs grandes variétés de couleurs.

La diversité structurale des colorants de synthèse dérive à la fois de la diversité des groupements chromosphériques qui les composent (groupements Azoïques, anthraquinone triarylmethane et phtalocyanine). Et de la diversité de la technologie d'application (coloration réactive, directe, disperse et de cuve)

Nous sommes loin d'imaginer que la fabrication de nos vêtements engendre une pollution de plus en plus importante et dangereuse pour les citoyens. Il en découle des rejets industriels notamment des industries du textile, utilisant principalement des produits chimiques sensibles pour la santé, comme certains colorants Azoïques cancérigènes et engendrent une pollution des eaux de surfaces et des nappes phréatiques ce constat nous a amenés à nous orienter sur les colorants : leur définition, leur classification, leurs propriétés chimiques et leurs toxicités, sur les méthodes de traitement des rejets des colorants.

II.2. Généralités sur les colorants :

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 dits auxochromes. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le Tableau II.3 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants différents les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux

d'énergie propres à chaque molécule [1].

Tableau II.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ou azoïque (-N = N-)	Amino (-NH ₂)
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamono(-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Nitroso(-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

II.3. Classification des colorants :

Contrairement à l'usage établi en chimie organique, la terminologie employée dans le domaine des colorants n'obéit à aucune règle absolue. Une classification rationnelle des matières colorantes organiques présente de grandes difficultés. Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores qui les composent : groupement azoïque, anthraquinone, triarylméthane et phtalocyanine (SEYEWETZ et SISLEY, 1896) ; d'autres les regroupent d'après les diversités des technologies d'application : colorants anioniques (acides, à mordant-acide, directs, réactifs, de cuve, colorants au soufre) ou cationiques (basiques) (VENKATARAMAN, 1901).

A. Classification chimique

Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore.

a. Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo l'aromatique liés par un

groupe chromophore azo [2].

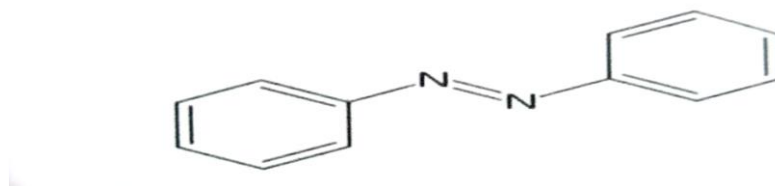


Figure II .1 : Molécule d'un colorant azoïque.

b. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxylés ou amino.

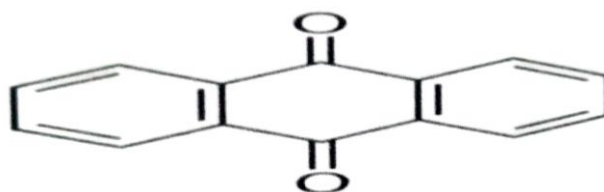


Figure II .2 : Molécule d'un colorant anthraquinonique.

c. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organique colorés. Les colorantes strophesnulles thunes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille. La figureI.8 donne un exemple de colorants triphénylméthanés [3].

II.4. Utilisation des colorants

Les colorants ont toujours un rôle très important dans notre vie quotidienne soit dans l'industrie, la chimie, en biologie.

➤ **Dans l'industrie**

- La couleur est un additif alimentaire qui affecte les couches sensorielles, et la couleur est l'un des facteurs par lesquels nous mesurons la qualité des aliments.
- Lorsque la fabrication et la production d'aliments entraînent une perte totale ou partielle de matières colorées naturelles, nécessitant l'ajout de matières colorées synthétiques ; Pour maintenir l'apparence et l'attrait de la nourriture.
- Dans l'industrie du b matériaux de construction, céramiques.
- Dans l'industrie alimentaire comme un colorant et conservateur.

➤ **Dans la chimie**

On utilise des indicateurs colorés pour suivre, à l'œil nu ou en utilisant un Spectrophotomètre, l'évolution d'une réaction chimique ou d'un dosage. On trouve les Indicateurs de pH, indicateurs redox, indicateurs de complexométrie [4].

➤ **En biologie**

On utilise des colorants lors d'observations microscopiques pour révéler les constituants particuliers d'une cellule. Des colorants sensibles au potentiel sont utilisés en neurobiologie afin de suivre l'activité électrique des neurones [4].

II.5. Toxicités des colorants

Les eaux usées provenant de la teinture des textiles sont un énorme polluant dans le monde entier. Certains colorants ne se dégradent jamais dans l'eau. D'autres qui se dégradent produisent des substances nocives lorsqu'ils se décomposent. Les additifs utilisés au cours du processus de teinture comprennent des substances nocives telles que les alcalins et les acides, Elles peuvent causés la mortalité, des effets muta géniques et cancérigènes Les eaux usées Provenant de la teinture des textiles affectent également la vie des plantes dans l'eau, car de nombreux colorants contiennent des substances qui diminuent la photosynthèse, le processus par lequel les plantes obtiennent des nutriments.

II.6. Crystal violet

II.6.1. Définition

Les violets de méthyle sont une famille de composés organiques de la famille des triphénylméthanés, principalement utilisés comme colorants textiles et en peinture [5]. Ses propriétés physico-chimiques sont données dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : propriétés physico- chimique de violet cristallise

Formule brut	C ₂₅ H ₃₀ ClN
Synonyme	Basic violet 3; chlorure de méthylrosaniline
Masse moléculaire (g/mol)	407,97
État physique	Poudre
Couleur	vert foncé
Solubilité dans l'eau (g/L à 25 °C)	4
Odeur	Inodor
Point de fusion (°C)	205
Ph	2,0
Inflammabilité, explosibilité	Peut s'enflammer ou exploser si ses poudres ou poussières sont mélangées à l'air.

II.6.2. Structure chimique du crystal violet

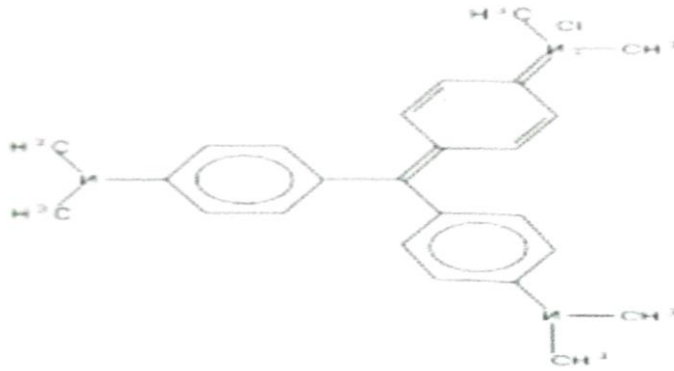


Figure II.3 : Structure chimique du crystal violet

II.6.3. Propriétés Acido-Basique

La molécule de crystal violet peut exister sous deux formes, soit ionisée et non ionisée selon le pH du milieu

II.6.4. Utilisation du crystal violet

Le violet cristal a une action antifongique, antimycosique et aussi antiseptique dans notre corps, étant également utilisé comme traitement pour les problèmes de peau et de santé buccodentaire.

- Traitement des aphtes
- Traitement des plaies
- Traitement des brûlures
- Teinture de la chevelure
- Traitement des situations signalées.

II.6.5. Toxicités du crystal violet

- Toxicité aiguë
- Toxicité pour la reproduction
- Corrosion cutanée/irritation cutanée
- Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition unique

- Lésions oculaires graves/irritation oculaire
- Toxicité spécifique pour certains organes cibles - exposition répétée
- Sensibilisation respiratoire ou cutanée
- Mutagénicité sur les cellules germinales
- Cancérogénicité
- Danger par aspiration

Références bibliographiques

[1] BENDJELLOUL Meriem ; Conception D'adsorbants A Priorités De Surface Modulables Par Des Procédés De Modifications Chimiques Pour L'élimination De Colorants Acides En Solution Aqueuses ; Thèse de Doctorat ; Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem ; Mai 2017.

[2] HAMMAMI Samiha ; Étude De Dégradation Des Colorants De Textile Par Les Procédés D'oxydation A avancée : Application A La Dépollution Des Rejet Industriels ; Université Paris-Est : Thèse De Doctorat ; Université de Tunis-El Manar ; 2008.

[3] ZAHAF Faiza ; Étude Structurale Des Argiles Modifiées Appliquées A L'adsorption Des Polluants ; Thèse De Doctorat ; Université Mustapha Stambouli De Mascara ; 2017.

[4] BELLAL Hafsa & CHEMLAL Bahria ; Mémoire de Mariste en Génie Chimique, Université de Abdhamid ben Badis. Thème : « Élimination D'un Polluant Organique par Adsorption Sur L'argile Naturel », (2021).

[5] [HTTPS://Fr.Wikipedia.Irg/Wiki/Montmorillonite](https://fr.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite).

Chapitre III
Etudes
bibliographiques sur
les Argiles

III.1. Introduction :

La première définition scientifique de l'argile date de 1546 [1]. Depuis, plusieurs définitions se sont succédées, qui avaient toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires [2]. L'association internationale pour l'étude des argiles (A.I.P.E.A) a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [3]. Les argiles sont classées parmi les composés terrestres les plus consistants, les plus poreux et les moins nocifs. Vu leurs propriétés physico-chimiques intéressantes, elles trouvent des applications dans divers domaines.

Les argiles présentent, comme de nombreux autres matériaux (alumine, gels de silice, zéolites, etc.) des propriétés catalytiques remarquables [4,5]. Elles sont également utilisées comme catalyseurs de nombreuses réactions chimiques, après leur activation par des acides.

Elles peuvent aussi être utilisées comme support de catalyseur pour la catalyse de plusieurs réactions chimiques [6]. Les argiles ayant des propriétés acides, peuvent ainsi fort remplacer avantageusement les acides minéraux forts dans bon nombre de réactions acido- catalysées [7].

III.2. Généralité sur argiles :

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc.

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés [8]

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par

L'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de 2μ environ [9]

Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K).

D'autres caractéristiques peuvent être citées comme : La grande superficie et la réactivité chimique à la surface [10]

III.2.1 Les matériaux argileux :

Les argiles occupent une place importante et prépondérante dans l'ensemble des roches sédimentaires [6]. Les roches argileuses sont formées de mélanges de minéraux argileux, auxquels viennent s'associer des minéraux allogènes (Quartz, feldspaths, micas, minéraux lourds) ou authigènes (anatase, sulfates, etc.) [11,12]. Dans les ouvrages de référence, différentes définitions d'argile sont proposées. Par exemple, Eslinger & Peaver définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine (< 2 microns) des roches et des sols. Par contre, Weaver regroupe tous les minéraux phyllosilicatés sans aucune connotation de taille et propose d'utiliser le terme de "phylsils" pour éviter les confusions [13]. Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels des feuillets infinis bidimensionnel sont formés par des tétraèdres de SiO_4 .

Les phyllosilicates sont également appelés silicates lamellaires [14].



Figure III .1 : Échantillon d'argile

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentées sur la figure

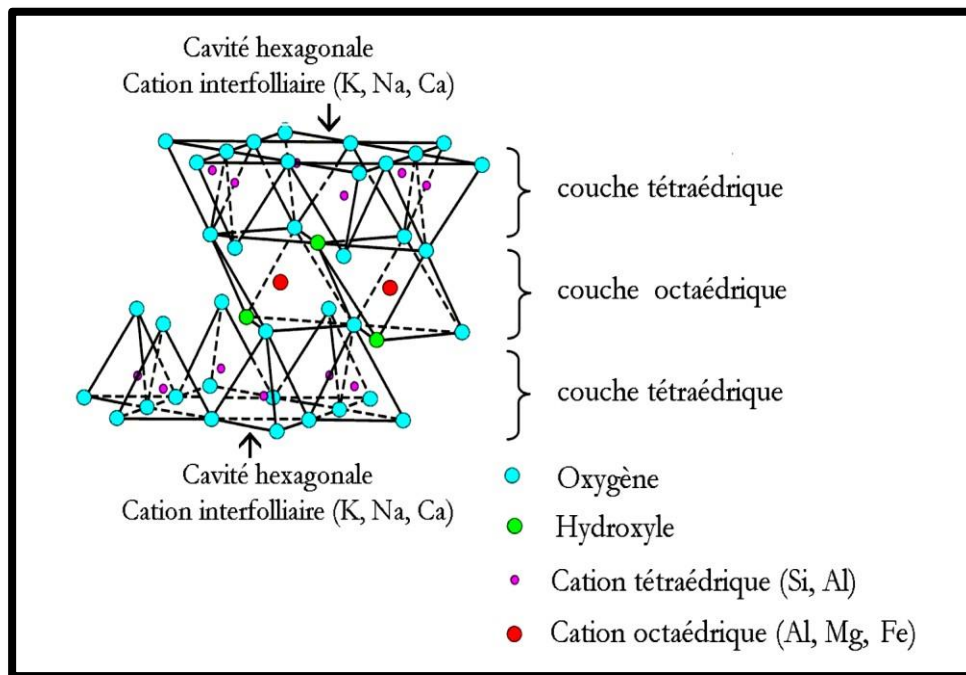


Figure III .2 : Représentation schématique d'un feuillet de philo silicate

III.2.2 Nomenclature des argiles

Plusieurs nomenclatures ont été adoptées pour désigner les différentes argiles et les matériaux géopolymères. Les Argiles sont désignées par KT2, KT3, KF et Gw2, Les Argiles calcinées sont désignées par MKT2, MKT3, MKF, MGW2. Les matériaux consolidés synthétisés à base d'Argiles calcinées et metakaolin avec ajout de solutions silicates alcalines de sodium ou potassium par K/NA G NA avec :

G : Geopolymène

MA : Argile calcinée

K : Kaolin

Na/K : Le cation alcalin (sodium ou potassium)

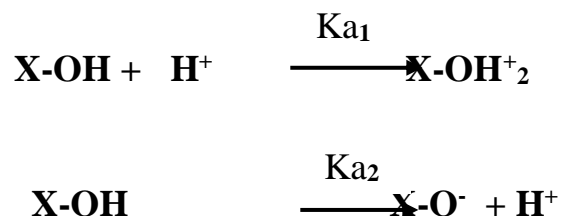
T : Tamzert

III.2.3. Propriétés acido-basiques des sites réactionnels

Le caractère acido-basique des argiles est généralement assigné aux groupements superficiels de bordure X-OH (avec X = Al ou Si) et comparé à celui des oxydes minéraux.

On peut distinguer deux types d'acido-basité :

- **L'acido-basicité au sens de Brönsted:** lorsque les sites superficiels X-OH disposent des propriétés amphotères, ils sont alors susceptibles de capter ou de libérer un ion hydrogène selon les deux réactions suivantes [15,16].



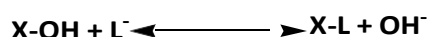
Où K_{a1} et K_{a2} sont les constantes de ces équilibres.

En milieu acide, c'est l'espèce $X-OH_2^+$ qui est prédominante tandis qu'en milieu basique c'est $X-O^-$. En fonction du pH et de la nature du site, la surface du minéral acquiert une charge positive, nulle ou négative. Il existe une valeur particulière du pH pour laquelle les proportions en $X-OH_2^+$ et $X-O^-$ sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (P.C.N). Il est calculé simplement à partir des constantes des deux équilibres acido-basiques selon la relation suivante : $\text{pH (P.C.N)} = 1/2 (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$.

- **L'acido -basicité au sens de Lewis :**

S'il est banal de rappeler qu'un acide, au sens de Brönsted, s'identifie à une substance susceptible de libérer un proton, il n'est peut-être pas inutile d'explicitier la conception de Lewis dans son extension à l'acidité superficielle. Lewis considère comme acide toute molécule pourvue d'une orbitale libre et qui, par conséquent, tend à s'unir à une molécule possédant une paire libre d'électrons et agissant comme une base.

Le radical X du groupement X-OH agit comme un acide de Lewis accepteur d'électrons et peut ainsi être lié à la base OH^- , donneur d'électrons, ou à un autre donneur L^- , base plus forte, selon l'équilibre suivant [15,17]



Dans les argiles, la présence simultanée de sites de Lewis et de sites de Brönsted permet d'envisager la formation d'une acidité [expliqué en dessous] exaltée par interaction entre les deux types de sites [18-19]. Ces sites seraient responsables de la catalyse de nombreuses

réactions chimiques [20-21].

D'après la littérature [15, 22,23], les phénomènes d'adsorption ont été principalement attribués aux propriétés acido-basiques des surfaces latérales des particules argileuses qui sont constituées de liaisons coupées. L'approche communément admise est une approche de type Brönsted. Selon cette approche, les réactions d'adsorption ne sont possibles que par ionisation des groupes fonctionnels de bordure des particules argileuses. Ainsi, les atomes de silicium de bordure fixeraient des groupements OH^- pour donner des entités silanols (Si-OH) ionisables ayant un comportement acide ($\text{Si-O}^-/\text{H}^+$). Les atomes d'aluminium de bordure, à caractère plutôt amphotère, fixeraient des protons H^+ ou des ions hydroxyle OH^- . D'autres études [24- 25] concernant le comportement des argiles en milieu aqueux, considèrent que les surfaces basales siliceuses sont chargées négativement tandis que les surfaces basales alumineuses seraient chargées positivement. Quant aux surfaces latérales elles seraient électriquement neutres (Figure. III .3).

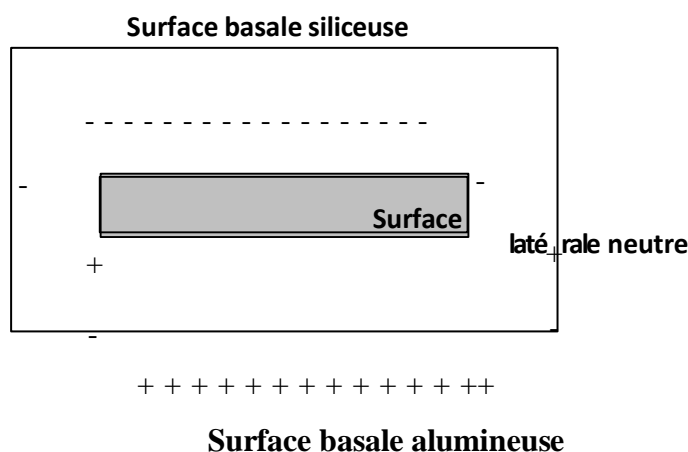


Figure III .3 : Etat de charge des surfaces d'une plaquette de kaolinite [26]

Contrairement à l'idée généralement admise qui attribue les phénomènes d'adsorption au seul fait des liaisons coupées des surfaces latérales, Carty a observé dans une kaolinite bien cristallisée, le kaolin Kga-1b, qu'il faut beaucoup plus de dispersant que ne peuvent adsorber les surfaces latérales pour disperser une suspension de kaolinite.

En effet, l'ensemble des sites d'adsorption des surfaces latérales plus celui d'une des surfaces basales représente 59% des sites totaux d'adsorption, ce qui correspond à la demande en dispersant de cette kaolinite.

III.2.4. Acidité des argiles

Elle due à l'acidité naturelle de leur surface, les argiles possèdent des propriétés catalytiques dans les réactions de polymérisation. L'acidité des couches d'argile a été mesurée avec plusieurs techniques, parmi lesquelles, on peut citer la conductivité de surface [27,28,29,30], la RMN et les indicateurs de Hammett. [31]. L'argile possède des propriétés acides à la fois de Bronsted et Lewis. La source la plus importante de l'acidité de type Bronsted résulte de la dissociation des molécules d'eau dans la sphère d'hydratation des cations échangeables à l'interface [32,33,15,16] comme le montre la réaction suivante :



L'acidité dépend de la quantité d'eau présente dans l'argile, elle est due à un changement dans le réseau octaédrique ou tétraédrique [27,16].

Le maximum de l'acidité a été obtenue lorsque le contenu de l'argile en eau est faible (la charge des ions M^{4+} est peu dissipée par l'excès d'eau) et quand des espèces hautement polarisantes telles que M^{3+} sont substituées par les cations naturels Na^+ et Ca^{2+} [17].

Ces montmorillonites montrent des caractéristiques acides qui sont estimées à l'aide de leurs fonctions H_0 de Hammett.

Tableau III .1 : les valeurs de H_0 de Hammett pour des différents types d'argiles

Montmorillonite naturelle	+ 1,5 à -3,0
Kaolinite naturelle	-3,0 à -5,6
Kaolinite échangée / H^+	-5,6 à - 8,2
K10	-5 à -6
K SF	-8,0

À partir des valeurs des fonctions H_0 de Hammett et les valeurs de HNO_3 et de H_2SO_4 qui sont respectivement de -5 et -12, nous pouvons dire que ces composés sont donc des acides solides très forts (comme H_2SO_4) [18].

III.3. Minérale argileux : kaolin

III.3.1. Généralités

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kao ling". Il signifie littéralement « haute colline ». Cette matière première entrant dans la fabrication des porcelaines chinoises était extraite d'une colline proche de King Teching à partir de 210 avant Jésus-Christ. Le kaolin est une roche composée essentiellement de kaolinite, résultant de la décomposition des granites et des feldspaths par hydrolyse sous un climat chaud et humide, ou par une action hydrothermale. Les kaolins se distinguent des autres argiles par la blancheur et la taille fine des particules [34], constituées principalement d'une feuille de silice tétraédrique et d'une feuille octaédrique [35].

Les argiles kaolinitiques sont des argiles composées de la kaolinite ou d'halloysite. L'halloysite se différencie de la kaolinite par la présence de molécules d'eau en positions interfoliaires et par sa propriété à former des feuillets enroulés sur eux même. Ces deux minéraux se trouvent en général, dans les sols développés à partir des cendres volcaniques ou des sols tropicaux. L'halloysite est formée dans un environnement où les fluides ont de hautes concentrations ioniques. Cet environnement favorise l'accroissement désordonné et rapide des feuillets. Les défauts cristallins résultants sont énormes. Ce désordre de structure favorise l'hydratation de l'halloysite. Minéralogiquement et chimiquement, le kaolin contient du quartz comme impureté majeure et du fer (sous forme de Fe_2O_3) et de l'oxyde de titane comme impuretés mineures [36,37]. Le kaolin est généralement de couleur blanche (Figure III .4) et peut avoir d'autres couleurs (jaune, orangé, rouge ou vert). Cette coloration est due à la présence des hydroxydes de fer [38].

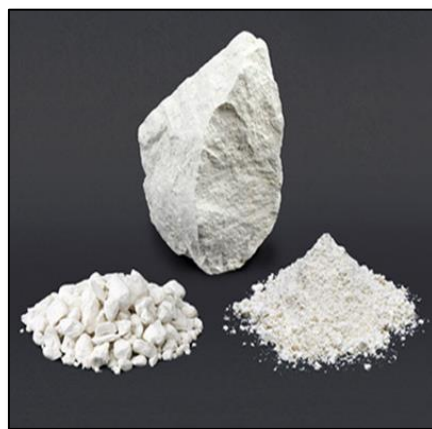


Figure III .4 Échantillon du kaolin sous forme solide

➤ **Kaolinite :**

C'est l'argile qui nous intéresse dans la présente étude, il s'agit une espèce minérale composée de silicate d'aluminium hydraté de composition $(Si_2)(Al_2)(O_8)(OH)_4$ par demi-maille [39,40]. Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets [40,41].

III.3.2. Composition chimique : du kaolin $(Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4)$.

Le Principale Constituant du kaolin est la Kaolinite qui est un ensemble théorique de formule « $2SiO_2, Al_2O_3, 2H_2O$ ».

Provenant de l'altération des roches a Feldspaths et des granits (KOGEL et AL, 2006). Forme de l'empilement d'une couche de cations tétraédriques et d'une couche de cations octaédriques. Il résiste jusqu'à une température aux environs de $1750^\circ C$ sans se ramollir se déformer il est classé dans le groupe des matériaux réfractrice. Le kaolin n'est pas attaque par les acides et bases diluées, mais il se décompose sous l'action de l'acide sulfurique concentré

III.3.3 Classification des Kaolins :

L'argile, du latin « aguilla », se définit comme une terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines ($< 2\mu m$), constituées essentiellement de minéraux à structure en feuillets et présentant une plasticité à l'état humide. Au sens agronomique du terme, une argile est la fraction minérale d'un sol dont les particules ont des dimensions inférieures à $2\mu m$.

➤ **Structure et classification**

Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates plus ou moins hydratés et sont constitués par une couche tétraédrique bidimensionnelle de composition T_2O_8 (T pouvant être Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+}). Ces tétraèdres sont liés à des octaèdres aluminiques et/ou magnésiens. Ces différentes couches constituent un feuillet élémentaire. Les minéraux argileux sont ainsi des aluminosilicates hydratés, de structure bidimensionnelle, constitués d'un empilement de feuillets de structure bien définie.

L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^-

Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires, viennent se loger des cations de taille variable (Si^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}), en position tétraédrique ou octaédrique.

Ces éléments s'organisent pour constituer des couches tétraédriques et octaédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets adjacents s'appelle l'espace interfoliaire.

Il existe différentes classifications des minéraux argileux. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes :

a-Minéraux à 7Å

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est symbolisé par TO ou type 1 :1 ; son épaisseur est d'environ 7 Å.

b-Minéraux à 10Å

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est représenté par TOT ou type 2 :1 ; son épaisseur est d'environ 10 Å.

c- Minéraux à 14 Å

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T :O:T et de couches octaédriques inter foliaires. Il est qualifié de TOTO. Son épaisseur est d'environ 14 Å.

d-Minéraux inter stratifiés

Ces minéraux résultent d'une alternance de feuillets de nature différente. Selon que cette alternance soit régulière (ABABAB) ou non (ABBABBAA), on distingue les minéraux inter stratifiés réguliers ou irréguliers.

➤ **Minéraux 1 :1**

Les minéraux 1 :1 sont constitués de feuillets comprenant une couche octaédrique accolée à une couche tétraédrique (Figure III 5).

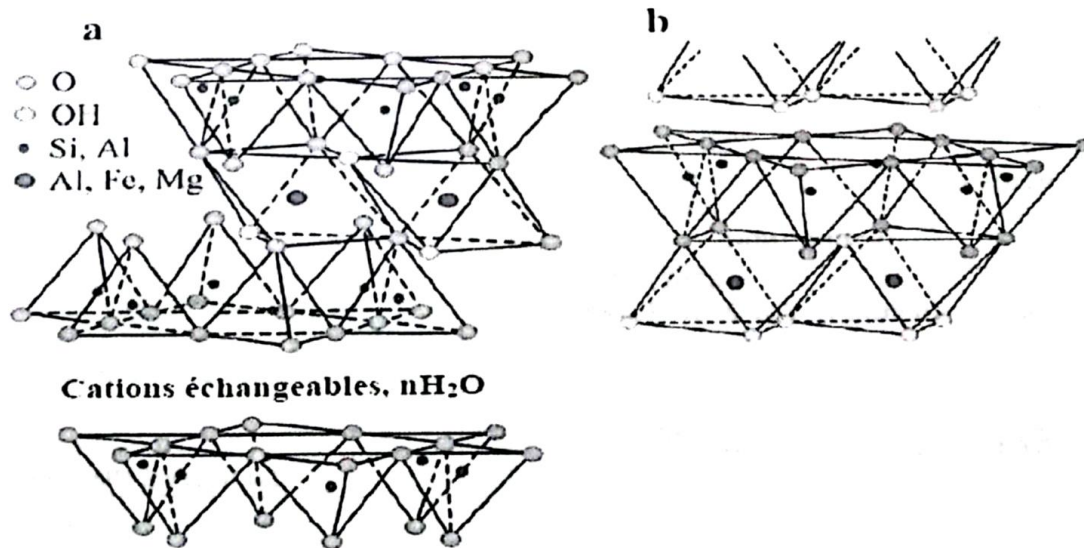


Figure III .5 Structures des minéraux argileux de type 2 :1 (a); de type 1:1(b)

III.4. Applications de kaolin :

Le kaolin est un aluminosilicate qui est largement utilisé comme matériau de construction, il est utilisé pour fabriquer les céramiques, les ciments et le papier afin d'assurer à celui-ci une certaine opacité, il sert aussi comme un support et parfois comme catalyseur acide.

La différence avec les zéolithes est le degré très faible d'organisation à longue distance de leur structure ; l'aluminium peut être non seulement en position tétraédrique, mais également en position octaédrique, ce qui assure une propriété acide plus importante mais toujours inférieure à celle des zéolithes.

Le kaolin est caractérisé par une surface spécifique importante et une acidité naturelle qui sont à l'origine des propriétés catalytiques de ce matériau ; cette propriété est exploitée dans la polymérisation catalytique du THF et celle du styrène [42].

On peut résumer quelques utilisations du kaolin dans le tableau suivant (Tableau III.2)

Tableau III.2 Les applications du kaolin

Rôle	Utilisation
Couchage	Couchage de papier, peinture, encre.
charge	Charge minérale de papier, caoutchouc, plastiques, polymères, adhésifs, textiles, linoléum.
matière première	Catalyseur, fibre de verre, ciment, l'industrie du bâtiment, céramiques, plâtre, filtre, émaux, fonderies, production des composés chimiques d'aluminium, production de zéolite
Diluant, adsorbant ou transporteur	Polissage, vecteur de médicament, engrais, insecticide, détergents, produits. pharmaceutiques, produits de beauté, tannerie des cuirs.

Références bibliographiques

- [1] G.Agricola, de Natura fossilium.(1546).
- [2] S.Guggenheim, R.T.Martin, Definition of Clay and Clay Mineral: Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees, Clays and Clay Minerals. 43 (2) (1995)255-256.
- [3] S.W.Bailey, Summary of Recommendations of AIPEA Nomenclature.Committee, Clays and Clay Minerals.28(1980)73.-78.
- [4] A.Loupy, A.Haucrchy, effets de milieu en synthèse organique, Sciences de l'ingénieur masson paris.(1996).
- [5] M.Belbachir, A.Bensaoula.Usapatent.N°527 Bi. (2001)274.
- [6] M.K.Prabhakaran.Pragitha, P.pushpaleta, preparation of solid acid catalyst from modified kaolinite and its characterization and catalytic activity, Indian journal of chemical technologie.24 (2017) 637-643.
- [7] K.boukenfoud, A.harrane, M.belbachir, ring opening polymerization of tetrahydrofuran catalyzed by maghnite-H⁺, Chinese journal of polymer science.30(1)(2012) 56-62.
- [8] S. CAILLERS HENIN minéralogie des argiles, MASSONET CIE 1963
- [9] G. MILLOT, Géologie des argiles, Tome1, MASSON 1954
- [10] G.M. HERNANDEZ, Thèse De Doctorat : Etude expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par microscopie à balayage environnementale (ESEM) et l'analyse digitale d'images pl (2002)
- [11] A.Vatan, OPHRYS. Manuel de sédimentologie. Paris. Vol 1. ISBN 9782710800736. (2000)1.
- [12] M. Erdemoglu, S.Erdemoglu, F.Sayilkan, M.Akarsud , S.Sener , H.Sayilkan, App . Clay Sci. 27 (2004)41.
- [13] A.Qlihaa, S.Dhimni, F.Melrhaka, N.Hajjaji, A.Srhiri, Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a morrocan clay], J. Mater. Environ. Sci. 7 (5) (2016) 1741-1750.

-
- [14] L.Le Pluart et al, Rheological properties of Organo clay suspensions in epoxy network precursors, *Appl. Clay Sci.* 25(2004) 207-219.
- [15] D.H.Solomon, J.D. Swift and A.J. Murphy, *Journal.Macromol.Sci.Chem.* A5(1971)587.
- [16] A.M.Caine, Phd Thesis, Lancashire Polytechnic.(1990).
- [17] M.M. Mortland, K. V. Raman, surface acidity of smectites in relation to hydration exchangeable cation and structure, *Clay and Clay Minerals.* 16 (1968)393-398.
- [18] M.M. Mortland, *Trans.9th Int, Congr.Soil.Sci.* 691(1968).
- [19] Clifford, *Acid Base Chemistry*, Macmillan/McGraw-Hill school Division. (1986).
- [20] W.B.Jensen, *The Lewis Acid-Base Concepts an overview*, WileyNew York. (1980).
- [21] F.Goovaerts, E.F.Vansant, J.Philippaerts, P .De Hulsters, J .Gelan, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* 85(1989)3675-3685.
- [22] J.H.Lunsford, surface interactions of Na Y and decationated Y zeolites with nitric oxide as determined by electron paramagnetic resonance spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry.* 72(1968)4163-4168.
- [23] F.Lónyi, J.H. Lunsford, the development of strong acidity in hexafluorosilicate modified Y – type zeolites, *Journal of Catalysis.* 136 (1992)566-577.
- [24] M. A.Makarova, A .Garforth, V.L.Zholobenko, J. Dwyer, G. J Earl, D . Rawlence, in Brönsted acidity in US-Y zeolites, Eds: Weitkamp H. G. K. H. P. J. and Hölderich W), Elsevier. 84 (1994) 365-372.
- [25] M.C. Baghdadli, mémoire de Magister, Université d’Oran. (2001).
- [26] M.Freukel, *Clay and clay Miner.*22(1974) 435.
- [27] G.Sposito, *The surface chemistry of soils*, Oxford University Pres. 277(1984).
- [28] E.Tombàcz, Z.Libor, E. Illés, A.Majzik, E.Klumpp, *Organic Geochemistry.* 35(2004) 25.
- [29] J.J.Fripiat, M.I Cruz, Crumplido ;*Ann, Rev. Earth.Planet.Sci.* .2(1968)239.
-

- [30] A.loupy a haucrchy, effets de milieu en synthèse organique science de l'ingenieur masson paris . (1996).
- [31] S.Serir, Préparation et Caractérisation des vox et niox supportes sur la bentonite intercalée au fer application a l'époxydation du cyclohexane, thèse de doctorat université de Tlemcen.(2015).
- [32] R.Maurel, M. Granlier, Actualité Chimique. 1,1973, 8.
- [33] C.Sivaraj, C.Contescu, J.A.Shwarz, J. of Catalyst .132(1991)422-431.
- [34] A.J.Bloodworth, D.E.Highley, C.J.Mitchell, Ind. Miner. Lab. manual: kaolin, Techn.Rep WG/93/1, Br. Geol Survey. UK. (1993)1.
- [35] C.CHarvey, H.H.Murray, industrial clays in the 21 st century:A perspective of exprolation technology and utilization, Appl. Clay Sci. 11 (1997) 285.
- [36] W.M. Carty, U.Senapati, J. Am. Ceram. Soc. 81(1) (1998)3-20.
- [37] P.G.Pinheiro, J.D.Fabris, W.N.Mussel, E.Murad, R.B.Scorzelli, V.K.Garg, J.South Am Earth Sci. 20(2005)267.
- [38] Hurray, Traditionnal and new applications for kaolin, smectite and polygoskite: a general overview, Journal, appl-clay sci. 17(2000)207-221.
- [39] G.Pédro, Les minéraux argileux dans Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol) Eds. Duchaufour Ph. Et B. Southier, MassonParis. 665(1994)47-64.
- [40] N.Jozja, Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, thèse de doctorat Université d'Orléans. (2003).
- [41] H.Viallis-Terrisse, Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles, thèse de doctorat université de Bourgogne. (2000).
- [42] N.Ouis, Thèse de doctorat université de Mohamed Boudiaf Oran.(2009).

Chapitre IV
Méthode de préparation
des Catalyseurs
supportés

IV.1. 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.

IV.2. Généralité sur les catalyseurs supportés :

Très souvent, l'activité des catalyseurs est liée à la morphologie du support. Les interactions du métal avec le support permettent au métal d'acquérir une certaine stabilité à l'état dispersé [1] et d'augmenter ainsi sa surface active disponible.

Parmi les supports les plus utilisés on trouve les alumines les zéolites, les silices, les charbons actifs et les argiles.

➤ 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.

Pour les catalyseurs supportés on les prépare souvent par imprégnation. On distingue deux types d'imprégnations [2] :

- Imprégnation sans interaction entre le support et les précurseurs.
- Imprégnation avec interaction entre le support et les précurseurs

IV.2.2. Définition :

Un catalyseur supporté se présente sous la forme d'un solide finement divisé. Il comporte une matrice (ou support) servant d'ossature qui contient la phase active. Plus régulièrement, il est formé de grains d'un support pouvant avoir une taille d'une centaine de micromètres jusqu'à quelques millimètres, possédant généralement une grande surface spécifique, et renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Il s'agit donc d'un couplage d'au moins deux matériaux solides non miscibles mais possédant 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. Ces derniers possèdent l'avantage d'offrir une bonne dispersion (fraction d'atomes en surface) de l'agent actif. Les agents actifs sont généralement distingués selon trois grandes classes : les métaux, les oxydes et sulfures métalliques, et les oxydes isolants. [3]

IV.2.2 Intérêts :

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

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

IV.2.3 Définition de support :

L'efficacité d'un support dépend de certaines caractéristiques géométriques et mécaniques [4,5] :



Caractéristiques géométrique du support :

- Offrir une surface et une porosité convenables pour permettre au métal de bien se disperser et d'éviter le phénomène de diffusion dans les pores.
- Permettre le passage des gaz sans accroissement exagéré de la contre-pression.



Caractéristiques mécaniques du support :

Il doit posséder une bonne résistance aux chocs thermiques et à l'usure par frottements.

IV.2.4 Le rôle de support :

Le support de catalyseur est une partie unique du catalyseur solide, qui est le dispersant, le liant et le support du composant actif du catalyseur, et agit parfois également comme co-catalyseur ou catalyseur. Le support de catalyseur, également appelé support, est l'un des composants des catalyseurs supportés. Il s'agit généralement d'un matériau avec une certaine surface spécifique. Le composant actif du catalyseur y est souvent attaché. Le support est principalement utilisé pour supporter le composant

actif afin de conférer au catalyseur des propriétés physiques spécifiques, tandis que le support lui-même n'a généralement pas d'activité catalytique. Il a une grande teneur dans le composant catalyseur. Exigences pour le support de catalyseur :

1. Il peut diluer la densité des composants actifs, en particulier les métaux précieux
2. Peut être préparé dans une certaine forme
3. Il peut éviter le frittage entre les composants actifs dans une certaine mesure
4. Il peut résister au poison
5. Il peut interagir avec les composants actifs et agir avec le catalyseur principal.

➤ **Rôle de support de catalyseur :**

1. Réduire le coût du catalyseur
2. Améliorer la résistance mécanique du catalyseur
3. Améliorer la stabilité thermique du catalyseur
4. Augmenter l'activité et la sélectivité du catalyseur
5. Prolonger la durée de vie du catalyseur

IV.2.5 Nature de support :

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 [6]. 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) [7-8].

IV.4. Synthèse de catalyseurs supportés :

IV.4.1. 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, [9] suivi du séchage et de la calcination.

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

- **Le mouillage sans interaction** ou « incipient – witness ». Dans cette méthode le volume de la solution du précurseur est inférieur au volume poreux du support.
- **Le mouillage avec interaction** ou « wet-soaking ». Ici le volume de la solution contenant le précurseur est supérieur à celui des pores du support. [10].

IV.4.1.1. Imprégnation :

L'imprégnation est la technique la moins coûteuse et la plus facile à mettre en œuvre à l'échelle industrielle [11,12]. Elle consiste à imprégner le support, généralement un oxyde métallique mécaniquement et thermiquement stable, par la phase active. Selon cette technique, le support solide est immergé dans un solvant avec des solutions de sels précurseurs de la phase active, puis séché et calciné afin d'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.

➤ Imprégnation avec interaction

Le précurseur interagit avec le support via différents types de liaisons, notamment 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 et il résulte souvent d'échanges ioniques, lorsque le solide est mis en contact avec une solution aqueuse d'un sel métallique à une température donnée. 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.

➤ 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 un volume poreux V_p) avec un volume V de la solution contenant les précurseurs sélectionnés [13]. Dans la plupart des cas $V_p = V$. 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 est principalement caractérisée par son exothermicité, c'est-à-dire le dégagement de chaleur qui se produit lors du remplacement de l'interface solide-gaz, 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 [14,15].

➤ **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.

IV.4.1.2. 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.

Par contre, 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 [16] 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 (température basse et humidité relative du gaz élevée dans le séchoir), un produit homogène avec une réactivité très élevée est obtenu. Par ailleurs, dans les conditions

contraires, 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 [17]. Le dépôt se fera au niveau des zones d'évaporation les plus intenses, ménisques et film.

IV.4.1.3. La calcination et activation :

Elle permet de changer les propriétés physiques (surface spécifique, volume des pores) et catalytiques (activité, sélectivité) du catalyseur. Cette opération consiste à mettre le solide dans un four, sous un courant d'air ou sous atmosphère contrôlée, à haute température (400 à 600 °C). Le but est d'améliorer la porosité, la dispersion du métal dans le support et la résistance mécanique. 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 puisque la porosité finale et la dispersion du métal varient en fonction des conditions utilisées. En effet, si la température est trop élevée, le métal et/ou le support sont alors frittés, ce qui entraîne une diminution de la surface spécifique et donc de l'activité.

➤ Activation du catalyseur

D'une manière générale, les catalyseurs supportés passent par des traitements thermiques pour les activer. Généralement, l'activation consiste en une calcination suivie d'une réduction. Parfois, la calcination avant la réduction entraîne une dispersion bénéfique [18]. Toutefois, quelques auteurs [19,20] affirment également que les conditions de température dans lesquelles le traitement est effectué peuvent influencer autrement la capacité de réduction des espèces formées. En effet, la calcination à l'air élimine les traces d'humidité qui favorisent généralement le frittage du précurseur métallique. Elle décompose également le complexe de sel précurseur en un composé plus facilement réductible. Ensuite, le catalyseur est traité dans un milieu réducteur pour le faire passer à l'état métallique.

Barbier et al. [21] 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.

IV.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 [22].

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

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

IV.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.

IV.4.2.2. 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.

Références bibliographiques

- [1] R.Maurel, M. Granlier, *Actualité Chimique*. 1(1973)8.
- [2] A.Bahareh et al, Chapter one –A Review of preparation Methods for supported Metal catalysts .*Advances in catalysis* .61(2017)1-35.
- [3] Z.Henache, Mémoire de Magister, (UMMO) Tizi-Ouzou.(2011).
- [4] C.Sivaraj, C.Contescu, J.A.Schwarz, *J. of Catalyst* .132(1991)422-431.
L'hydrogénation de l'acide succinique issu de la biomasse, thèse de doctorat université de Poitiers. (2012).
- [5] T.Benoit, préparations et caractérisation de catalyseurs bimétalliques Re-Pd/TiO₂ pour l'hydrogénation de l'acide succinique issu de la biomasse, thèse de doctorat université de Poitiers.(2012) .
- [6] R. Maurel and M. Graulier, *l'actualité chimique*, (1973) 8
- [7] C. H. Sivaraj, C. R. Contescu, J. A. Schwarz, *J. Catal.*, 132 (1991) 422
- [8] K. Masuda, T. Sano, F. Mizukami, M. Watanabe, *Catal. Letters*, 33 (1995) 229
- [9] F.Pinna, "catalysis today". 41(1998) P 129-137.
- [10] OUAFEK. N., thèse de Magister, Université de MENTOURI CONSTANTINE, (2007).
- [11] V. Calvino-casilda, R. Martin-aranda, I. Sobczak, M. Ziolk, *Appl. Catal. A Gen.*, 303 (2006) 121
- [12] S. P. Jiang, *Mater. Sci. Eng.*, 418 (2006) 199
- [13] A. V. Nelmark, L. I. Kheifez, V. B. Fenelonov, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 20 (1981) 439
- [14] V. V Veselov, Y. N. Denbiovetskaya, T. A. Levanyuk, N. T. Meshenko, *Khim. Tekhnol.* 6 (1982) 17
- [15] P. LEROUX, thèse de doctorat, Université Claude Bernard de Lyon 1978.
- [16] J. Fulton, *Chem. Eng.* 94, (1987) 99
- [17] F. Pinna, *Catal. Today*, 41, no. 1–3, pp. (1998) 129
- [18] J. M. Dumas, C. Geron, A. Kribii, J. Barbier, *Appl. Catal.*, 47, (1989) 9
-

[19] M. D. E. L. Arco, A. Caballero, P. Malet, V. Rives, *J. Catal.*, 113 (1988) 120

[20] A. Horatio, G. Cerrella, *Appl. Catal.*, 45 (1988) 53

[21] J. Barbier, D. Bahloul, P. Marecot, *J. Catal.*, 137 (1992) 377

[22] D. Cournet, *Technique de l'ingénieur, génie des procédés, « catalyse hétérogène »*, J 1250(1994).

Partie II

PARTIE EXPERIMENTALE

Chapitre V

Matériels et méthodes

V.1. Introduction

Ce chapitre aborde les aspects pratiques de l'étude, notamment les matériels et les techniques utilisées pour la synthèse et la caractérisation de catalyseur. Les solutions seront décrites, ainsi que les méthodes utilisées pour mesurer et analyser les données. Enfin, l'étude cinétique et le mécanisme de la dégradation du colorant Crystal violet seront examinés.

V.2. Matériels et réactifs

V.2.1. Matériels

- Fioles jaugées.
- Cuve pour le spectrophotomètre.
- Chronomètre.
- Entonnoirs.
- Bêchers.
- Pipettes.
- Cristallisoirs.
- Tubes à essai.
- Eprouvettes.
- Flacons.
- Thermomètre.
- L'étuve.
- Centrifugeuse.
- Spectrophotomètre UV-visible.
- Ph mètre.
- Balance.
- Jar-test.
- Spectroscopie Infrarouge.
- Diffraction des rayons X.
- Fluorescences des rayons x.

V.2.2. Produits utilisés

- Eau oxygénée (H_2O_2).
- Sulfate de zinc.
- Hydroxyde de sodium (NaOH).
- L'argile (kaolin).
- Crystal violet.

➤ **Crystal violet**

Le cristal violet (parfois appelé violet de gentiane est un colorant violet de la famille des "violets de méthyle".

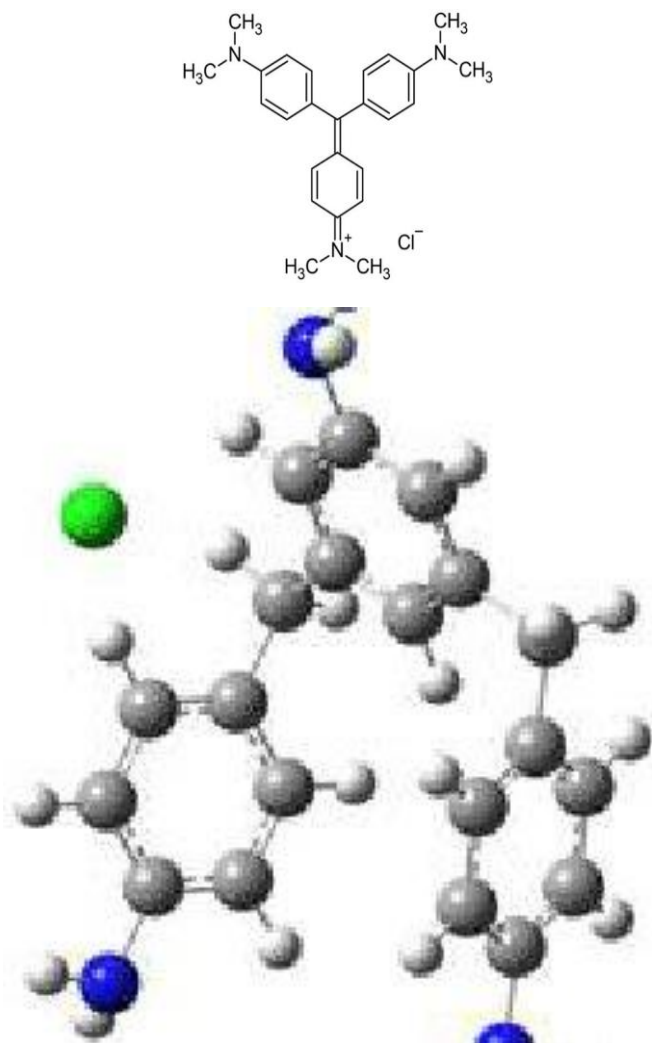


Figure V.1 : structure chimique de cristal violet

Tableau V.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-llidène]diméthylammonium
Numéro de CAS	548-62-9
Formule chimique	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃
Masse moléculaire	407 g/mol
λ_{\max}	595(nm)
Caractérisation chimique	Colorant basique
Etat	poudreux
Couleur	Brillant violet
Odeur	inodore

V.3. Techniques d'analyse

Plusieurs techniques sont utilisées pour étudier et caractériser les matières premières utilisées et les matériaux (catalyseur et support) préparés. Ces techniques comprennent la spectroscopie infrarouge (FTIR), l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX), et la fluorescence des rayons X,

V.3.1. Spectrophotomètre UV 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 comme le montre la loi de Beer– Lambert :

$$A = \log I_0/I = \epsilon \cdot C \cdot L \quad (\text{V. 1})$$

Avec :

A : Absorbance ;

I Et **I₀**: Intensité du faisceau de lumière monochromatique de longueur d'onde λ à l'entrée et à la sortie de la cellule de référence.

l : épaisseur de la cellule de référence (cm).

c : concentration de l'élément recherché (mg/l ou mol/l).

ϵ : coefficient d'extinction molaire (l/mg cm ou l/mole cm).

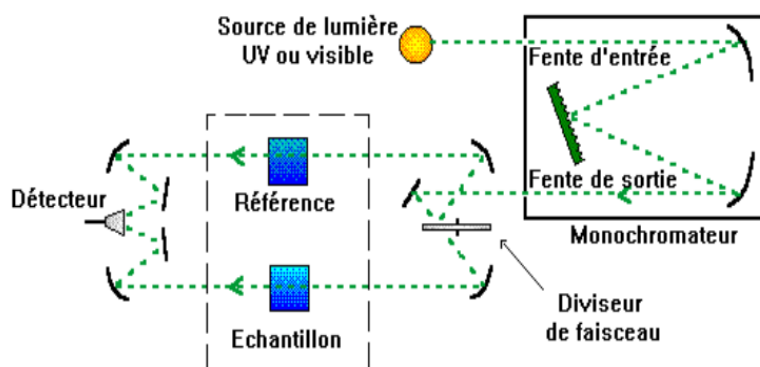


Figure V. 2 : Schéma d'un spectrophotomètre

V.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge (IRTF) est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de groupes fonctionnels. La spectroscopie IR se fonde sur les interactions des radiations électromagnétiques avec les molécules ou les atomes.

Les radiations infrarouges (IRTF) se situent dans la partie du spectre électromagnétique comprises entre la région visible et celle des micro-ondes. On obtient ainsi un spectre en pourcentage d'énergie absorbée en fonction des longueurs d'onde.

Les pics observés correspondent à des énergies absorbées pour des liaisons atomiques dont l'énergie varie suivant l'environnement. L'identification de ces bandes d'absorption permet d'obtenir les fonctions chimiques présentes dans le produit analysé.

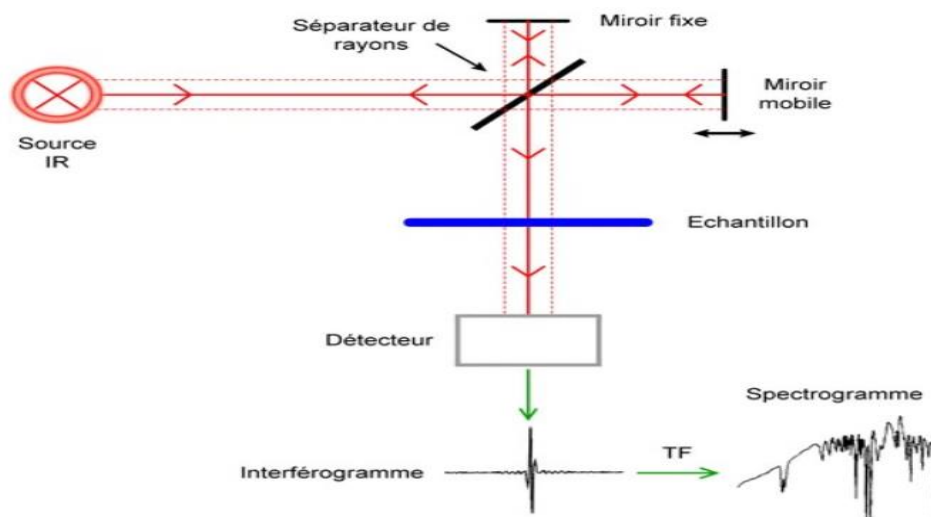


Figure V. 3 : Schéma d'une spectroscopie infrarouge.

V.3.3. Fluorescences des rayons x

L'analyse chimique de l'échantillon du kaolin a été réalisée à l'aide d'un appareil de type SIEMENS (S.R.S 3000).

V.3.4. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de base de caractérisation et d'identification de la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles, polymères ...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques.

Lorsqu'un faisceau de photons X interagit avec un échantillon cristallin, une partie du rayonnement est diffractée (de longueur d'onde du rayonnement incident λ) selon des angles définis θ dont les valeurs sont directement reliées aux distances "d" entre les plans réticulaires par la loi de Bragg : $2d \sin\theta = n\lambda$

Où n est l'ordre de la diffraction (nombre entier).

. La figure V.4 donne le schéma de principe de la diffraction X par une famille de plans réticulaires (hkl).

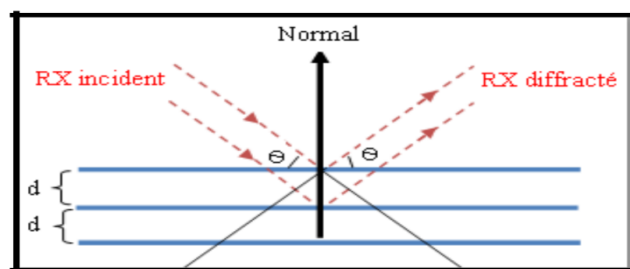


Figure. V.4. Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

Dans notre étude Les spectres de diffraction des rayons X ont été obtenus en utilisant un diffractomètre X'pert- PROPANalytical.

V.4. Préparation du support (kaolin) :

V.4.1. Géologie et situation géographique du kaolin de [Tamazert] :

Le gisement de Tamazert est situé au nord-est de l'Algérie dans la daïra d'El Milia (Wilaya de Jijel). Dans la zone existe un socle métamorphique affecté par diverses manifestations tectoniques. Les roches encaissant le gîte de Tamazert sont composées essentiellement de gneiss, de micaschistes et, accessoirement, de granites plus ou moins gneissifiés.

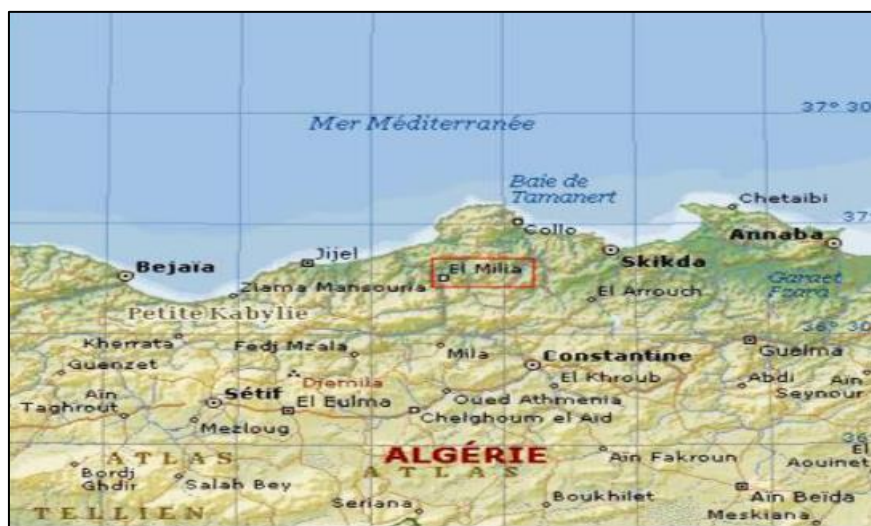


Figure V. 5. Localisation géographique du gisement de Tamazert

Le support (kaolin) a été préparé selon la procédure suivant :

- ✓ Le kaolin naturel de Jijel (KJ_n) a été traité par lavages successifs avec de l'eau distillée, du H_2O_2 (10 volumes) à $70^\circ C$ à température ambiante. Tout au long du traitement,

l'agitation a été maintenue pour éviter que les minéraux argileux ne soient détruits par une attaque locale. Le temps de contact a été fixé à 24 heures,

. Ensuite, le filtrat est séché pendant une nuit à 100°C. Le diagramme suivant résume les étapes du traitement du support (KTn).

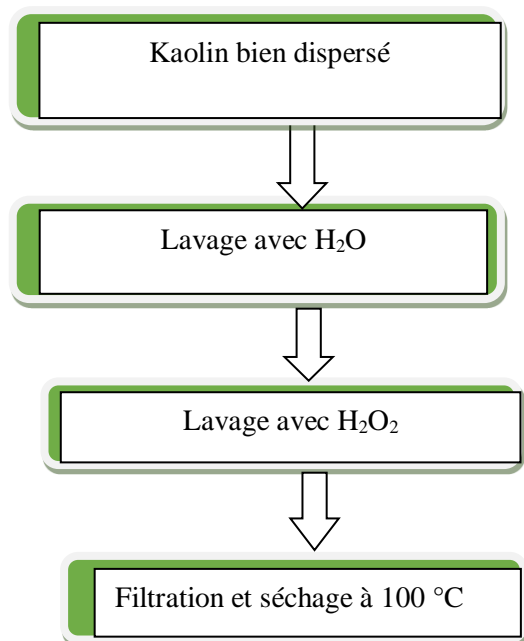


Figure V.6. les étapes de prepration du support

V.4.2. Synthèse de catalyseur ZnO-NPs/kaolin :

Le catalyseur Zn-NPs/kaolin a été synthétisé par imprégnation humide. Après la préparation d'une solution aqueuse de concentration connue du précurseur $[Zn(NO_3)_2, 6H_2O]$, cette dernière est ajoutée au support préalablement mouillé (kaolin), et mélangée jusqu'à ce que le mélange soit homogène. Après l'ajout goutte à goutte d'une solution de NaOH (2 M), le pH a été rendu basique. Le mélange est agité magnétiquement et à température ambiante pendant 3 heures avant d'être soumis à plusieurs traitements. Les solvants du mélange ont été évaporés à l'aide d'un bain de sable pendant que le mélange était continuellement agité pendant quatre heures, l'échantillon a ensuite été soumis à un processus de lavage et de filtrage avant un traitement thermique impliquant un séchage à 80°C pendant 16 heures suivi d'une calcination à 450°C pendant 4 heures. Enfin, le catalyseur résultant est identifié comme (ZnO/KL). Le schéma suivant résume les étapes de préparation du catalyseur :

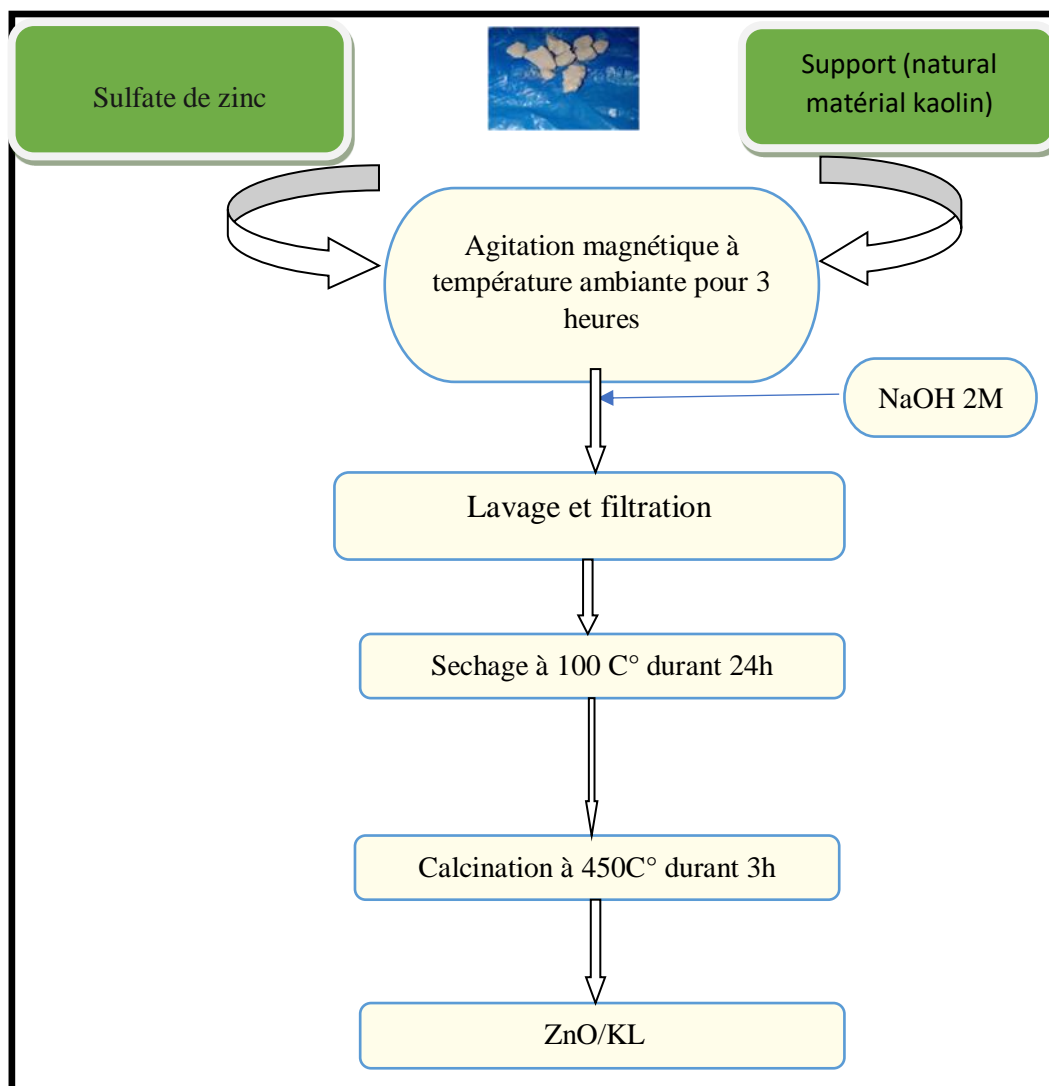


Figure V.7. les étapes de preparation de catalyseur

Préparation de solution mère du crystal violet :

- On a préparé dans une fiole, de volume important (1L) de solution mère de CV de concentration (1000 mg/l) par dissolution de 1000 mg dans un litre d'eau distillée. Cette concentration est utilisée dans toutes les expériences.



Figure V.8. solution mère de crystal violet

V.5. Etalonnage de solution :

Une procédure simple impliquant la préparation de plusieurs solutions filles avec des concentrations déterminées avec précision est utilisée pour le processus d'étalonnage. Une série de six béchers, chacun d'une capacité de 50 ml, est remplie de quantités variables d'eau distillée et d'une solution fille de CV à des concentrations de 2, 4, 6, 8, 10 et 12 mg/l. Une analyse à l'aide d'un spectrophotomètre est ensuite effectuée pour tracer l'absorbance en fonction de la concentration initiale du colorant CV.

V.5.1. Cinétique de dégradation du colorant CV :

Cette étape est d'une importance capitale pour déterminer et connaître le temps d'équilibre de la réaction d'adsorption. Une solution de 20 mg/l de CV est préparée et mélangée avec 0,1 g de catalyseur. Le mélange est ensuite dosé à intervalles réguliers de 5 minutes. La température et le pH sont maintenus à des niveaux constants, la vitesse d'agitation est fixée à 250 tr/min et le temps de contact varie entre 5 et 30 minutes. Les résultats sont représentés sous la forme d'une courbe $Q_{ads}=f(t)$.

V.6. Test catalytique :

L'activité catalytique du catalyseur ZnO/KL a été testée pour l'oxydation du colorant CV en utilisant H_2O_2 comme réactif oxydant. Tous les échantillons ont été préparés et répartis dans des béchers en verre de 250 ml contenant 200 ml d'une solution de vert de malachite avec une concentration de 80 mg/l. Ensuite, 0,1 g de catalyseur a été ajouté pour un pourcentage de 5%

de la phase active des échantillons. Pendant ce temps, le mélange a été maintenu sous agitation pendant 30 min. Des intervalles réguliers de 5 minutes ont été effectués et analysés par UV. Les échantillons ont été analysés par spectroscopie UV-Vis. Le degré de décoloration de la CV a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$C_{dis} = C_t / C_0$$

C₀ et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée du CV (g/l) ;

Chapitre VI

Résultats et discussions

VI.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord les propriétés physicochimiques de nos supports et catalyseurs. Ensuite, nous présentons des expériences d'oxydation du colorant CV. L'idée est de trouver les meilleures conditions pour dégrader le plus possible ce contaminant. Afin de déterminer la dégradation maximale du colorant et les conditions idéales pour une dégradation maximale, nous nous sommes concentrés sur l'optimisation des variables clés du processus d'oxydation du système ZnO /Kaolin /CV, telles que : la concentration en CV, la masse de catalyseur, la température, et la concentration du colorant. A la fin nous présentons une étude cinétique et thermodynamique.

IV.2. Caractérisation expérimentale du support et du catalyseur

IV.2.1. Composition chimique

L'analyse de la composition chimique du kaolin est présentée dans le tableau VI.1. Les résultats montrent que le support est riche en oxydes de silice SiO_2 (43,82%) et d'aluminium Al_2O_3 (36,66%), les autres oxydes étant présents en petites quantités. La perte au feu du kaolin pur est de 16,36 %.

Tableau VI. 1 : Composition chimique du kaolin

Oxides	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaCO_3	CaO	MgO	MnO	LOI
(wt.%)	43.82	0.55	36.66	1.35	1.05	0.05	0.1	16.36

IV.2.2. Analyse FT-IR et XRD de catalyseur

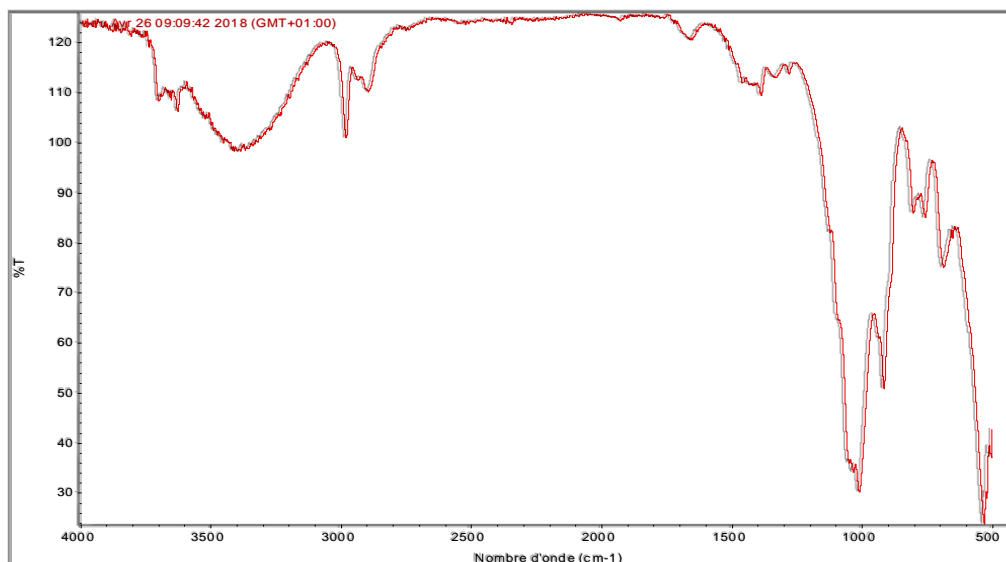


Figure VI. 1 : Spectres FTIR de catalyseur 5% ZnO/Kolin

La figure IV. 1 représente le spectre FTIR du catalyseur ZnO/KL Les bandes à 3620-3760 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'étirement de la bande Si-O à 1119 cm^{-1} et la bande Si-O-Si asymétrique autour de 1032 cm^{-1} sont clairement visibles. La liaison à 1000 cm^{-1} est attribuée à la présence de Zn-O sur le kaolin.

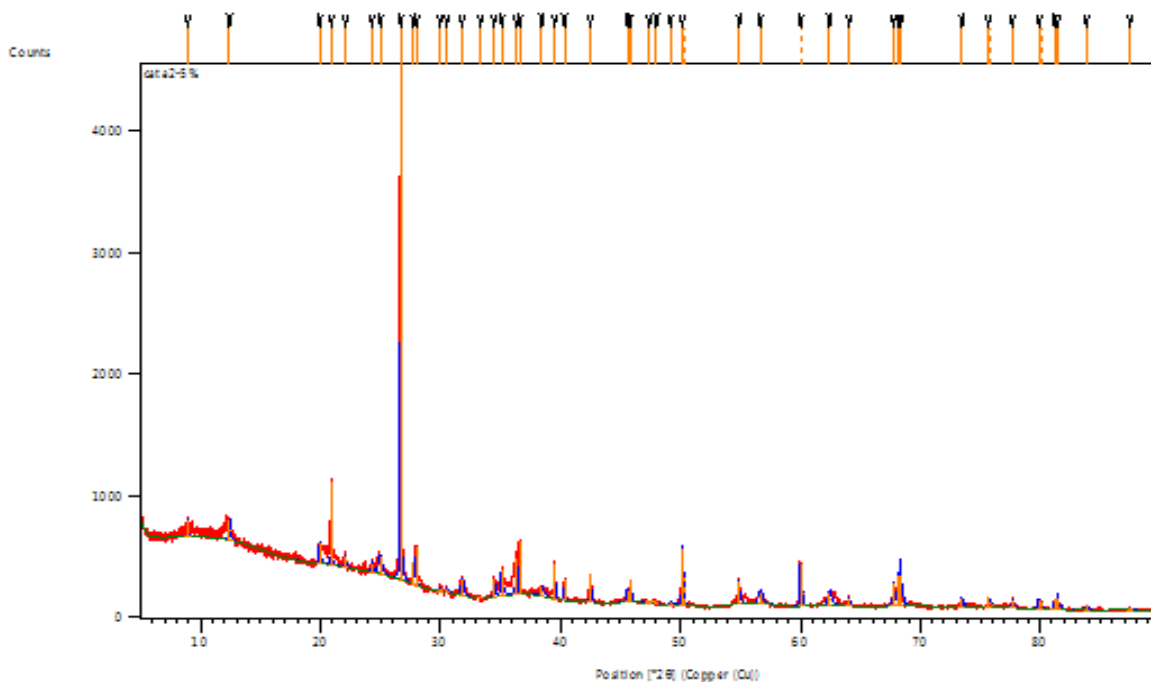


Figure VI. 2 : Diffractogramme de catalyseur 5% ZnO/Kaolin

Le diffractogramme XRD de catalyseur obtenu est représenté dans la figure IV.2. La phase primaire de l'échantillon est la kaolinite, avec un petit nombre des phases de quartz cristallin ($2\theta = 12, 20, 22, 25$ et 56°) et de muscovite. In addition, les pics de diffractions sont apparus à 2θ égal à $34,4^\circ, 36,2^\circ, 47,5^\circ, 55,6^\circ, 62,8^\circ$, correspondant à la liaison Zn-O.

IV.3. Traçage de la courbe d'étalonnage et courbe d'équilibre :

- On utilise une spectrophotométrie pour déterminer les absorbances de solution colorée de Crystal violet. Pour cela on prépare d'abord une solution mère de CV avec une concentration de 100 mg /L, à partir de cette solution on prépare des solutions filles diluées dans des fioles de 50 ml.

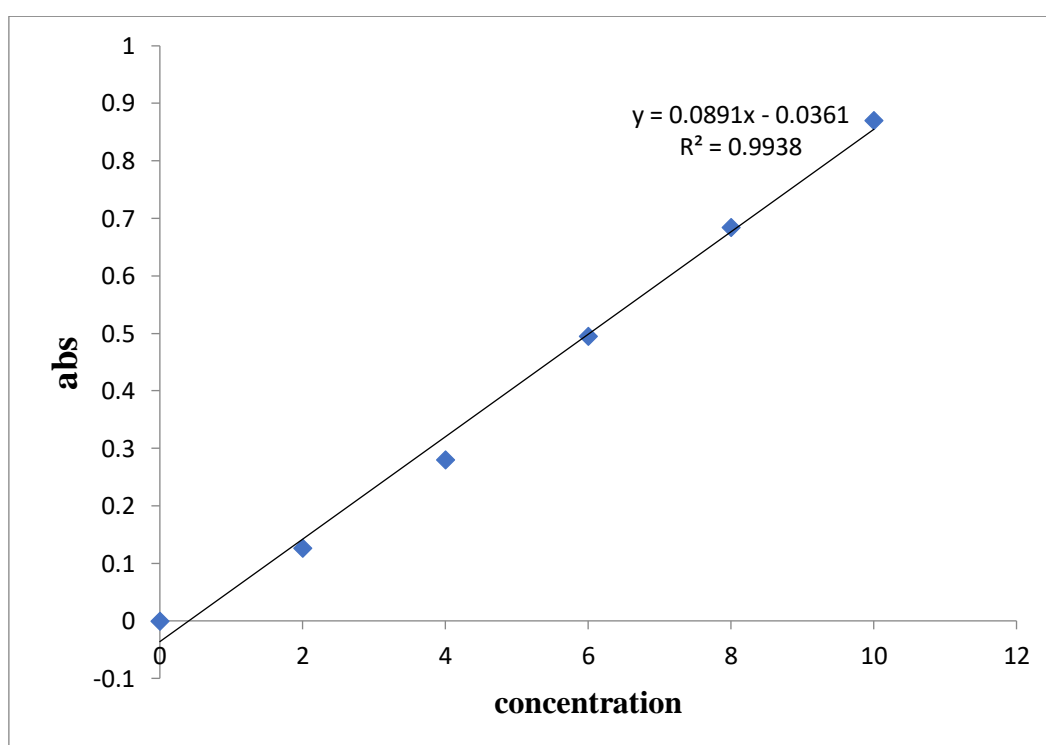


Figure VI.3 : Courbe d'étalonnage du CV.

La courbe est une droite avec un coefficient de corrélation plus élevé ($R^2 = 0.9938$), $Abs = 0.0891C - 0.0361$. Après les résultats on a vu que la courbe est considérée comme un bon ajustement linéaire.

IV.4 Étude de l'effet de divers paramètres expérimentaux

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

IV.4.1. Effet du volume de H_2O_2

Pour vérifier l'effet du volume de H_2O_2 sur la dégradation du CV, plusieurs valeurs de volume de H_2O_2 (0,5, 0,8 et 1 ml) ont été ajoutées.

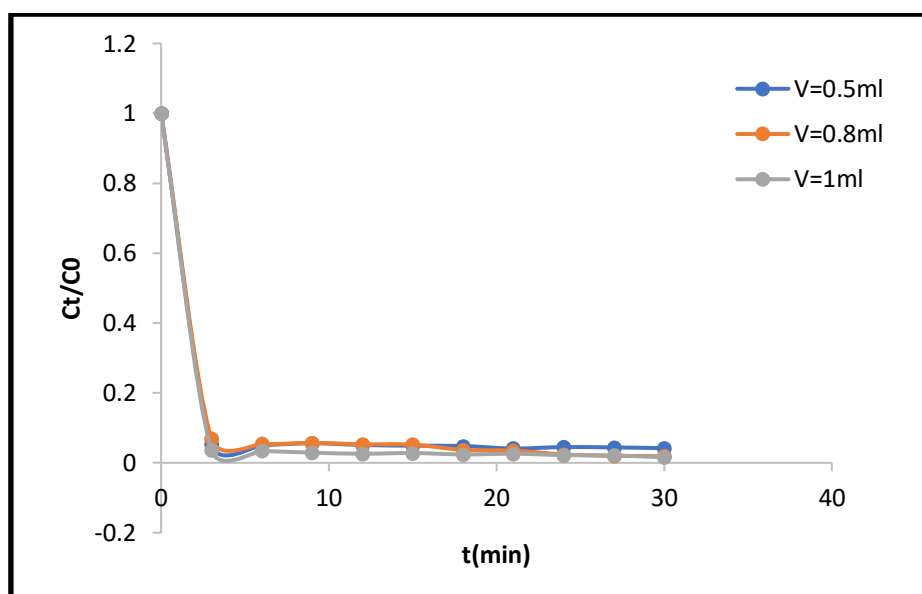


Figure VI. 4 : Effet du volume de H_2O_2 sur la dégradation du CV, Conditions de réaction : $[CV]= 80$ mg/l, masse de catalyseur = 0,5 g, et $pH = 7$

Comme le montre la figure IV. 4. L'impact du volume de peroxyde d'hydrogène sur la dégradation du colorant a été testé avec des volumes allant de 0,5 à 1 ml, en présence de 0,5 g de catalyseur, d'une concentration de dose initiale de 80 mg/10 CV, d'un pH de 7 et d'une température de 25°C. Les résultats montrent que le taux de dégradation du colorant augmente avec la quantité de peroxyde d'hydrogène. La dégradation maximale a été atteinte après 30 minutes en présence de 1 ml de H_2O_2 . Ceci peut être attribué à l'abondance des radicaux hydroxydes initialement présents, en particulier à de faibles niveaux de peroxyde. L'excès de H_2O_2 , en présence de catalyseur, est supposé favoriser la formation d'un grand nombre de

radicaux $^{\circ}\text{OH}$, qui sont responsables de la décomposition du colorant par leur attaque et la conversion des molécules de colorant CV en produits intermédiaires.

IV.4.2. Effet de la masse d'adsorbant

Les résultats de la figure IV. 6 montrent le niveau de dégradation du cristal violet à température ambiante, influencé par la masse du catalyseur. L'étude porte sur des masses de catalyseur allant de 0,1 à 0,5 g, tandis que la concentration initiale de polluant, le pH, le volume d'oxydant et la température sont fixés respectivement à 80 mg/l, 7, 1 ml et 25 °C.

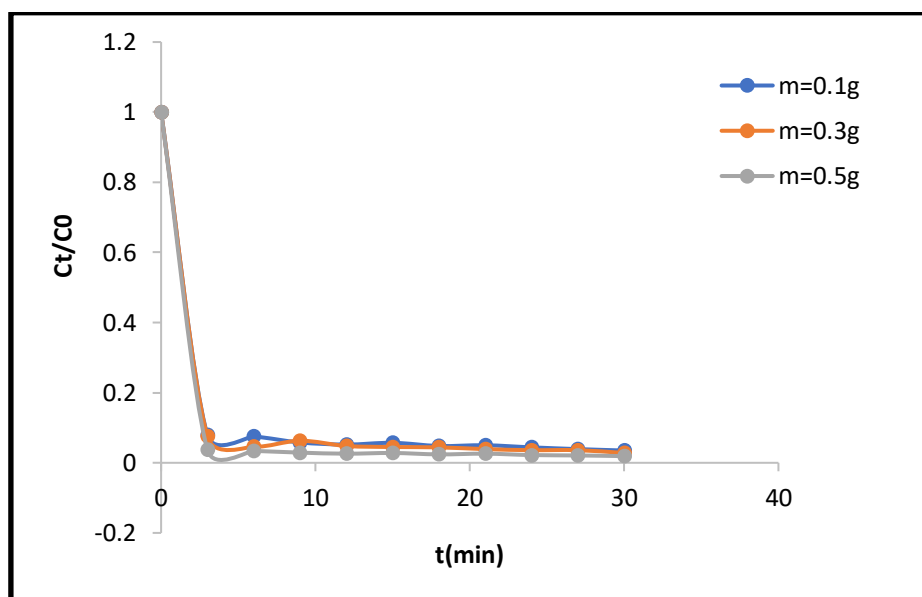


Figure VI. 5 : Effet de la masse du catalyseur sur la dégradation du CV, Conditions de réaction : [CV]= 80 mg/l, H_2O_2 = 1ml, T= 25 °C et pH = 7

La figure IV. 5 illustre l'impact des doses de ZnO/KN sur la dégradation du CV au cours du temps. L'expérience a utilisé 1 ml d'eau, une concentration initiale de 80 mg/l de CV, un pH de 7 et une température de 25 °C. Les résultats indiquent que la dégradation du CV augmente avec la dose de catalyseur. La dégradation du CV est causée par l'interaction des ions de fer avec le peroxyde d'hydrogène (comme le montre l'équation 8), ce qui entraîne un grand nombre de radicaux hydroxydes ($^{\circ}\text{OH}$) qui sont responsables du processus de dégradation. Cette relation entre la masse du catalyseur et les sites actifs entraîne une augmentation du nombre de radicaux $^{\circ}\text{OH}$. Ceci explique pourquoi la dégradation du colorant augmente avec l'augmentation de la dose, comme mentionné précédemment, même si ce n'est que légèrement. La valeur optimale de décomposition du colorant a été obtenue en utilisant une masse de catalyseur de 0,5 g

IV.4.3. Effet de la concentration :

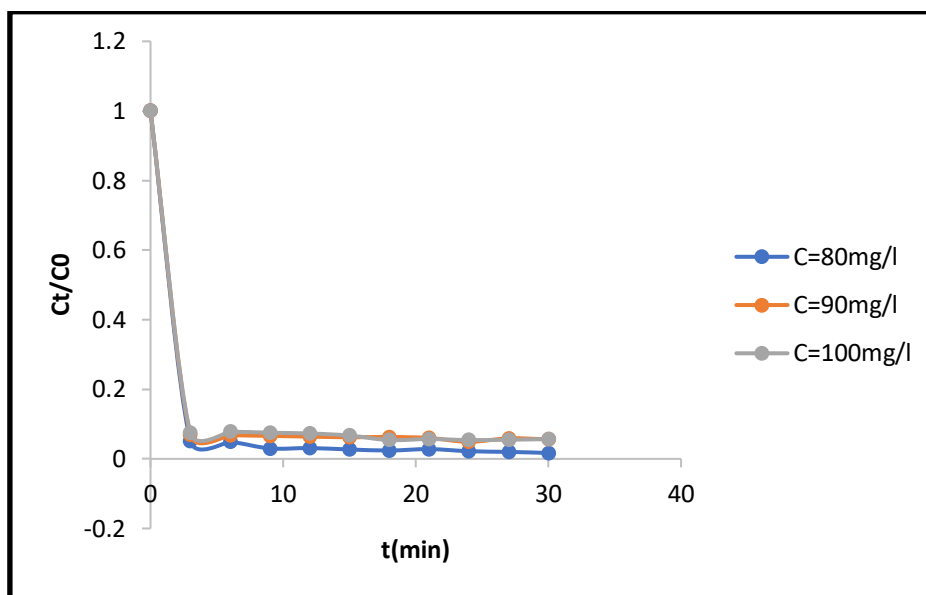


Figure VI. 6 Effet de la concentration du CV, Conditions de réaction : $\text{H}_2\text{O}_2 = 1\text{ml}$, dose de catalyseur = 0,5 g, et $\text{pH} = 7$

L'impact de la concentration initiale sur la dégradation de CV. A été présenté sur la Figure VI.6. En outre, la dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de CV, ce phénomène est indiqué dans la figure précédente peut être due à la diminution de transfert de masse entre le colorant et le catalyseur.

IV.4.4. Effet de la température

La température est un paramètre important qui affecte de manière significative le processus de dégradation des matières organiques, y compris des colorants tels que le colorant CV. Des expériences par lots ont été menées pour évaluer l'influence de la température sur la dégradation du CV, avec différentes températures allant de 25 à 45 °C.

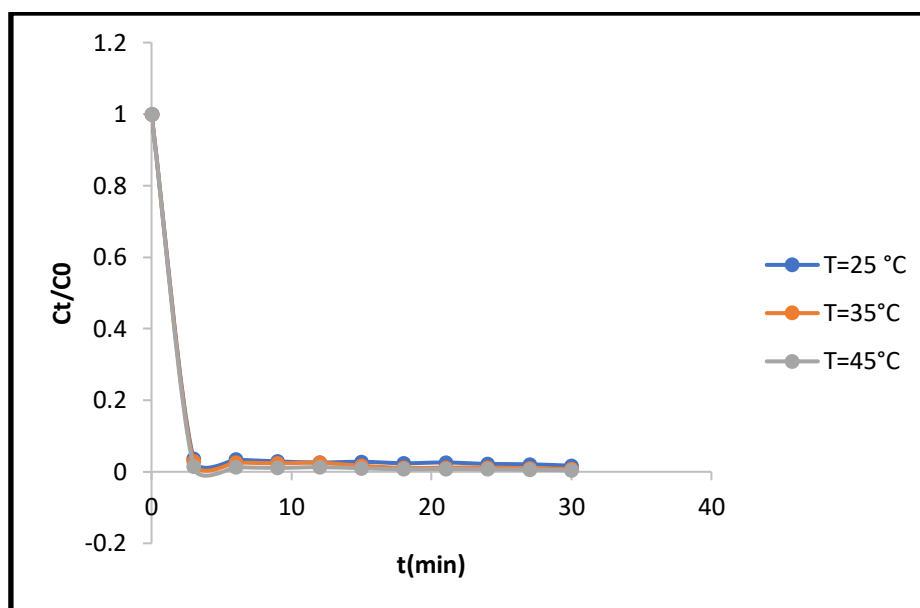


Figure VI.7 : Effet de la température sur la dégradation du CV, Conditions de réaction : $[CV]= 80 \text{ mg/l}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 1 \text{ ml}$, dose de catalyseur = $0,5 \text{ g}$, et $\text{pH} = 7$

L'effet de la température sur la dégradation de CV en fonction du temps. Illustré à la Figure IV. 7. Tous les tests ont été effectués à 25°C , 35°C et 45°C , toutes les autres variables étant maintenues constantes. Les résultats montrent que la dégradation du CV augmente avec l'augmentation de la température de 25°C à 45°C . Par conséquent, l'optimale pour la dégradation de CV s'est avérée être de 45°C , ce qui indique un processus d'oxydation endothermique. En outre, l'augmentation de la température entraîne une augmentation de la vitesse de réaction entre le H_2O_2 et le catalyseur, et augmente donc le taux de génération d'espèces oxydantes, telles que les radicaux libres hydroxyles, qui sont efficaces pour dégrader le colorant

IV.5. Etude cinétique d'élimination du colorant cristal violet :

L'étude cinétique de la dégradation du cristal violet est très importante pour étudier la performance catalytique du catalyseur ZnO/KL en présence de H_2O_2 dans l'élimination du colorant CV. Un tracé rectiligne a prouvé que la dégradation du CV est une pseudo-réaction du premier ordre. La constante de vitesse K a été calculée pour le ZnO/KL à partir de la pente de la ligne et la valeur obtenue est K

➤ **Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre :**

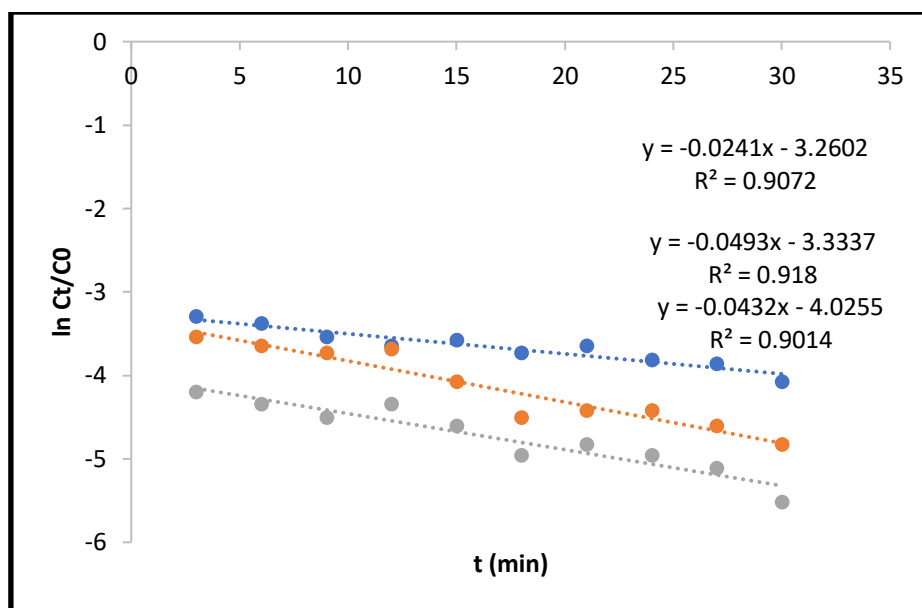


Figure VI .8 : Application du model cinétique du pseudo-premier ordre du CV sur le ZnO/KL

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

Tableau VI. 2 Coefficient de détermination R^2 et constantes de vitesse apparente K_{app}

Température (k)	K	R^2
298 K	0.024	0.907
308 K	0.049	0.918
318 K	0.043	0.901

IV.6. Les paramètres thermodynamiques

Sur la base de la formule d'Arrhenius, l'énergie d'activation de la dégradation de CV par le catalyseur ZnO/KL en présence de peroxyde d'hydrogène a été calculée selon la formule suivante.

$$\ln K_{app} = \ln K_0 - E_a/RT \dots\dots\dots 1$$

K_0 : est le facteur pré-exponentiel

E_a : énergie d'activation apparente KJ/mol

L'énergie d'activation apparente de l'oxydation catalytique du colorant est de 24,51 kJ/mol. La valeur rapportée est assez similaire à celle des polluants organiques dégradés par les radicaux

hydroxyles (30 kJ/mol) [R]. Ce résultat indique que le catalyseur ZnO/KL est confronté à une faible barrière énergétique et peut être activé facilement en présence de H₂O₂ [R].

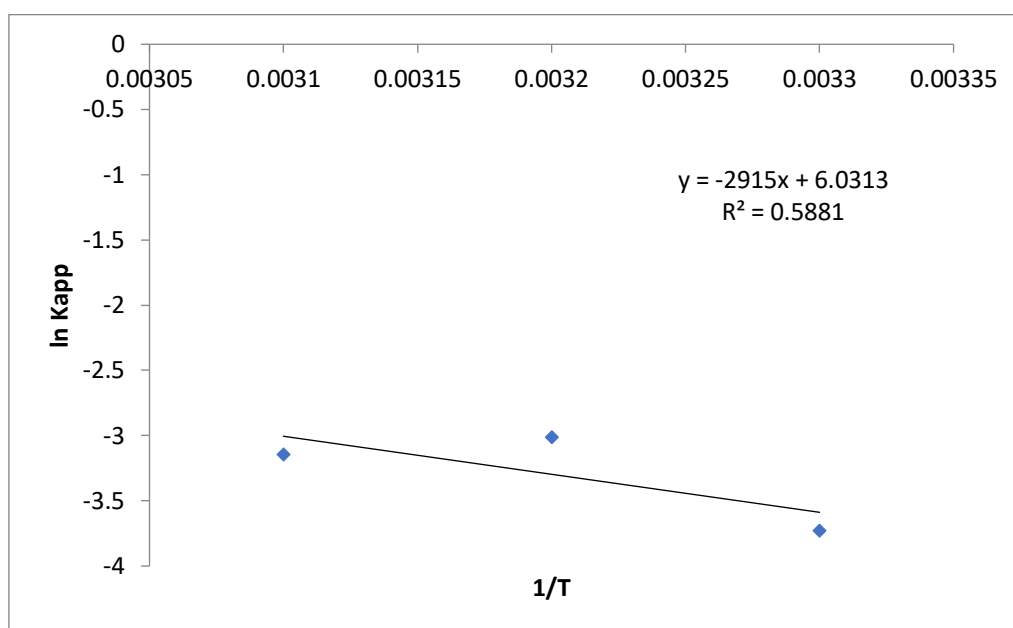
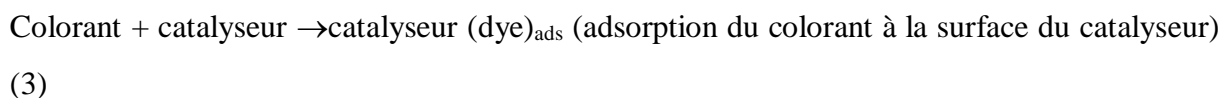


Figure VI. 9 : représentation de ln (K_{app}) en fonction de la température (1/T).

IV.7. Mécanisme de dégradation du CV

Un mécanisme pour la décomposition des molécules H₂O₂ et la génération d'espèces réactives dans le système ZnO/kaolin/H₂O₂ a été proposé. L'équation (2) indique que les réactions hétérogènes qui ont lieu dans la phase solide entre l'adsorption des molécules H₂O₂ et les sites actifs du catalyseur entraînent la production de radicaux OH[°] et de OH (ads). Il faut noter que la réaction entre l'oxydant et les sites actifs qui produisent des radicaux libres dans la phase solide sont facilités par l'adsorption du colorant sur la surface du catalyseur et l'adsorption des molécules de H₂O₂ sur la surface du catalyseur (Equation (3)).

Enfin, les radicaux OH (ads) attaquent directement la molécule de colorant (CV) pour obtenir des produits dégradés (équation (4)).



- Une analyse comparative de la dégradation catalytique du CV avec d'autres catalyseurs a révélé que le catalyseur ZnO/KL préparé dans cette étude présentait de performance catalytiquesatisfaisante.

Tableau VI. 3 : comparaison de l'efficacité de ZnO/KL avec celle d'autres travaux

catalyseur	Degradation %	Référence
Ag + doped TiO ₂	99	1
MWCNTs/Cd-ZnO	100	2
CuO/Zeo	100	3
Fe ₃ O ₄ /ZnO	96.5	4
ZnO-KL	99.4	Ce travail

Références bibliographiques

[1]- C. Sahoo, A.K. Gupta, Pal. Anjali.. Photocatalytic degradation of crystal violet (C.I. basic violet 3) on silver ion doped TiO₂. *Dyes Pigments* 66, 189–196 (2005).

[2]- M.F. Sanakousar, C.C., Vidyasagar, V.M.Jiménez-Pérez. B.K., Jayanna, A.H Mounesh, Shridhar,, K.,. Prakash, K.,. Efficient photocatalytic degradation of crystal violet dye and electrochemical performance of modified MWCNTs/Cd-ZnO nanoparticles with quantum chemical calculations. *J. Haz Mat Adv.* 2, 100004. (2021)

[3]- Selvanayakam Sumitha , Pavul Sundaram Jeba Sagana , Esakkiappan Subramanian , Kalaiyar Swarnalatha. Catalytic oxidative degradation of crystal violet dye using NanoCopper oxide encapsulated zeolite catalys. *Results in Surfaces and Interfaces* 13 (2023) 100164.

[4]- A. H. Bhat, N. Ahmad Chopan, Hamida-Tun-Nisa Chisti.Published Enhanced photocatalytic degradation of crystal violet dye and high-performance electrochemical supercapacitor applications of hydrothermally synthesised magnetic bifunctional nanocomposite (Fe₃O₄/ZnO). *Nanotechnology*, 34, (2023)49.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Dans cette étude, nous avons montré l'activité catalytique d'un catalyseur supporté préparé par la technique d'imprégnation (zinc-imprégné par du kaolin) dans la réaction de dégradation du colorant CV en présence de peroxyde d'hydrogène H₂O₂.

Les effets de la température, de la masse d'adsorbant, volume de H₂O₂, du temps de contact et de la concentration du colorant ont été examinés.

Les essais réalisés montrent que les paramètres optimaux pour la dégradation du colorant sont une masse de catalyseur de 0,5g, 1 ml, 80 mg/l à pH =7.

Dans ces conditions, l'efficacité de décoloration du CV a été de 99,4 % pendant 30 min.

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

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

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