



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université de Tissemsilt



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences et de la Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme
De Master académique en

Filière : **Industries Pétrochimiques**

Spécialité : **Génie de Raffinage**

Présentée par :

- **BABENE REKIA**

Thème :

**SYNTHESE DE MATERIAUX MESOPOREUX
POUR UNE ADSORPTION EFFICACE DE CO₂
DU GAZ NATUREL**

Soutenu le, 14/06/2023

Devant le Jury :

BERDAA Hanane	Présidente	M.A.A	Université de Tissemsilt
CHEMRAK Mohammed. A	Examineur	M.C.B	Université de Tissemsilt
LOUCIF Mohammed	Encadreur	M.A.A	Université de Tissemsilt

Année universitaire : 2022-2023



Remerciements

Loué soit Allah, qui m'a accordé le succès et le paiement, t m'a donné la constance, et m'a aidé à terminer ce travail après avoir voyagé pour mettre des points sur les lettres et découvrir les mystères de la connaissance, car les fruits de notre connaissance ont mûri et il est temps de les récolter.

Ces mots que nous chuchotons à l'oreille de chacun qui ouvre mon travail pour prendre ce qu'il veut et critiquer ce qu'il refuse et veut.

*Ce sont aussi des mots de remerciement à tous ceux qui nous ont insufflé l'esprit de persévérance et d'effort, et qui nous ont exhortés à lutter, au surintendant, l'encadreur **LOUCIF Mohammed** et à tous les enseignants, l'examineur **CHEMRAK Mohammed** et la présidente*

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin



dedicace

A mon Père, `à Ma Mère

Je d'Eddie ce mémoire pour tous ces sacrifices
et leur soutien moral, avec toute mon affection
et ma reconnaissance.

A mes frères et mes sœurs.

Qu'ils trouvent ici l'expression de mes
remerciements les plus sincères avec toute
mon adoration

A tous mes amis qui me sont chers

REKLA

Sommaire

Remerciements	
Dédicaces	
La liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Résumé	
Introduction générale.....	I
Chapitre I. Les matériaux mésoporeux.	
I.1.Introduction.....	03
I.2. Matériaux mésoporeux.....	03
I.3. Historique des silices méso-poreuses.....	04
I.4. Différents types des matériaux méso-poreux.....	04
I.5. Synthèse des matériaux méso-poreux.....	05
I.5.1.Paramètres affectant la synthèse des matériaux méso-poreux.....	06
I.5.2.Rôle des différents réactifs de synthèse.....	08
I.6.Principaux méthodes de préparation des matériaux méso-poreux.....	09
I.6.1. Procédé sol-gel.....	09
I.6.2.Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.....	09
I.6.3.Mécanisme transcrit LCT.....	09
I.7.Interactions à la surface.....	10
I.8.Extraction du tensioactif.....	12
I.9.Matériaux de SBA-15.....	12
I.9.1.Synthèse de matériau SBA-15.....	13
I.10.Fonctionnalisation de la silice mésoporeuse.....	14
I.10.1.Fonctionnalisation par greffage post-synthèse.....	15
I.10.2.Fonctionnalisation par synthèse directe.....	16
I.10.3.Organo-silicates méso-poreux périodiques (PMO _s).....	17
I.11.Principe de synthèse de matériaux mésoporeuxaluminosilicatés Al-Si-CMI-1 En présence d'un surfactant non-ionique.....	18
I.12.Application des matériaux méso-poreux.....	21
I.13.Conclusion.....	22
Chapitre I. Les amines	
II.1.Introduction.....	24
II.2.Etat naturel des amines.....	24
II.3.Structure des amines.....	25
II.4.Les classes d'amines.....	25
II.4.1.Les amines cycliques.....	25
II.4.2.Les Amines Alicycliques.....	25
II.4.3.Les amines aromatiques.....	25
II.4.4.Les Amines Hétérocycliques.....	25
II.5.Classification des amines selon le nombre de substituant liés à l'atome D'azote.....	26
II.5.1.Les amines primaires.....	26
II.5.1.a.Préparation d'une amine primaire.....	26
II.5.2.Les amines secondaires.....	27
II.5.2.a.Préparation d'une amine secondaire.....	27
II.5.3.Les amines tertiaires.....	28
II.5.3.a.Préparation d'une amine tertiaire.....	28

II.6. Propriétés des amines.....	29
II.6.1. Propriétés physico-chimiques des amines.....	29
II.6.2. Propriétés spectrales.....	30
II.7. Généralités sur des amines utilisées : Ethanolamine et Diéthylamine	31
II.7.1. Le monoéthanolamine ‘MEA’	31
II.7.2. Diéthylamine	33
II.8. Utilisation des amines.....	35
II.9. Conclusion.....	35
Chapitre III. L’adsorption	
III.1. Introduction.....	37
III.2. Historique	37
III.3. L’adsorption	38
III.4. types d’adsorption	39
III.4.1. Adsorption chimique (chimisorption).....	39
III.4.2. Adsorption physique (physisorption)	39
III.5. Adsorbants.....	40
III.5.1. Charbons actifs.....	41
III.5.2. Gel de silice	41
III.5.3. Alumine activée	41
III.5.4. Zéolithes	42
III.5.5. MOF’s (Metal Organic Frameworks).....	42
III.6. Charbon actif en poudre (CAP)	43
III.6.1. Avantages du charbon actif en poudre	45
III.6.2. Inconvénients du charbon actif en poudre	45
III.7. Facteurs influençant l’adsorption	45
III.8. Mécanisme d’adsorption	46
III.9. Isothermes d’adsorption	47
III.9.1. classification des isothermes d’adsorption.....	48
III.10. Modélisation de l’équation d’adsorption.....	49
III.10.1. Isotherme de Langmuir	49
III.10.2. Isotherme de Freundlich	49
III.11. Cinétique d’adsorption.....	49
III.12. Domaine d’application de l’adsorption	50
III.13. Conclusion	51
Chapitre IV. La partie expérimentale	
IV.1. Introduction	53
IV.2. Expérimental	53
IV.2.1. Matériel utilisé dans ce travail	53
IV.2.1.1. Matériel	53
IV.2.2. produits chimiques	53
IV.2.3. Préparation les matériaux mésoporeux CMI.....	54
IV.2.4. préparation de charbon brute activé.....	55
IV.2.5. Préparation de charbon brute calciné activé	56
IV.2.6. Préparation de CMI activé	56
IV.3. Description du spectromètre FTIR utilisé dans notre travail.....	57
IV.3.1. Caractérisations.....	58
IV.3.2. Résultat et discussion	58

IV.4.Comparaison des résultats IR des produits préparés.....	60
IV.5.Conclusion	61
Conclusion Générale	63
Les Références Bibliographiques.....	65

Liste des figures

Figure I.1	Structure des matériaux mésoporeux.....	04
Figure I.2	Organigramme représentant les éléments majeurs pour la synthèse des matériaux Mésoporeux.....	06
Figure I.3	Schéma de synthèse des matériaux méso-poreux.....	06
Figure I.4	Illustration schématique du monomère-agent tensio-actif réversible.....	07
Figure I.5	Illustration schématique des monomère-micelles réversible.....	07
Figure I.6	Schémas représentatifs de l'association des copolymères amphiphiles à blocs	08
Figure I.7	Représentation mécanisme des matériaux méso-poreux.....	10
Figure I.8	Interactions entre l'espèce inorganique et le groupe de tête du surfactant en Tenant.....	12
Figure I.9	Structure de la SBA-15 (hexagonale).....	13
Figure I.10	Mécanisme de formation du SBA-15.....	14
Figure I.11	Pluronique P123 comme surfactant et TEOS comme source de silice.....	14
Figure I.12	L'immobilisation de fonctionnalités chimiques par Co-condensation.....	15
Figure I.13	Greffage (fonctionnalisation post-synthétique) pour la modification Organique.....	16
Figure I.14	Fonctionnalisation de la surface de SBA-15 par greffage post synthétique.....	16
Figure I.15	Fonctionnalisation de la surface de matériaux méso-poreux.....	17
Figure I.16	Voie de synthèse générale des PMO.....	18
Figure I.17	Les appareils suivre pour lavage et filtration le gel.....	19
Figure I.18	photographies des poudres d'un matériau Al-CMI-1 calciné à différentes Température.....	20
Figure I.19	Schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux aluminosilicatés Al-Si-CMI-1.....	20
Figure II.1	Les classes des amines organiques.....	26
Figure II.2	Préparation d'une amine primaire.....	27
Figure II.3	Réduction du groupement nitro.....	27
Figure II.4	Préparation des amines primaires par l'action des cyanures sur les halogénures d'alkyle.....	27
Figure II.5	Préparation d'une amine secondaire.....	28
Figure II.6	Réaction de réduction des imines et amides.....	28
Figure II.7	Préparation d'une amine tertiaire.....	28
Figure II.8	Ordre de la basicité des amines.....	29
Figure II.9	La délocalisation des électrons π de l'aniline.....	29
Figure II.10	Structure d'ion d'ammonium quaternaire.....	30
Figure II.11	Stabilisation par résonance des amides.....	30
Figure II.12	Inter conversion des amines.....	30
Figure II.13	structure de l'éthanolamine.....	31
Figure II.14	Structure de la diéthylamine.....	33
Figure III.1	Illustration de deux phénomènes de sorption Absorption et adsorption.....	39
Figure III.2	Différents modes de rétention d'un élément Métallique au sein d'un solide...	39
Figure III.3	Exemples de réarrangements lors des réactions De carbonisation d'un matériau carboné.....	43
Figure III.4	Protocole de fabrication des charbons actifs.....	44
Figure III.5	Réactions types rencontrées lors l'activation physique.....	45
Figure III.6	Mécanisme du transport d'un adsorbat Au sein d'un grain du solide.....	47
Figure III.7	Principaux types d'adsorption.....	48
Figure III.8	Les étapes de la cinétique d'adsorption.....	50
Figure IV.1	Matériaux mésoporeux charbon houille, Charbon calciné et CMI calciné.....	53
Figure IV.2	Différents produits utilisées dans la préparation.....	54
Figure IV.3	Schéma de principe montrant la préparation de matériaux mésoporeux CMI Calciné.....	55
Figure IV.4	Schéma de principe montrant l'activation du charbon actif brut avec l'éthanolamine.....	55
Figure IV.5	Schéma de principe montrant l'activation du charbon actif brut avec diéthylamine.....	56
Figure IV.6	Schéma de principe montrant l'activation du charbon actif calciné avec	56

	diéthylamine.....	
Figure IV.7	Schéma de principe montrant l'activation du CMI calciné avec l'éthanolamine.....	57
Figure IV.8	Le spectromètre FTIR Agiles Cary 630.....	58
Figure IV.9	Spectres IR de la CMI activée, Charbon activé avant adsorption.....	59
Figure IV.10	Spectres IR de la zéolithe ZSM-5 activée et de l'argile avant adsorption.....	60

Liste des Tableaux

Tableau 1	Les principaux matériaux méso-poreux.....	05
Tableau 2	Exemples de matériaux préparés faisant intervenir Différents types	11

	d'interactions tensioactif/précurseur inorganiques.....	
Tableau 3	Les propriétés de matériaux SBA-15.....	13
Tableau 4	L'évolution de la basicité avec la classe de l'amine.....	29
Tableau 5	Principales fréquences de vibration des amines primaire dans IR...	30
Tableau 6	Propriétés de l'éthanolamine.....	32
Tableau 7	Propriétés de diéthylamine.....	34
Tableau 8	Distinction entre l'adsorption physique et chimique.....	40
Tableau 9	Adsorbants et leur taille de pores.....	40

Liste des Abréviations

GN	Gaz Naturel
GNL	Gaz Naturel Liquéfié
N ₂	l'azote
H ₂ S	sulfure d'hydrogène
Hg	le mercure
R-SH	le mercaptan
CO ₂	Dioxyde de carbone
CA	Charbon Actif
CAP	Charbon Actif Poudre
CMI	Composées Mésoporeux Inorganiques
FTIR	Fourier transforme infrarouge
IR	Infrarouge
MMO	Matériaux Mésoporeux Organiques
MCM	Mobil Composition of Matter
CMK	Charbon Mésoporeux Koré
FSM	Folded Sheet Materials
HMS	Hexagonal Mésoporeux Silica
MSU	Michigan State University
CTAB	Bromure de cetyltriméthylamonium
TMOS	Tétraméthylorthosilicate
TEOS	Tétraéthylorthosilicate
CTM	mécanisme d'auto-assemblage coopératif
LCT	Liquide Cristal Templating
S	la tête polaire du tensioactif
I	le précurseur inorganique
SBA	Santa Barbara Amorphas
P123	le copolymère tri-bloc Plutonique
SiOH	Silanols
R-NH ₂	amines primaires
R-NH-R'	amines secondaires
RR'-N-R''	amines tertiaires
R	Alkyle
DEA	Monoéthanolamine
DIEA	Diéthylamine
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
tp	taille des pores
SiO _{2n} .NO ₂ O	la formule chimique de gel de silice

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	la formule chimique de alumine activée
MOF	Metal Organic Frameworks
ASTM	Organisme de normalisation qui rédige et produit des normes techniques concernant les matériaux, les produits, les systèmes et les services.
$\text{C}_{16}(\text{EO})_{10}$, Brij 56	Décaoxyéthylène cétyl éther
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	nitrate d'aluminium
$\text{C}_m(\text{EO})_m$	polyoxyéthylène alkyl éther
ARN	Acide Ribonucléique
ADN	acide désoxyribonucléique.
H_2SO_4	Sulfure d'hydrogène

Résumé

Dans ce projet de recherche, nous avons préparé des adsorbants par CMI et charbon actif avec différents types d'amines pour capturer le dioxyde de carbone présent dans le gaz naturel. Le processus d'activation a lieu en fixant l'amine à l'intérieur des pores du matériau poreux. Puis l'utilisation de cette substance dans le processus d'adsorption du dioxyde de carbone du mélange de gaz naturel avec le dioxyde de carbone.

Les mots clés

Matériaux mésoporeux CMI, charbon active, Adsorption.

Abstract

In this research project, we prepared MIC and activated carbon adsorbents with different types of amines to capture carbon dioxide present in natural gas. The activation process takes place by fixing the amine inside the pores of the porous material. Then the use of this substance in the process of adsorption of carbon dioxide from the mixture of natural gas with carbon dioxide.

Key words

Mesoporous materials CMI, activated carbon, Adsorption.

الخلاصة

في هذا المشروع البحثي، قمنا بإعداد ممتزاجين الكربون المنشط ومركبات مسامية غير عضوية مع أنواع مختلفة من الأمينات لالتقاط ثاني أكسيد الكربون الموجود في الغاز الطبيعي. تتم عملية التنشيط عن طريق تثبيت الأمين داخل مسام المادة المسامية. ثم استخدام هذه المادة في عملية امتصاص ثاني أكسيد الكربون من خليط الغاز الطبيعي مع ثاني أكسيد الكربون.

الكلمات المفتاحية

المواد المسامية غير عضوية، الكربون المنشط، امتزاز.



INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Le gaz naturel (GN) est un mélange complexe constitué d'hydrocarbures légers, dans lequel le méthane est le plus abondant (plus de 70%), suivi des hydrocarbures lourds saturés (éthane, propane, ...etc) dont la présence diminue avec l'augmentation du nombre de carbone, contiennent également de petites quantités des composés non hydrocarbures (minéraux) tels que l'azote (N_2), le sulfure d'hydrogène (H_2S), le mercure (Hg), le mercaptan (R-SH) et le dioxyde de carbone (CO_2) [1,2]. Ce dernier, malheureusement, est nocif pour la santé des espèces biologiques ou même pour l'environnement. Par conséquent, le traitement du gaz naturel est devenu un défi technique et économique important. Les déchets liquides gazeux toxiques, en particulier le dioxyde de carbone, doivent être complètement éliminés. Le CO_2 agit comme un diluant, abaissant la valeur énergétique du gaz tout en augmentant les coûts de transport.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour séparer ces gaz acides dans l'industrie. Dont le plus important est l'élimination par adsorption, trois grands groupes de procédés peuvent être identifiés : l'adsorption chimique et physique et leur combinaison. Le processus d'adsorption est le processus d'adsorption d'un ou plusieurs composants d'un flux gazeux ou liquide sur la surface d'un matériau adsorbant solide et de réalisation de la séparation. Le gaz traverse le lit et les particules solides adsorbent les composants du gaz. Le procédé étant exothermique, l'adsorbant peut être régénéré par désorption à température élevée. Les avantages de ce procédé sont les suivants : il nécessite moins d'énergie et de coûts d'exploitation et est capable d'éliminer environ 90 % du dioxyde de carbone [3]. Le principe du traitement des gaz est de piéger le polluant (CO_2) par un solide appelé adsorbant. L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif (CA), cependant, son coût élevé a incité les chercheurs à développer de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels, moins coûteux et plus faciles à trouver provenant de résidus végétaux et autres déchets et matériaux manufacturés tels que les composés mésoporeux inorganiques (CMI).

La recherche ne s'est pas arrêtée là seulement, ces adsorbants ont été activés par le groupe amine. Depuis que la chimisorption est largement commercialisée, mais il existe de nombreux effets indésirables tels que les déchets de volatilisation des amines de solvant, une énergie élevée et une génération lors de la régénération. Cependant, l'adsorption solide poreuse présente les avantages du respect de l'environnement et de la longue durée de vie [4].

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres.

Chapitre I consacré aux matériaux mésoporeux et à leur fabrication.

Chapitre II amines en général et les solvants amines utilisées.

Chapitre III une présentation du processus d'adsorption et adsorbants.

Chapitre IV dédié à la partie expérimentale, qui comprend l'activation de chacun des charbons actifs et CMI, et la réalisation d'un test d'INFRAROUGE (IR).

Et enfin une conclusion finale.



CHAPITRE I
LES MATÉRIEAUX
MÉSOPOREUX

I.1.Introduction

La découverte de matériaux mésoporeux organisés en 1990 a été l'événement le plus important dans la communauté des matériaux poreux, et ces événements sont toujours d'un grand intérêt aujourd'hui [5]. En raison de sa structure uniforme avec des mésopores périodiques, de sa taille calibrée, de sa surface et d'une grande diversité de composition, il a été introduit par des chercheurs dans la plupart des domaines, catalyse, environnement, santé, électronique et stockage d'énergie [6].

Ces matériaux mésoporeux organisés (MMO) résultent de la polymérisation de précurseur source à la silice en présence d'agents structurants. Les réactifs chimiques étant chers, le coût de synthèse reste un véritable frein à leur application solide à l'échelle industrielle [7]. Cette partie traite de la synthèse de matériaux mésoporeux Si-CMI-1 purs de haute qualité dont la structure, la structure et les caractéristiques morphologiques peuvent être ajustées en fonction du matériau final souhaité.

Ce qui rend ces matériaux mésoporeux particulièrement avantageux dans la catalyse, l'adsorption et la séparation est leur taille de pores (allant de 2 à 5 nm) et leur grande surface spécifique [8].

I.2. Matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux sont le résultat d'une synthèse contrôlée, qui permet d'obtenir des pores réguliers ordonnés délimités par des parois inorganiques d'épaisseur uniforme. Il a une surface spécifique importante pouvant dépasser 1000 m²/g[9].

Les pores sont agencés selon différentes organisations périodiques dont les plus courantes sont les structures suivantes [10] :

- a. **Hexagonale** : c'est assemblage alternatif de cylindres disposés parallèlement sous forme de nid d'abeilles (MCM-41, SBA-15) [11].
- b. **Cubique** : c'est un assemblage alternatif tridimensionnel de cylindres disposés cubiquement (MCM-48) [11].
- c. **Lamellaire** : c'est l'alternance périodique entre les milieux aqueux et organiques pour former une structure lamellaire (MCM-50) [11].

Ces structures sont représentées dans la figure I.1.

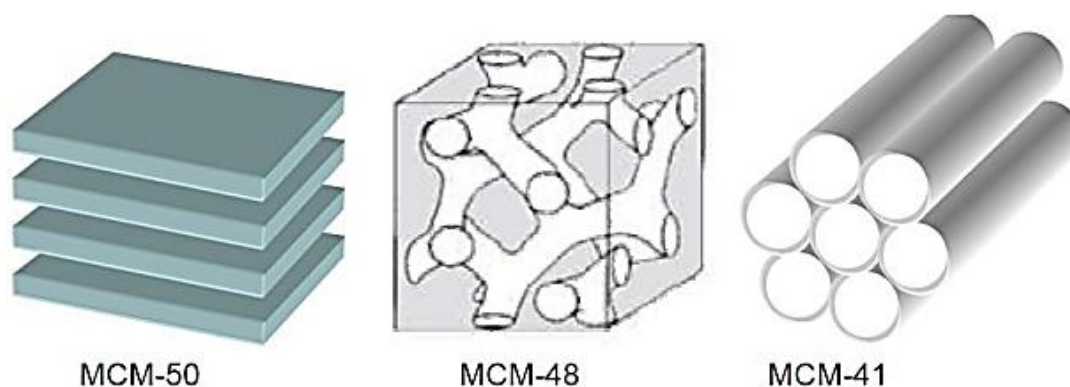


Figure I.1 : structure des matériaux méso-poreux [12].

I.3. Historique des silices méso-poreuses

En 1992, une équipe de chercheurs de la compagnie Mobil Oil ont ouvert un nouvel axe de la recherche en chimie des matériaux en découvrant un procédé sol-gel de préparation de matériaux méso-poreux. Dès lors une nouvelle famille de silicates et aluminosilicates, appelée M41S, a été découverte. M41S regroupe notamment les phases MCM-41 d'organisation hexagonale, MCM-48 cubique et MCM-50 lamellaire (MCM : Mobil Composition of Matter) [13]. Rapportent la synthèse des premiers matériaux méso-poreux de type SBA-n ($n=1, 2, 3$) préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques. Proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres. Au cours des dernières années d'autres structures ont été découverte. Ces solides méso-structurés sont CMK Charbon Méso-poreux Korè [14].

I.4. Différents types des matériaux méso-poreux

Les matériaux méso-poreux de la famille M41S est basée sur l'utilisation d'un agent tensioactif ionique et d'une source de silice. La synthèse décrite montre un agencement de la silice autour de micelles formées par le tensioactif en solution, et une fois la calcination effectuée, on obtenir des pores réguliers et homogènes dans la matrice de silice. Ce dernier pourrait avoir un nature aluminosilicate, ce qui lui confère un caractère acide, et la composition des matériaux M41S a ouvert la voie à l'obtention de nouvelles silices méso-poreuses ordonnées [15]. Des colonnes de réticulation entre couches de silicate lamellaire, ont été proposées dans l'échange d'interaction ionique avec des cations organiques. Par calcination, les complexes silicate-organiques ont été convertis en matériaux méso-poreux avec une distribution uniforme de la taille des pores. En 1993, Cette méthodes de synthèse a été modifiée par Inagaki et al. Pour produire des matériaux méso-poreux appelés FSM (FoldedSheetMaterials). Ont signalé la synthèse des premiers matériaux méso-poreux de type SBA-n (Santa Barbara Amorphous), synthétisés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques. Ces synthèses ont mené à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3. Ont synthétisé autre type de matériaux de la famille SBA : SBA-11

et SBA-12 issues de l'utilisation des tensioactifs poly-oxyéthylés, et des silices méso-poreuses de type SBA-15 et SBA-16 issues de copolymères à blocs [16]. Une nouvelle voie de synthèse utilisant des tensioactifs neutres est proposée. La première classe de matériaux préparés à partir d'amines primaires est appelée HMS (Hexagonal Méso-porousSilica).

Dans la même année, Bagshaw et al [16]. Synthétisés pour la première fois matériaux méso-poreux de type MSU (Michigan State University). D'autres familles de matériaux viennent agrandir la famille déjà riche des silices méso-poreuses. On peut citer KIT (Koreaadvanced Institute of science and Technology), FDU (Fundan Université), ou encore CMI (laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques), L'ensemble de ces solides méso-structuré sont présenté par Zhao [15]. Si le protocole de synthèse est pratiquement le même, dans milieu différents, ils présentent large surface spécifique ces matériaux sont obtenus par utilisation de tensioactifs non ioniques, copolymères pour la synthèse des matériaux SBA par exemple.

Tableau 1: Les principaux matériaux mésoporeux [17].

Code	Dimensionnalité	Type de surfactant	milieu	Diamètre des pores
FSM-16	2D hexagonal	Cationique	Basique	2,7
MCU	Hexagonal (désordonné)	Neutre	Basique	3,1-5,8
MCU-G	Lamellaire	Cationique	Neutre	3,2
SBA-1	Cubique	Cat/anionique	Acide	2,1-2,6
SBA-2	3D hexagonal	Gemini	Acide	2-7
SBA-3	2D hexagonal	Cat/anionique	Acide	2,77
SBA-11	Cubique	Copolymère	Acide	2,1-3,6
SBA-12	3D hexagonal	Neutre	Acide	3-5
SBA-15	2D hexagonale	Copolymère	Acide	7,8
SBA-16	Cubique	Copolymère	Acide	5-15
KIT-5	Cubique	Copolymère	Acide	4-10
HMS	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	2-10
HMM	3D hexagonal	Cationique	Basique	2,7

I.5. Synthèse des matériaux méso-poreux

Le premier rapport sur la synthèse des matériaux méso-poreux a été publié au début des années 1990 et a marqué une étape importante dans la chimie des matériaux.

Généralement, dans le processus de synthèse de matériaux méso-poreux, quatre éléments principaux sont utilisés [18]:

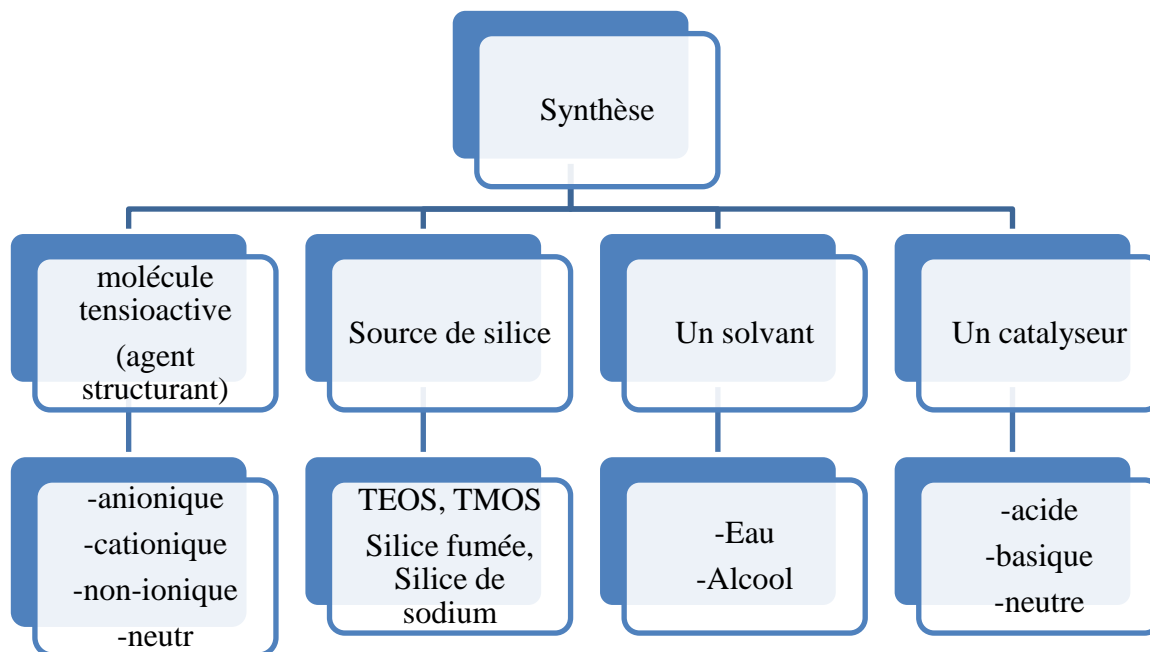


Figure I.2 : Organigramme représentant les éléments majeurs pour la synthèse des matériaux méso-poreux [6].

La synthèse peut être schématisée comme suit:

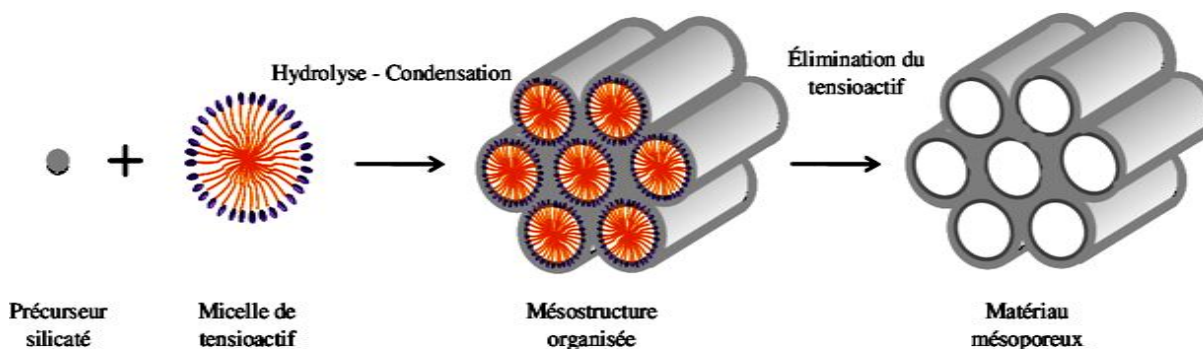


Figure I.3 : Schéma de synthèse des matériaux mésoporeux [8].

I.5.1. Paramètres affectant la synthèse des matériaux méso-poreux

- Nature de surfactant.
- les durées et les températures de fonctionnement.
- Effet du pH du milieu.
- Paramètre d'empilement(g).
- le type de réacteur utilisé (système à reflux, techniques assistées par micro-ondes ou autoclave) [19].

A.1. Tensioactif

Les tensioactifs peuvent être synthétiques ou naturelles. La molécule de base présente deux parties (**figure I.4**) : une partie, non polaire, ayant un caractère hydrophobe, l'autre partie, polaire, ayant un caractère hydrophile. La partie hydrophobe est constituée d'une longue chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée et la partie hydrophile est constituée d'un ammonium quaternaire.



Figure I.4 : illustration schématique du monomère-agent tensio-actif réversible [7].

Ces molécules tensioactives forment dans l'eau des agrégats connus sous le nom de micelle. Dans une micelle, les queues hydrophobes s'assemblent à l'intérieur afin de réduire au minimum leur contact avec l'eau, et les têtes hydrophiles restent sur la surface externe afin de maximiser leur contact avec de l'eau (voir la figure I.5).

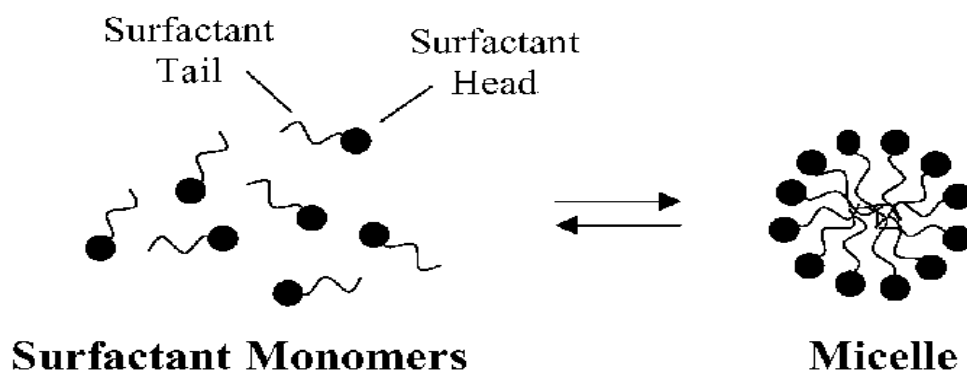


Figure I.5 : illustration schématique des monomère-micelles réversible [6].

A.2. Différentes familles de tensioactif

On distingue généralement quatre grandes catégories de tensioactifs:

-Tensioactifs anioniques, c'est le produit de la réaction d'un composé organique de haut poids moléculaire avec un composé inorganique, qui donne un composé dans lequel la partie organique (insoluble dans l'eau) a une charge négative, tandis que la partie soluble dans l'eau a une charge positive [8].

-Tensioactifs cationiques, les tensioactifs cationiques sont formés dans des réactions, où les halogénures d'alkyle réagissent avec les amines primaires, secondaires et tertiaires, la partie

insoluble a une charge positive et la partie chargée négativement est la partie soluble, généralement ce sont des sels d'ammonium quaternaire.

Le CTAB (bromure de cetyltriméthylamonium) est la molécule utilisée par les chercheurs de la firme Mobil pour la synthèse des matériaux méso-poreux de type M41S [6].

- **Tensioactifs non-ioniques**, Les tensioactifs neutres contiennent un équilibre de parties hydrophobes et hydrophiles. Les substances polyéthoxylées : $R(OCH_2-CH_2)_mOH$ sont des surfactants neutres, R est la partie hydrophobe tandis que la partie hydrophile est constituée de l'hydrophobe est de la chaîne polyéthoxylée. Le copolymère $((EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20})$ ou la partie hydrophobe est l'oxyde de propylène et la partie hydrophile l'oxyde de polyéthylène [6].

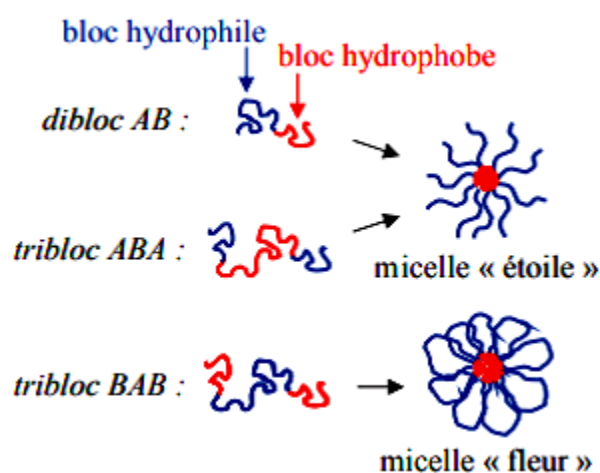


Figure I.6 : Schémas représentatifs de l'association des copolymères amphiphiles à blocs [6].

- **Tensioactifs zwitterioniques :** Ce tensioactif est appelé zwitterionique ou amphotère, c'est à dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois comme les aminoacides, les phospholipides. Les amphotères les plus courants sont les N-Alkyles. Une autre classe des tensioactifs amphotères sont les propionates aminés de structure $R-NHCH_2CH_2COOH$. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à Ph acide. Au point isoélectrique ils sont réellement amphotères [20]

I.5.2. Rôle des différents réactifs de synthèse

La synthèse de silice mésoporeuse non fonctionnelle structurée nécessite l'emploi d'un précurseur inorganique de silice, l'agent minéralisant, l'agent tensioactif et accessoirement d'un agent pyrogène (l'utilisation de ce dernier dépend de la structure souhaitée du matériau). Le plus souvent ce sont le tétraméthylorthosilicate (TMOS) et le tétraéthylorthosilicate (TEOS), mélangé à un organoalkoxysilane dans le cas de la préparation de silice mésoporeuxorgano-modifiée. Un agent «minéralisant» est utilisé pour dissoudre la source de silice. Le plus fréquemment il s'agit d'hydroxyde de sodium, d'ammoniaque concentrée ou parfois d'acide fluorhydrique. Des ions

silicates sont formés au cours de la dissolution. L'originalité de la synthèse de silice mésoporeuse vient de l'utilisation d'agent tensioactif induisant la mésoporosité.

I.6. Principaux méthodes de préparation des matériaux méso-poreux

I.6.1. Procédé sol-gel

Le procédé sol-gel, découvert par Ebelmann en 1846, La majorité des matériaux mésoporeux sont fabriqués par la méthode modifiée de stober, également connue sous le nom de processus sol-gel « solution-gélification » [21]. Le procédé sol-gel proposé par le chimiste français J.J Ebelmen en 1845. Cette technique est largement utilisée et peu coûteuse. Est considérée comme une méthode chimique humide. Elle porte un autre nom, la technique de dépôt par solution chimique, largement utilisée dans le domaine de la science des matériaux. Récemment, cette technique a été largement utilisée afin de synthétiser des matériaux mésoporeux de différentes morphologies. Au départ, une suspension colloïdale est formée (appelée sol) dans laquelle le réseau inorganique du matériau commence à se développer. Ensuite, la solution se transforme en gel au cours d'un processus de gélification et la taille/forme des pores est contrôlée dans la transition sol/gel. La caractéristique la plus importante de cette technique est la possibilité d'ajouter plus d'un précurseur métallique dans la solution colloïdale. L'ajout d'eau permet la dispersion de l'oxyde en solution diluée. Enfin, l'oxyde solide est formé par un processus de calcination.

La chimie sol-gel dépend de l'hydrolyse suivie de la condensation des alcoxydes précurseurs avec diverses stœchiométries. Divers modèles peuvent être utilisés dans la méthode sol-gel, tels que des copolymères, des tensioactifs et de petites molécules organiques [22].

I.6.2. Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM a été proposé en 1992 par les chercheurs de la firme Mobil après avoir préparé des silices mésoporeuses organisées [13]. Ce mécanisme donc fondé sur une polymérisation du précurseur inorganique autour des micelles de tensioactif dans l'eau selon le procédé sol-gel. La première étape de ce mécanisme, la polymérisation intra micellaire, correspond à l'interaction entre les têtes polaires des tensioactifs et le précurseur hydrolysé par liaisons électrostatiques ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. La seconde étape est la condensation intermicellaire lors de laquelle les micelles recouvertes de précurseur s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride. Un traitement hydrothermal est ensuite réalisé afin d'achever le processus d'auto-organisation et de condenser la matrice inorganique [23].

I.6.3. Mécanisme transcrit LCT

Le mécanisme transcrit LCT correspondant à l'expression anglaise « Liquide Cristal Templating » a été proposé pour expliquer la préparation des matériaux méso-poreux mais qui a été contredit par la suite. La véritable approche LCT pour la synthèse des matériaux est réutilisée à partir d'une phase cristal liquide. Dans le cas de la phase hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et la mésophase hybride est ensuite formée [5]. Les étapes suivantes sont analogues à celles décrites pour le CTM. Ce mécanisme présente l'avantage de diversifier plus facilement les structures en utilisant différents types de cristaux liquides. De plus, il est susceptible d'être mieux adapté pour l'élaboration d'oxydes non silicatés, dont la réactivité des précurseurs est souvent très grande. Il semble en effet plus facile de structurer directement un matériau en réalisant une empreinte à l'aide de cristaux liquides que de contrôler le procédé sol-gel autour de micelles avec des alcoxydes parfois très réactifs [24].

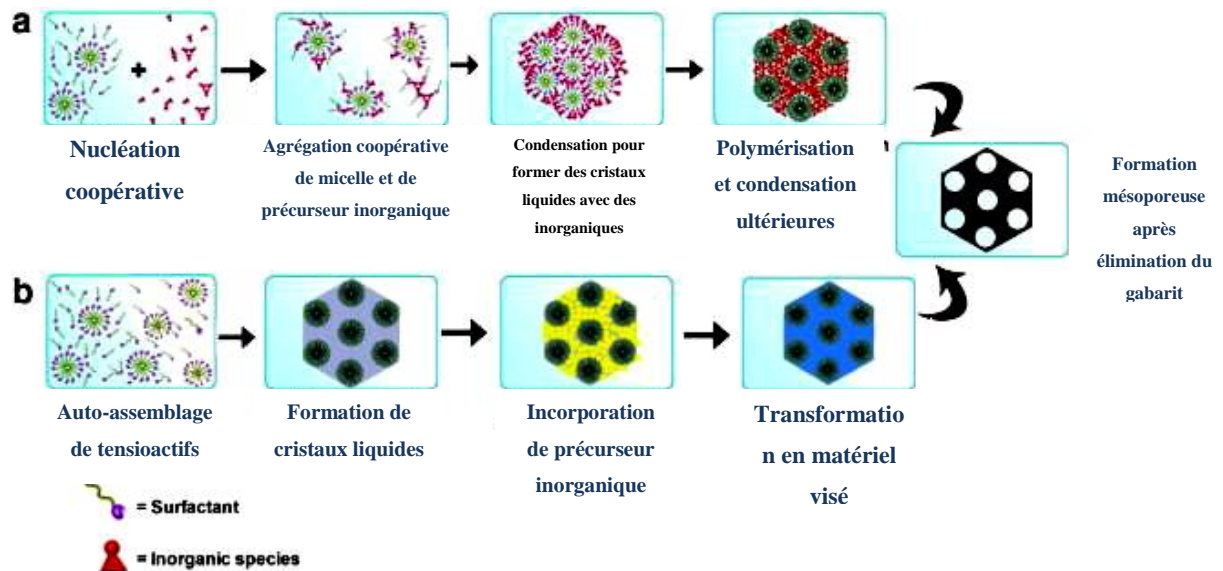


Figure I.7 : Représentation du mécanisme des matériaux mésoporeux.

a- Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM.

b- Le mécanisme transcrit LCT [25]

I.7. Interactions à la surface

La synthèse des matériaux avec des tensioactifs structurants est réalisée grâce aux interactions entre la tête polaire du tensioactif **S** et le précurseur inorganique **I**. La partie **S** peut être chargée positivement, négativement ou non suivant la nature du tensioactif utilisé. La partie **I** peut être chargée négativement ou positivement suivant le pH, ou, se présente sous forme d'alcoxydes partiellement hydrolysés (**I_o**). Plusieurs types d'interactions peuvent être mis en jeu qui permettent de conduire à la synthèse de plusieurs familles de matériaux mésoporeux :

- **Le mode S⁺T**: interactions électrostatiques entre des précurseurs inorganiques (**I**) chargés négativement et des molécules organiques tensioactives (**S**) chargées positivement en milieu basique (**S** : tri méthyle ammonium). i.e. MCM-41, MCM-48, MCM-51 [13, 19], FSM-16.

[17]

- **Le mode S^-I^+** : interactions électrostatiques entre des espèces précurseur cationiques I^+ et un surfactant anionique S^- en milieu acide (S^- : sulfonates). i.e. oxydes d'aluminium, de fer, de plomb [26]
- **Les modes $S^+X^-I^+$ et $S^-M^+I^+$** : interactions électrostatiques par intercalation de contre ions médiateurs de charges opposées en quantité stoechiométrique entre le tensioactif et le précurseur inorganique ayant même formes et charges ioniques. Ils se font dans des milieux acides et basiques respectivement. (S^+ :trimethyl ammonium; X^- : Cl^- , Br^- et S^- : phosphate; M^+ : Na^+ , K^+). I. e. SBA-1, SBA-2, SBA-3. [27]
- **Le mode S^0I^0** : interactions par liaisons hydrogènes entre un tensioactif neutre, telles les amines primaires à longues chaînes $C_nH_{2n+1}NH_2$ ($n= 8$ à 18) et un précurseur inorganique sous forme d'hydroxyde. i.e. HMS. [28]
- **Le mode N^0I^0** : interactions par liaisons hydrogènes entre un tensioactif non-ionique à base d'oxyde de polyéthylène $R-(OCH_2-CH_2)_nOH$ et un précurseur inorganique sous forme hydroxyde très faiblement chargé après hydrolyse de l'alcoxyde. i.e. MSU, SBA-15 [29].
- **Le mode S^-I^+** : interactions par liaisons covalentes effectives entre le tensioactif et le précurseur inorganique (S^- : amine). i.e. Ta-TMS[30].

Tableau 2: Exemples de matériaux préparés faisant intervenir différents types d'interactions tensioactif/précurseur inorganiques.

Mécanisme	Type de tensioactif	Milieu	Type d'interaction	Matériau obtenue
S^-I^+ or S^+I^- $S^+X^-I^+$ ou $S^-M^+I^+$	Cationique ou anionique	basique	électrostatique	M41S
$S^+X^-I^+$	Cationique	basique	Electrostatique	KIT-1
			Echange ionique	FSM-16
S^0I^0	Non-ionique (alkyl amine)	basique	Liaison hydrogène	HMS
N^0I^0	Non-ionique (poly oxydes d'éthylène)	Neutre	Liaison hydrogène	MSU-X
		Acide	Liaison hydrogène	SBA-15 SBA-16

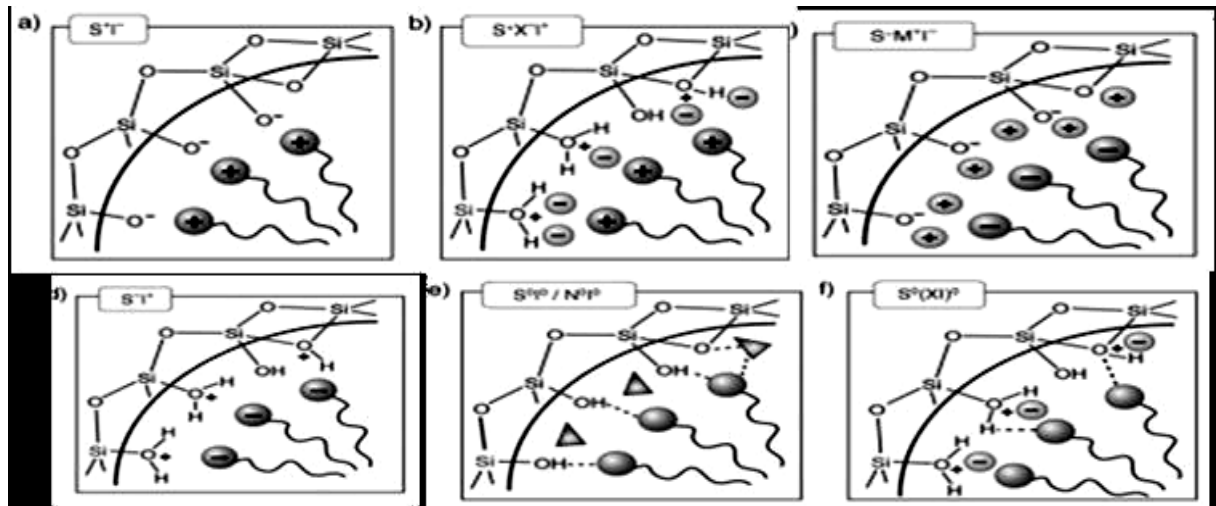


Figure I.8: Interactions entre l'espèce inorganique et le groupe de tête du surfactant en tenant compte de la voie synthétique possible dans les milieux acides, basiques ou neutres.

Électrostatique.

I.8.Extraction du tensioactif

Afin d'obtenir des matériaux poreux, le tensioactif doit être retiré de la structure. Pour cela, différentes méthodes peuvent être utilisées [31]. Leur choix dépend de la nature du tensioactif utilisé, de la morphologie désirée et de la stabilité thermique du matériau synthétisé.

- La calcination est la méthode la plus utile car elle est économique, rapide et facile à mettre en œuvre. Cette méthode est surtout appliquée dans le cas des matériaux mésoporeux silicatés. La température entre 200°C et 900°C (exemple : $T_c \sim 500^\circ\text{C}$ pour SBA-15) permet de brûler la phase organique pour faire apparaître la structure de silice mésoporeuse [32]. Cependant, cette méthode peut causer un rétrécissement structural ou une perte des structures ordonnées.
- Le lavage par extraction au soxhlet (à l'eau, à l'éthanol ou à l'acétone) est une technique plus douce mais ne permet pas toujours une élimination complète du tensioactif, ce qui peut conduire à des défauts de structure ou à un blocage des pores [15].
- L'extraction chimique consiste à mettre le matériau synthétisé en présence d'une solution d'ions donneurs, souvent en milieu très acide, afin d'améliorer la solubilité du tensioactif.
- La centrifugation peut également être utilisée mais c'est la méthode la moins efficace.

I.9.Matériaux type de SBA-15

En 1998, Zhao et al[16]. Ont réussi à synthétiser des Santa Barbara ordonnées, SBA-15 silice méso-poreuse est préférée car elle possède une surface (600-1000 m^2/g), un grand volume de pores (jusqu'à 2,5 cm^3/g), Il possède une structure méso-poreuse hexagonale similaire à celle de la silice MCM-41(figure I.2). Une stabilité thermique et hydro-thermique supérieure à celle de la MCM-41, et surtout les SBA présentent des microporosités entre les canaux mésoscopiques et hydrothermale supérieure[33]. De plus, il présente un grand potentiel en tant que support pour la

phase active de catalyseurs hétérogènes et une diffusion facile grâce à la minimisation de l'obstruction par l'ajustement du diamètre des pores [34]. Cela suppose donc l'existence de zones supplémentaires, et de taille différente, de confinement éventuel. C'est l'un des matériaux mésoporeux les plus utilisés dans les applications industrielles modernes.

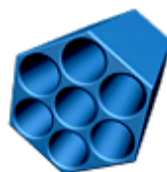


Figure I.9: Structure de la SBA-15 (hexagonale).

Tableau 3: Les propriétés de matériaux SBA-15 [18].

Nom	Court nom	surfactant	PH en synthèse
Santa Barbara Amorphas Type 15	SBA-15	P123 (non-ionique)	Acide (PH~1)
Caractéristiques	Diamètre des pores	Gamme de surface	de Stabilité
Pores hexagonaux, réseau 2D pmm Symétrie, canaux interconnectés par de petits micropores	(4-30nm) facilitant la diffusion	~1000 m ² /g	Des parois épaisses (jusqu'à 9 nm) et donc plus thermiquement stable

I.9.1.Synthèse de matériau SBA-15

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la synthèse du SBA-15 est la même que le reste des matériaux mésoporeux en pratique, mais elle diffère en termes de milieu et le choix de tensioactif.

La synthèse du SBA-15 implique généralement la dissolution d'un copolymère tribloc amphiphile dans une solution acide, l'ajout de la source de silice et un traitement hydro-thermique. La dissolution du copolymère tri-bloc amphiphile se fait à des températures douces (~ 40 °C) en milieu acide. Sous agitation ; après 2 h, la source de silice est ajoutée en maintenant les systèmes dans les mêmes conditions (40°C et sous agitation) pendant 24 heures. Ensuite, le traitement hydro-thermique est réalisé à 100 °C pendant 48 heures. Le produit formé est refroidi jusqu'à la température ambiante, filtré, lavé à l'eau, séché et calciné à des températures allant de 500 à 550 °C pendant 5 h [15].

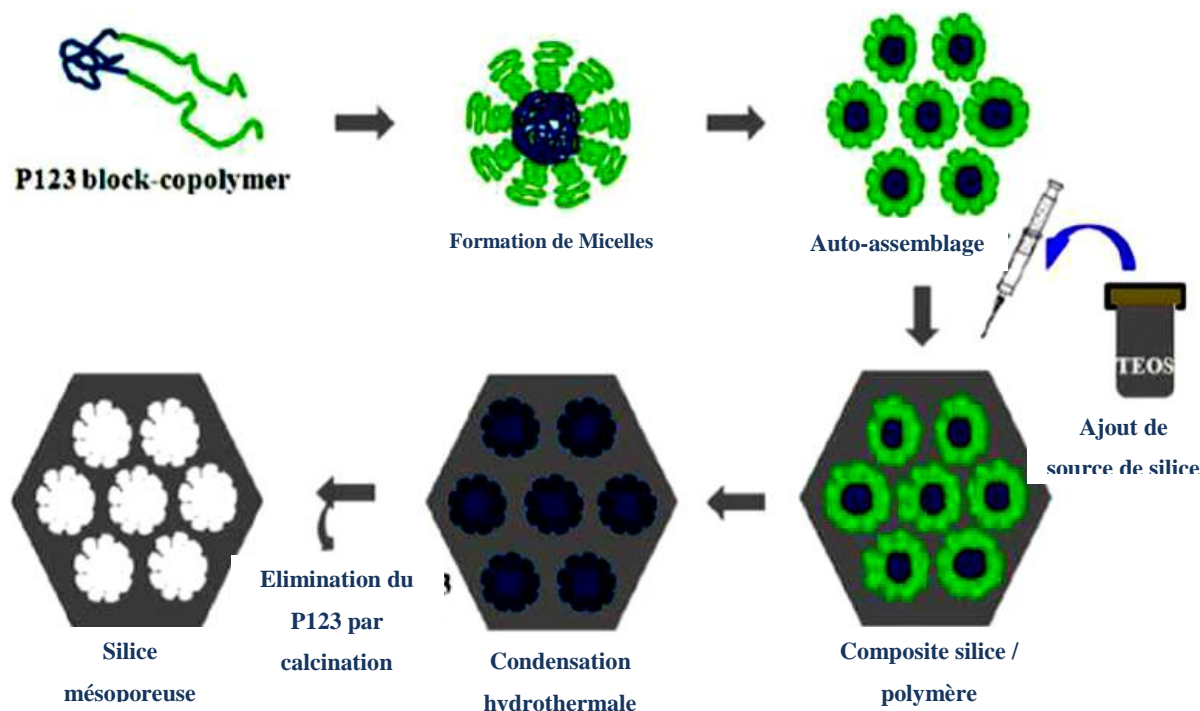


Figure I.10: Mécanisme de formation du SBA-15.

En ce qui concerne le tensioactif, le copolymère tri-bloc pluronique P123 est utilisé pour synthétiser le SBA-15, car il présente un faible rapport EO/PO, permettant la formation de micelles qui génèrent la structure souhaitée du SBA-15, en plus d'être disponible dans le commerce, peu coûteux, non-toxique et biodégradable. Comme source de silice, l'ortho-silicate de tétra-éthyle (TEOS) est utilisé car il produit un matériau de grande pureté ($\sim 98\%$) et facilite le dopage avec n'importe quel matériau en raison des basses températures impliquées [35].

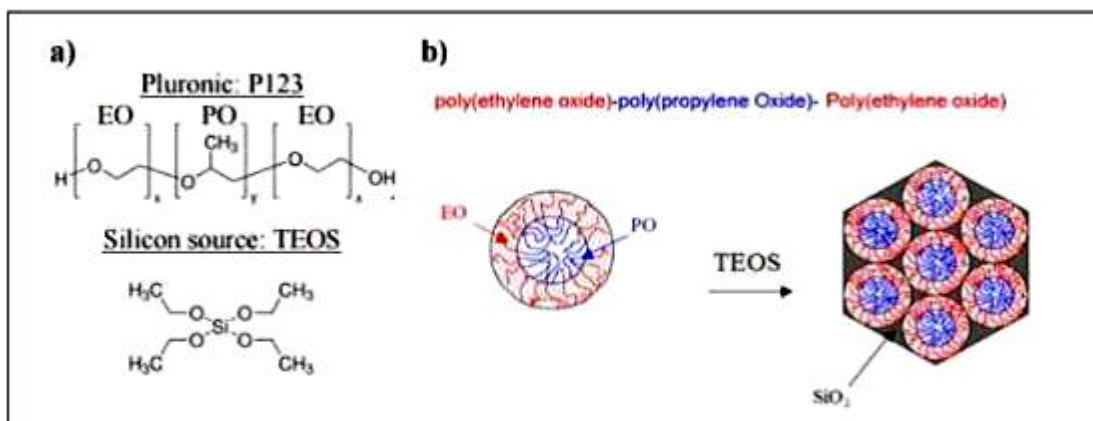


Figure I.11 : a)- Pluronique P123 comme surfactant et TEOS comme source de silice, avec formation micelle de Pluronique P123 et TEOS (d).

I.10.Fonctionnalisation de la silice mésoporeuse

En raison de leur structure inerte, les silices méso-poreuses ne peuvent être utilisées sans modification de surface. La silice mésoporeuse, ne contient que les silanols (Si-OH) comme sites actifs, qui sont faiblement acide, ce qui limite leur intérêt en catalyse acide, alors ces charpentes peuvent servir pour disperser des fonctions actives. L'incorporation de fonctionnalités peut être réalisée de trois façons :

Par fixation ultérieure de composants organiques sur une matrice de silice pure (greffage) [36], par réaction simultanée d'espèces de silice inorganique condensables et de composés organiques silylés (Co-condensation, réaction en un seul pot). Et par l'utilisation de précurseurs organiques bissilylés qui conduisent à des composés organosiliciques mésoporeux périodiques (PMOS). Cette revue donne un la préparation, les propriétés et les applications potentielles de ces matériaux dans les domaines de la catalyse, de la sorption, de la chromatographie et de la construction de systèmes de libération contrôlée de substances chimiques. La construction de systèmes de libération contrôlée de composés actifs, ainsi que des commutateurs moléculaires, l'accent étant mis sur les PMO [37].

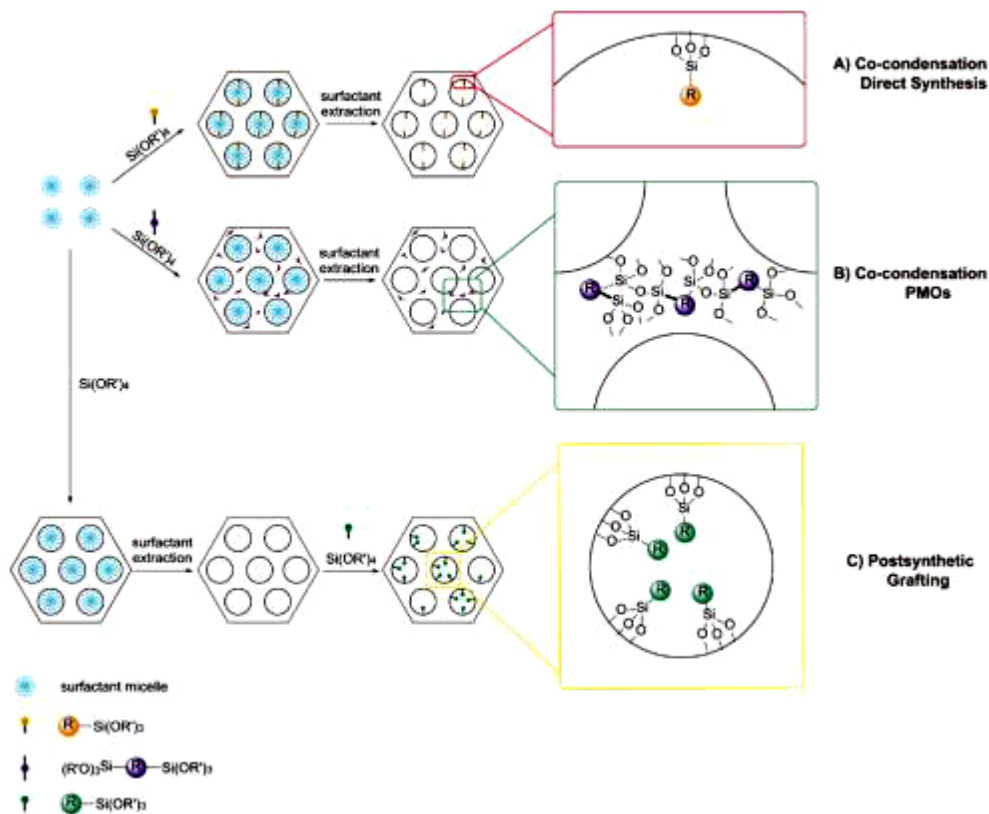


Figure I.12: l'immobilisation de fonctionnalités chimiques par Co-condensation et par fonctionnalisation post-synthétique [38].

I.10.1. Fonctionnalisation par greffage post-synthèse

Le greffage se rapporte à la modification subséquente des surfaces internes des phases de silice méso-structurée avec des groupes $\text{Si}(\text{OR})_3$ organiques. Ce processus est effectué principalement par réaction des organo-silanes du type $(\text{R}'\text{O})_3\text{SiR}$, ou moins fréquemment des chloro-silanes ClSiR_3 ou des silazanes $\text{HN}(\text{SiR}_3)_3$, avec les groupes silanol libres des surfaces interstitielles (figure I.15). L'avantage de cette méthode est le pourcentage élevé d'imprégnation des composants dans les sites actifs. D'autre façon, Cette méthode de greffage n'est pas optimale pour plusieurs raisons : La localisation du groupement fonctionnel à l'intérieur des pores est habituellement accompagnée d'une diminution du volume poreux et de la surface spécifique [39].

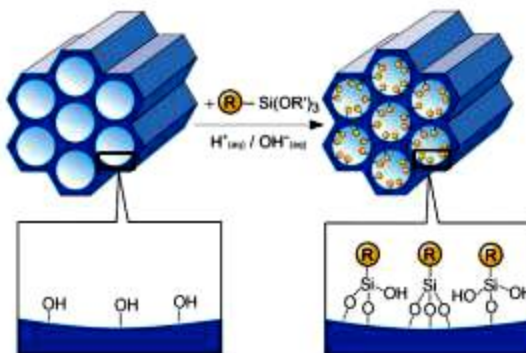


Figure I.13 : Greffage (fonctionnalisation post-synthétique) pour la modification organique des phases méso-poreuses de silice pure avec des organosilanes terminaux du type $(R'O)_3SiR$.

R=groupe fonctionnel organique. [37]

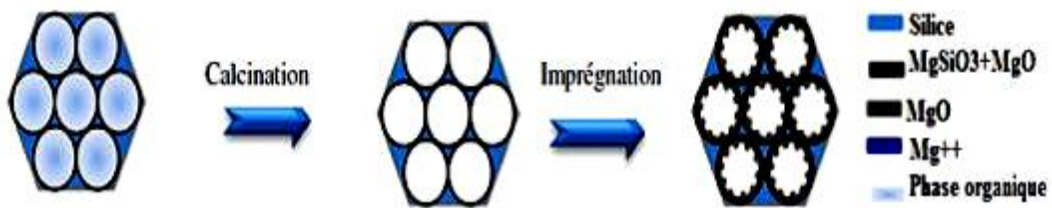
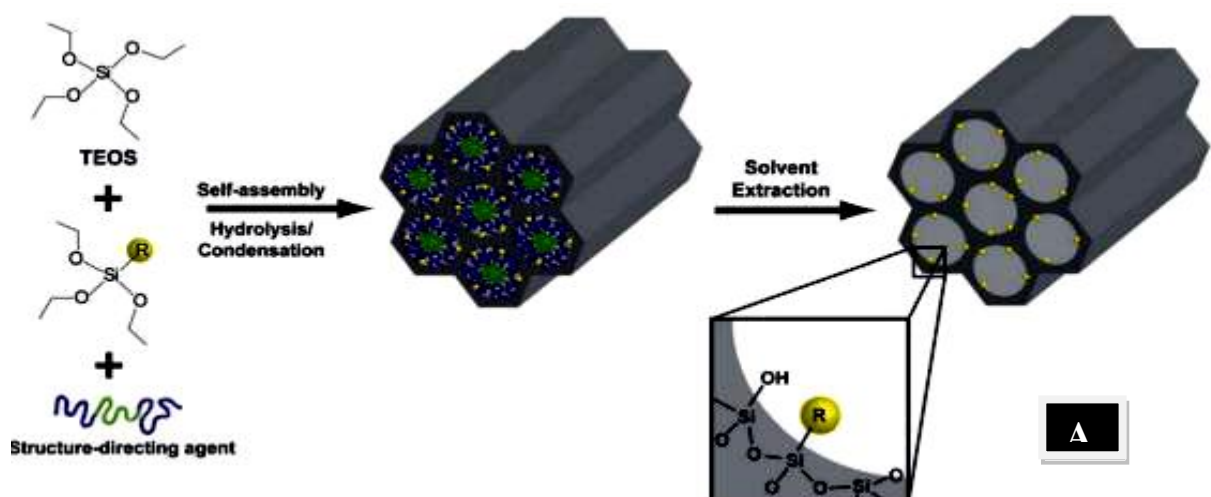


Figure I.14 : Fonctionnalisation de la surface de SBA-15 par greffage post synthétique [40].

I.10.2.Fonctionnalisation par synthèse directe

La synthèse directe ou « one-pot synthèse » (aussi appelée Co-condensation) permet l'introduction des fonctions actives lors de la synthèse du matériau méso-poreux. Pour se faire, un sel précurseur de la fonction active est ajouté au précurseur silicique TEOS, en présence de l'agent structurant. Ainsi, lors de la condensation du précurseur silicique, la fonction sera incorporée dans la matrice silicique. L'avantage de cette méthode est (support SBA-15 comme exemple) de favoriser une forte interaction entre le métal embarqué et le support SBA-15. Cependant, cette interaction modifie les liens propres de la méso-structure SBA-15 pendant le processus de synthèse, réduisant la surface et le diamètre des pores, en plus il présente un faible taux d'incorporation du métal en raison de la haute solubilité de leurs précurseurs [39]. L'inconvénient de ce méthode est l'obtention des matériaux moins ordonné dû à la distorsion des cristaux liquides par les ions métalliques au cours de la synthèse.



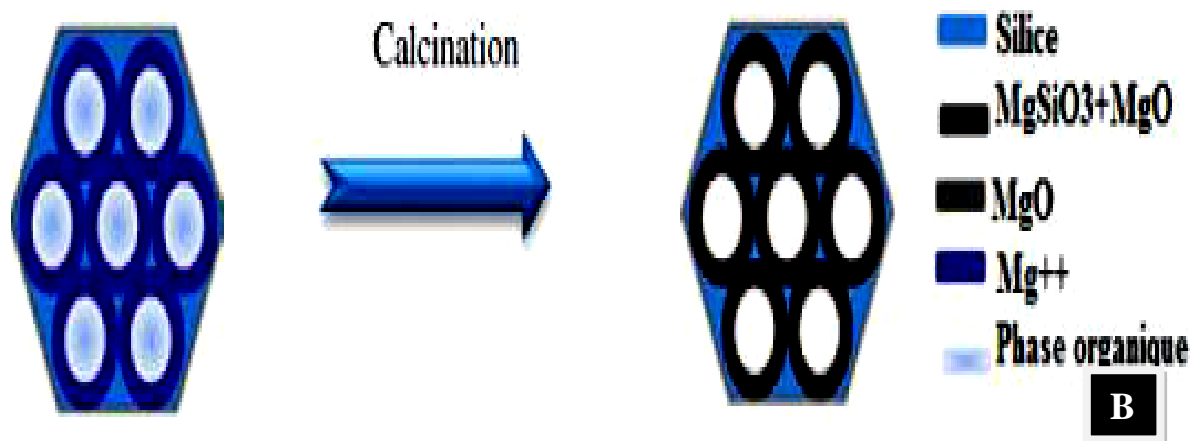


Figure. I.15 : A) Fonctionnalisation de la surface de matériaux méso-poreux.

B) Fonctionnalisation de la surface de SBA-15 par synthèse directe [40].

I.10.3. Organo-silicates méso-poreux périodiques (PMOS)

Le premier PMO a été synthétisé en 1999 par trois groupes de recherche indépendants les uns des autres [41]. La synthèse en un seul pot comprend habituellement l'utilisation de trialkoxyorganosilanes terminaux $R-Si(OR')_3$, d'ortho-silicates tétra-alkylés $Si(OR')_4$ avec un SDA (p. ex., bromure de cetyltriméthylammonium). D'autre part, si $R-Si(OR')_3$ est remplacé par le précurseur organosilane $(OR')_3-Si-(OR')_3$ ponté, des MSN organiques-inorganiques hybrides homogènes, où des unités organiques sont incorporées covalentement dans la matrice de silice tridimensionnelle (plus spécifiquement, distribués de façon homogène dans les parois des pores), sont produits. Ce matériau, connu sous le nom de méso-poreuse organo-silica périodique (PMO), présente certains avantages par rapport aux MSN classiques, à savoir une capacité de charge élevée et une répartition uniforme des groupes organiques dans le cadre. Les PMOs ont montré un grand potentiel dans de nombreuses applications telles que l'optique, la catalyse et les études d'adsorption [42].

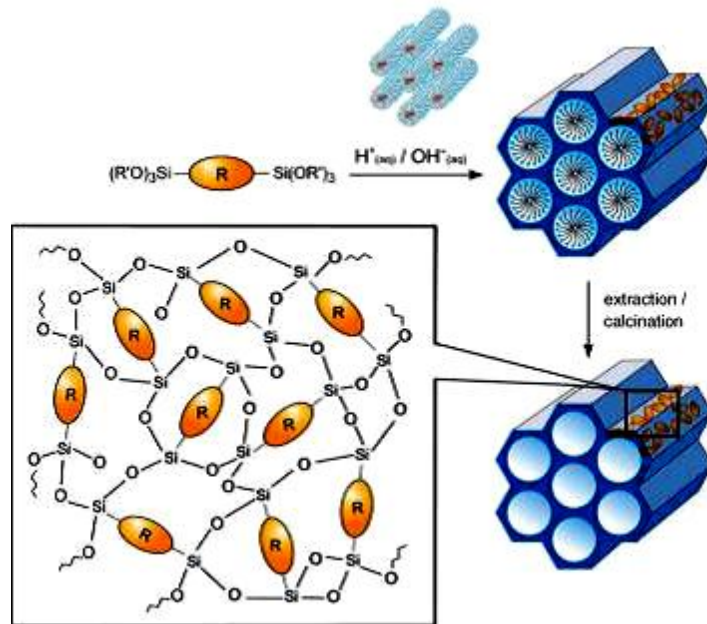


Figure I.16: Voie de synthèse générale des PMO qui sont construits à partir d'unités de pontage organiques bissilylées. R=pont organique.

I.11.Principe de synthèse de matériaux mésoporeuxaluminosilicatés Al-Si-CMI-1 en présence d'un surfactant non-ionique

Alors que les premières synthèses à l'aide de tensioactifs non-ioniques ont été effectuées en 1995 par Attard et ses collaborateurs, le groupe de Pinnavaia a mis au point la synthèse 'une série de matériaux appelés MSU-X. Depuis, de nombreux travaux ont été entrepris en vue de contrôler la préparation de matériaux mésoporeux silicatés à l'aide de ce type de tensioactif.

A l'instar des MCM-41 et des HMS, des métaux ont également été introduits au sein du réseau mésoporeux. En général, les matériaux issus de cette voie de préparation possèdent une structure en forme de vers ou de canaux enchevêtrés. L'avantage majeur de l'utilisation de tensioactifs de type polyoxyéthylène alkyl éther $[C_m(EO)_m]$ ou $C_mH_{2m+1}(OCH_2CH_2)_n OH$ réside dans leur biodégradabilité, leur toxicité moindre par rapport à leurs analogues ioniques, ainsi que par des coûts de synthèse réduits.

Le protocole de synthèse consiste tout d'abord en la préparation d'une solution micellaire avec un rapport molaire surfactant/source inorganique de silice de 0,5, suivi de la mise en solution du surfactant décaoxyéthylènegétyl éther $[C_{16}(EO)_{10}$, Brij 56] dans 60ml d'une solution acide sulfurique ($pH=5$) et chauffée à $70^{\circ}C$. L'ajout du tensioactif se fait de manière progressive sur une durée totale de 3 heures. Après homogénéisation à $70^{\circ}C$ pendant 3 heures supplémentaires à une vitesse d'agitation de 200 trs/min, on ajoute par portion 0,66g de nitrate d'aluminium $[Al(NO_3)_3]$ et tout de suite après 2,88ml de tétraméthoxysilane $[Si(OCH_3)_4$, TMOS], goutte à goutte, suite à quoi le mélange est homogénéisé pendant 1 heure toujours à la même température.

Le gel est ensuite versé dans une gaine en Téflon scellée, subit un traitement thermique dans une étuve pendant 6 jours à 60°C . Après filtration, le tensioactif est éliminé des pores des matériaux par extraction à l'éthanol absolu à l'aide d'un dispositif soxhlet pendant 30h [43].



Figure I.17 : Les appareils suivre pour lavage et filtration le gel.

Le produit obtenu est séché dans une étuve à 80°C pendant 24h. Afin de s'assurer que tout le surfactant a bien été éliminé des ouvertures, on calcine les poudres séchées à 450°C avec une montée de température de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ dans un four à moufle, le palier est maintenu pendant 5h. Les poudres du matériau Al-Si-CMI-1 calciné à différentes température (pH initial=5 Si/Al=11)



Figure I.18 : photographies des poudres d'un matériau Al-CMI-1 calciné à différentes température.

Le protocole de synthèse des matériaux mésoporeuxaluminosilicatés Al-Si-CMI-1 est représenté par la figure I.19.

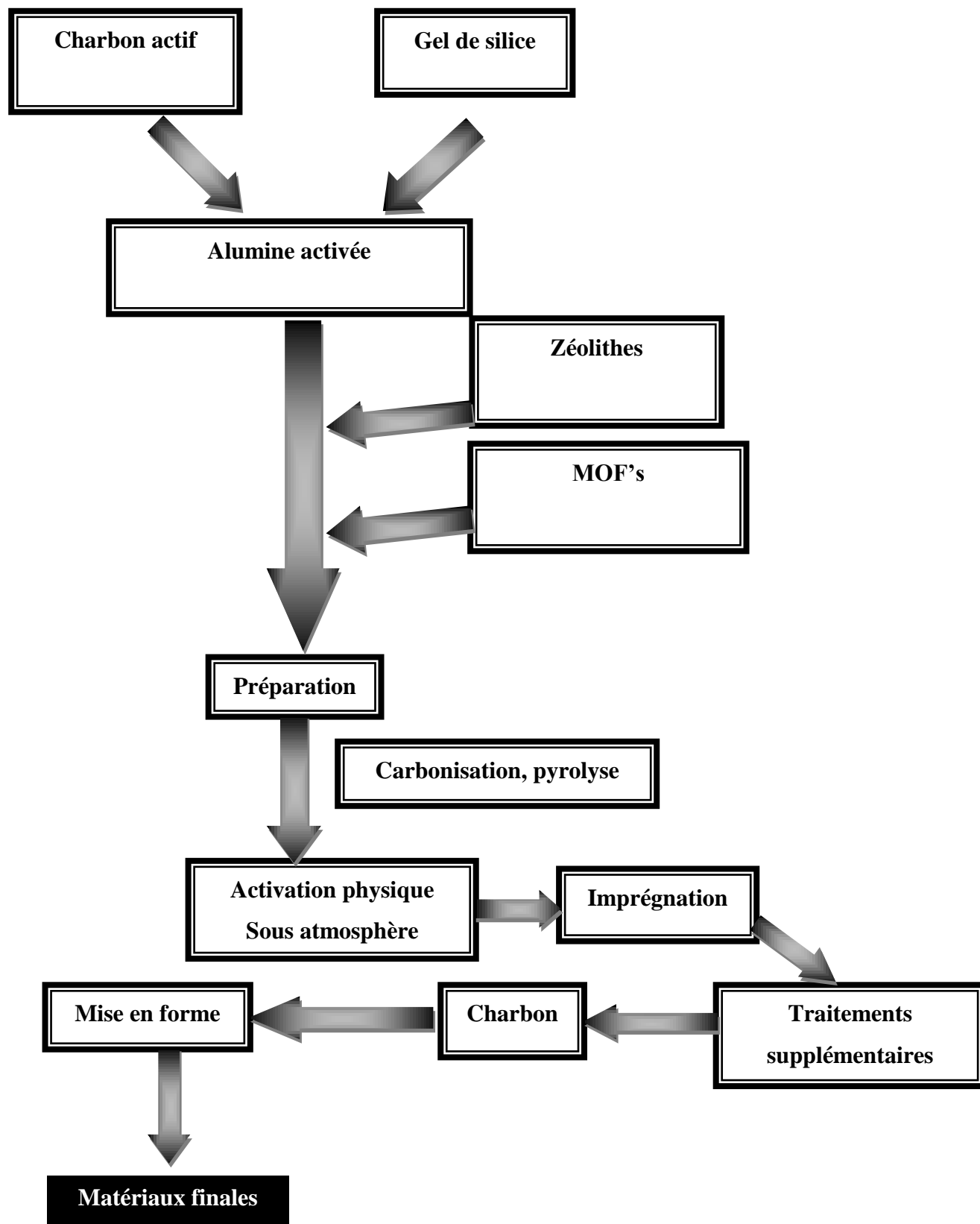


Figure I.19 : schéma général de synthèse des matériaux mésoporeuxaluminosilicatés Al-Si-CMI-1[43].

I.12. Application des matériaux méso-poreux

En raison de la taille de pores grande et uniforme, des formulations poreuses hautement disposées, de la très grande surface et de la richesse des groupes de surface faciles à utiliser, les matériaux poreux conçus par dispersion ont montré des applications potentielles en catalyse, absorption, séparation, optique, capteurs et nano-réacteurs. Ainsi que son grand rôle dans le domaine de la médecine moderne, ce qui en fait l'un des matériaux sur lesquels il s'appuie dans l'étude des maladies incurable [44].

Cependant, L'incorporation de la surface méso-poreuse par des métaux noble tels que (Cu, Pt, Au, Ti...) ou la fonctionnalisation par des groupes fonctionnels organiques tels que -SH, -COOH, -NH₂ ont améliorée l'activité des matériaux silicatés en particulier en tant que catalyseur. On utilise Pt/SBA-15 et Pd/SBA-15 comme catalyseurs pour la réduction catalytique du bromate. Les résultats de l'étude d'activité ont montré que les catalyseurs Pt/SBA-15 présentaient des activités plus élevées que les catalyseurs Pd/SBA-15 et le catalyseur commercial 5% Pd/C, et la plus grande activité catalytique de 24,72 mg-min⁻¹-gcat⁻¹ a été obtenue en utilisant 4% Pt/SBA-15 comme catalyseur. Cette activité est environ 2,33 et 6,50 fois plus élevée que les activités des catalyseurs 4% Pd/SBA-15 et 5% Pd/C, respectivement.

Ainsi que, ont utilisé Les catalyseurs bimétalliques Pt-Sn supportés directement réduits par H₂ (méthode DR) sont très actifs pour la déshydrogénation du *n*-butane.

Les matériaux méso-poreux Cu/SBA-15 et Mn/SBA-15 présentent les performances catalytiques d'oxydation, Les métaux Cu (II) et Mn (II) incrustés sur le SBA-15 méso-poreux ont été synthétisés par la méthode de Co-précipitation pour la réaction d'oxydation de styrène dans un terme différent. Le catalyseur Cu-Mn/SBA-15 s'est avéré être très sélectif parmi tous les catalyseurs avec une conversion de 97,3 % et un rendement d'oxyde de styrène de 80,0 %. Ce catalyseur est recyclable [45].

De plus Le Cu/SBA-15 montré excellente capacité d'adsorption de CO₂. Et Cela après le chargement CuO à l'intérieur des canaux de SBA-15, Les matériaux ont été utilisés comme adsorbants pour l'adsorption de CO₂ à haute pression à différentes températures -5, 0, 10 et 25 °C et des pressions jusqu'à 30 bar. L'adsorption de CO₂ la plus élevée de 27,6 mmol/g à -5 °C [46].

Ainsi que le matériau MSU-X dans une condition que la température basse et une pression de fonctionnement élevée favorisent le processus d'adsorption qui donne une capacité d'adsorption de CO₂ plus élevée [47].

Ont utilisé catalyseur bimétallique Au-Ag/SBA-15 a été synthétisé par méthode post-greffage pour oxydation de HCHO et étude l'effet de l'hydroxyle et de la taille des particules. La taille des particules de 3,1 nm et moins d'hydroxyle a été préparée via le SBA-15 modifié par du méthyle (CH₃-SBA-15) supportant des nano-alliages bimétalliques Au-Ag. Les résultats

indiquent que Le catalyseur avec 5,3 nm et une grande densité d'hydroxyles a montré une activité catalytique élevée pour le HCHO et avait l'énergie d'activation la plus basse de 73,9 kJ/mol.

Le matériau Fe/méso-poreux utilisé fréquemment pour élimination des polluants en raison de efficacité élevé. Par exemple ont préparé de matériaux MCM-41 et Fe/MCM-41 a synthétisé par une méthode chimique humide à base de tensioactif facile (CTAB). Les matériaux mésoporeux obtenus ont été utilisés comme adsorbants pour l'élimination du bleu de méthylène des milieux aqueux. Le pourcentage d'élimination du colorant s'est avéré être de 99,9 % pour le Fe-MCM-41 et de 94,5 % pour le MCM-41 [48]. Ont synthétisé Fe/SBA-15 pour l'élimination du BPS (bis-phénol) par le procédé Fe-SBA-15/UV/US/PMS a été étudié. Une élimination complète des BPS et un degré de minéralisation de 67% ont été obtenus dans les conditions optimales après 60 minutes de réaction. En outre, il a été confirmé que le Fe-SBA-15 peut être réutilisé dans cinq cycles consécutifs et que l'efficacité d'élimination est acceptable à 94,2%.

La fonctionnalisation des matériaux mésoporeux par des groupes fonctionnel tels que NH₂-SBA-15, APTES-SBA-15 et NTAA-SBA-15 montrent bonne absorption et élimination des métaux lourds [49].

Un système de réaction DO catalytique pour la production de diesel vert à partir de PFAD sur des catalyseurs Ni/SBA-15, Co/SBA-15 et Ni-Co/SBA-15 a été développé avec succès. L'effet de l'acidité des particules de nickel et de cobalt supportées par le SBA-15 mésoporeux affecte la sélectivité des produits hydrocarbonés. Tandis que la présence de cobalt conduit à la formation de produits hydrocarbonés plus légers.

Les catalyseurs Ni/SBA-15 et Ni-Co/SBA-15 présentent tous deux d'excellentes activités catalytiques pour la désoxygénation des PFAD produisant des hydrocarbures de type diesel (C13-C17) de 85,8% et 88,1%, respectivement [50].

I.13. Conclusion

Au cours de cette chapitre, nous avons conclu que les matériaux méso-poreux sont des matériaux attirent de plus en plus l'attention en raison de leurs synthétisées de manière simple, qui se distinguent des autres par le fait qu'elles en possèdent une très grande surface spécifique, Leur surface peut être modifiée de plusieurs méthode tell que synthèse Co-condensation et synthèse par greffage post-synthèse. Ceci doit être utilisé dans plusieurs domaines tels que l'industrie et le traitement.

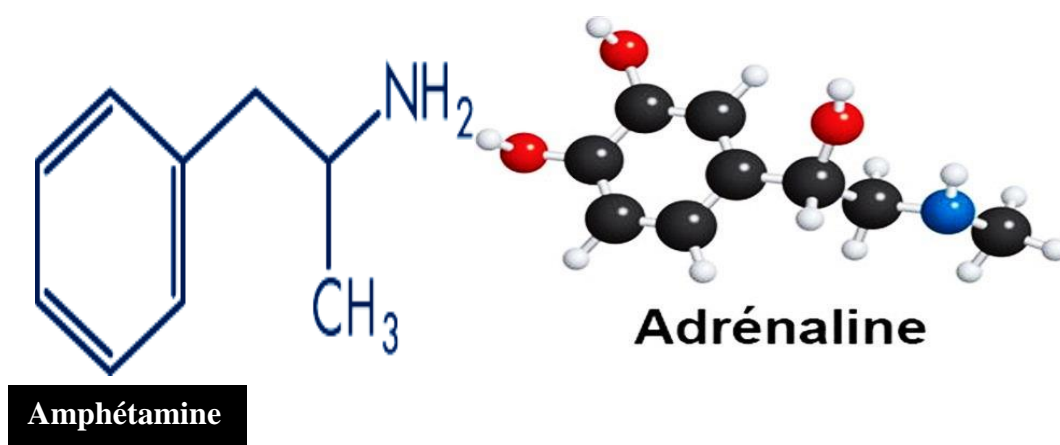


CHAPITRE II

LES AMINES

II.1.Introduction

Les amines sont des composés organiques azotés qui dérivent formellement de l'ammoniac NH_3 par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des substituant alkyles. Le nombre n des substituant de l'atome d'hydrogène liés à l'azote, définit la classe de l'amine [51]. Les amines sont des composés très répandus dans les substances bioactives, 90% des médicaments contiennent au moins un atome d'azote [52]. La fonction amine est aussi présente dans de nombreuses molécules naturelles, comme les enzymes, les alcaloïdes, les bases présentes dans l'ARN et l'ADN ou les acides aminés, qui sont les éléments constitutifs des protéines. De plus, de nombreux composés aminés présentent une activité thérapeutique [53]. Exemple amphétamine une substance qui stimule l'activité cérébral [54]. Et l'adrénaline qui est une hormone [55].



Les amines sont abondantes dans la nature et jouent un grand rôle dans les nombreux procédés industriels modernes. Parmi les amines importantes figurent la morphine, un analgésique, et la putrescine, l'une des polyamines qui dégage une odeur désagréables de chair en décomposition. L'hexane-1,6-diamines, une diamine crée de toutes pièces en laboratoire, sert à la synthèse du nylon. Les dérivés de l'amine, sont présents dans notre quotidien sous la forme de détergents synthétiques. Plusieurs neurotoxines appartiennent aussi à la famille des amines. Leur toxicité est causée par leur action sur la transmission de l'influx nerveux assurée par l'acétylcholine, qui est aussi un sel d'ammonium quaternaire [56].

II.2.Etat naturel des amines

La fonction amine est souvent présente dans des composés naturels d'origine végétale ou animale, au sein de structures assez complexes, ou elle est en outre associée à diverses autre fonctions, on la trouve dans de nombreux alcaloïdes composés polycycliques et hétérocycliques d'origines végétal (caféine, cocaïne, morphine), elle intervient de diverses façons dans les mécanisme fondamentaux de la vie animale aminoacides constitutifs des protéines, bases azotées des acide nucléiques neurocrânes metteurs de l'influx nerveux entre les cellules cérébrales

(acétylcholine, noradrénaline, régulation de la pression sanguine (adrénaline), mécanisme de la vision, ...etc. [57]).

II.3. Structure des amines

Sur le plan structural, l'azote d'une amine est hybridé sp^3 comme le cas de méthylamine. On a donc une structure tétraédrique avec le doublet qui occupe un des sommets du tétraèdre ; on parle aussi parfois de structure pyramidale [58].

La présence d'un doublet sur l'azote confère aux amines un caractère nucléophile [59].

II.4. Les classes d'amines

Les amines peuvent être classées en deux grandes classes.

Classification des amines selon la position de l'atome d'azote dans la chaîne carbonée.

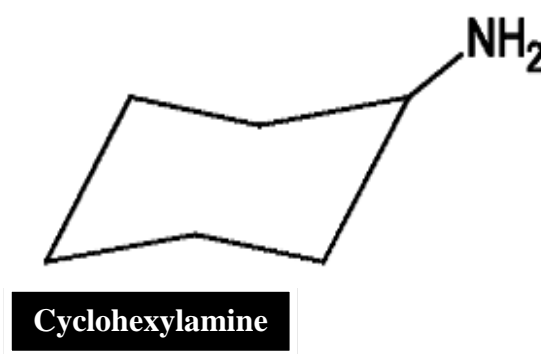
II.4.1. Les amines cycliques

L'atome d'azote dans les amines cycliques est lié dans un cycle qui peut être aromatique ou non aromatique [60].

II.4.2. Les Amines Alicycliques

Dans les amines alicycliques, l'atome d'azote est lié à un cycle non aromatique.

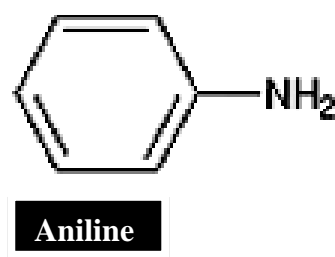
Exemple : cyclohexylamine.



II.4.3. Les amines aromatiques

L'atome d'azote dans les amines aromatiques est lié à un cycle aromatique.

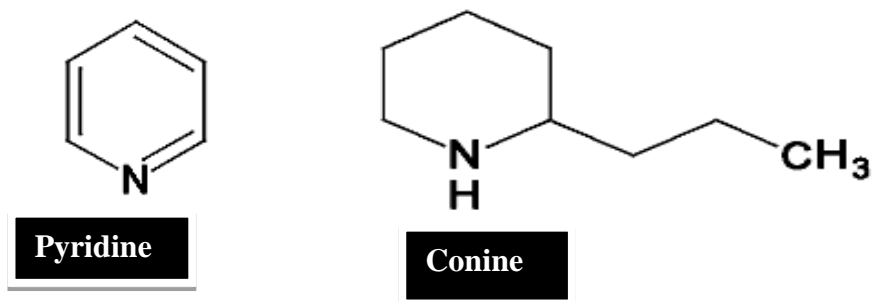
Exemple : l'aniline.



II.4.4. Les Amines Hétérocycliques

Dans ses derniers l'atome d'azote est engagé dans un cycle qui peut être aromatique, ou non aromatique.

Exemples : pyridine et la canine [61].



II.5. Classification des amines selon le nombre de substituant liés à l'atome d'azote

Les amines sont classées selon le nombre de substituant liés à l'atome d'azote il existe donc quatre classes d'amines, les amines primaires de type RNH_2 , secondaires de type R_2NH et les amines tertiaires de type R_3N et les ions ammoniums quaternaires de type R_4N^+ ou R pouvant être alkyle ou aryle la formule générale d'une amine est $C_nH_{2n+3}N$ [62].

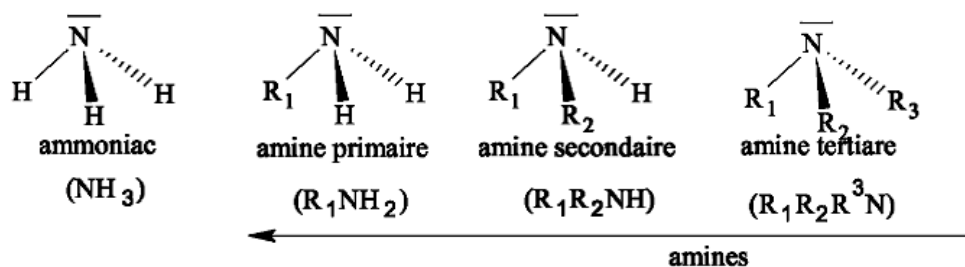
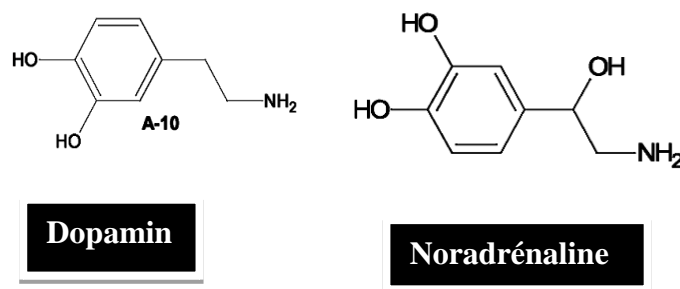


Figure II.1 : Les classes des amines organiques[63].

II.5.1. Les amines primaires

Dans les amines primaires, que l'un des atomes d'hydrogène dans la molécule d'ammoniac a été remplacé, cela signifie que la formule de l'amine primaire est RNH_2 sera le cas "R" est groupe alkyle [64].

Exemple d'une amine primaire, la dopamine qui est un neurotransmetteur et Noradrénaline est une hormone de stress, utilisé comme un médicament pour augmenter le rythme cardiaque [65].



II.5.1.a. Préparation d'une amine primaire

Les amines primaires peuvent être obtenues par une alkylation de l'ammoniac NH_3 par l'action d'un halogénure d'alkyl selon la réaction de Hoffmann [66].

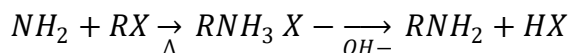


Figure II.2 : Préparation d'une amine primaire.

Les amines primaires sont fréquemment obtenues par une réduction [67].

Le groupement -NO₂ peut être réduit et conduire au groupement -NH₂. Les réducteurs peuvent être : H⁺ (Fe ou Zn) ; H₂ / Ni ; H₂ / (Pd ou PtO₂).

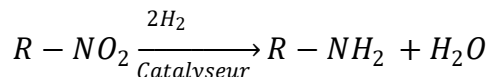


Figure II.3 : Réduction du groupement nitro[68]

La préparation des amines primaires par l'action des cyanures sur les halogénures d'alkyle permet de rajouter un carbone sur l'amine c'est à dire l'élongation de la chaîne carboné [69].

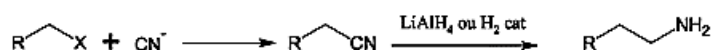
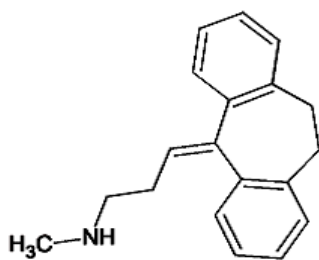


Figure II.4 : préparation des amines primaires par l'action des cyanures sur les halogénures d'alkyle

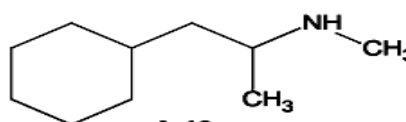
II.5.2. Les amines secondaires

Dans une amine secondaire, deux des hydrogènes dans une molécule d'ammoniac ont été remplacés par des groupes hydrocarbonés. La formule de l'amine secondaire est RR₁NH, R est un groupement alkyle. Les amines secondaires pourront être aussi cycliques ou acyclique.

Exemples d'une amine secondaire acyclique on a la nortriptyline qui est un médicament utilisé pour des maladies chroniques telles que le syndrome de fatigue chronique, la douleur chronique et la migraine [70], et la Propylhexédrine qui est un stimulant du système nerveux central [71].

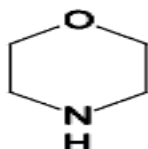


Nortriptyline



Propylhexédrine

Exemples d'une amine secondaire cyclique l'Indole et la Morpholine.



Morpholine

II.5.2.a. Préparation d'une amine secondaire

Les amines secondaires sont obtenues par une alkylation d'une amine primaire par un halogénure d'alkyl selon la réaction du schéma.

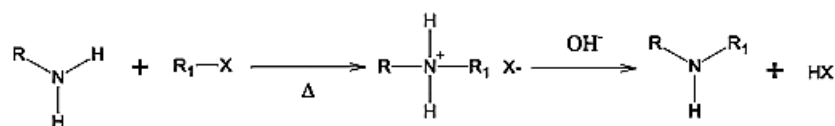


Figure II.5 : Préparation d'une amine secondaire

Les amines secondaires sont le plus souvent préparées par une réduction des imines et des amides.

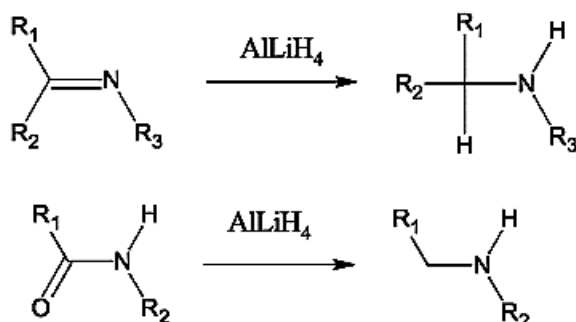
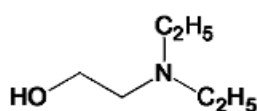


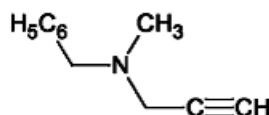
Figure II.6: Réaction de réduction des imines et amides.

II.5.3. Les amines tertiaires

Dans une amine tertiaire, tous les atomes d'hydrogène dans une molécule d'ammoniac ont été remplacés par des groupes hydrocarbonés. La formule de l'amine tertiaire $\text{RR}_1\text{R}_2\text{N}$ et R est un groupe alkyle ou aryle. Les amines tertiaires pourront aussi être cycliques ou acycliques. Exemple d'une amine tertiaire acyclique 2-Diéthylaminoéthanol et le Pargyline qui est un médicament anti hypertension [72].



2-Diéthylaminoéthanol



Pargyline

II.5.3.a. Préparation d'une amine tertiaire

Tout comme les amines primaires et secondaires, les amines tertiaires sont obtenues par une alkylation d'amines secondaires par un halogénure d'alkyl selon la réaction du schéma.

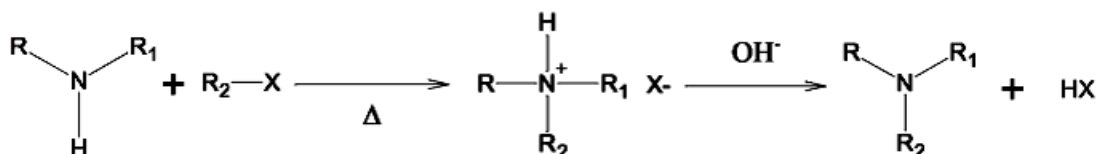


Figure II.7: Préparation d'une amine tertiaire

II.6. Propriétés des amines

II.6.1. Propriétés physico-chimiques des amines

L'azote étant moins électronégatif que l'oxygène, les liaisons hydrogène intermoléculaires seront plus faibles par rapport aux alcools correspondants et les températures d'ébullition par conséquent ils sont moins élevées [73.74]. Tout comme les alcools, les amines vont présenter à la fois un caractère basique et un caractère acide.

A. Le caractère basique

Du fait du couplage libre, les amines ont une caractéristique essentielle, car la plupart d'entre elles sont des bases de l'ammoniac, car l'azote est donneurs des groupements alkyles qu'il remplace, ce qui renforce sa charge partielle négative [75]. Dans le cas des amines aliphatiques, sa basicité augmente avec la force du don des substituants [76]. Le secondaire est un meilleur nucléophile que le primaire. L'azote est enrichi d'un électron par la catalyse des groupes R. Les amines tertiaires devraient être les meilleurs édulcorants nucléophiles, mais la masse autour de l'atome d'azote devient moins nucléophile. Donc l'ordre de basicité des amines sera le suivant :

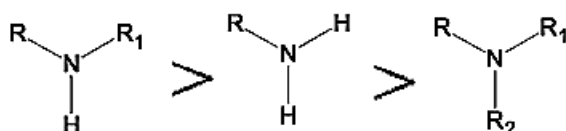


Figure II.8 : Ordre de la basicité des amines

Le tableau ci-dessous présente l'évolution de la basicité avec la classe de l'amine

Tableau 4: l'évolution de la basicité avec la classe de l'amine

Classe	Nullaire	Amine primaires	Amine secondaire	Amine tertiaire
Exemple	NH ₃	CH ₃ -NH ₂	(CH ₃) ₂ -NH	(CH ₃) ₃ -N
pK _A	9,2	10,60	10,90	09,80

Les amines aromatiques, où le doublet de l'azote est conjugué avec le système π du cycle aromatique il est donc moins disponible, sont moins basiques [77].

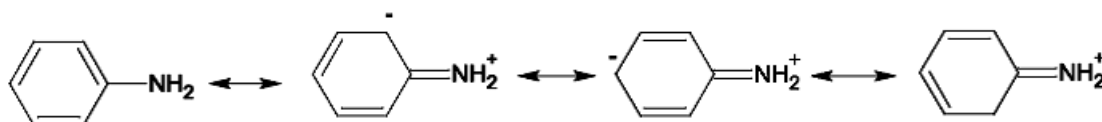


Figure II.9: La délocalisation des électrons π de l'aniline.

L'azote du groupement ammonium n'est pas basique car cet azote ne dispose pas d'un doublet électronique [78].

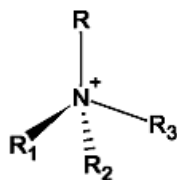


Figure II.10 : Structure d'ion d'ammonium quaternaire.

Les amides ne se sont pas basiques car il Ya une stabilisation de résonance avec l'oxygène qui abaisse la densité électronique de l'azote [79].

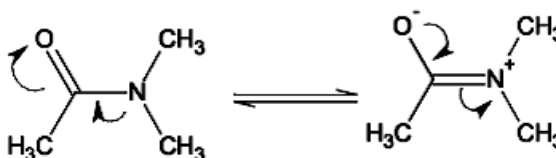


Figure II.11 : Stabilisation par résonance des amides

B. Chiralité des amines

Lorsque l'atome d'azote d'une amine est substitué par trois groupes distincts, on obtient une molécule chirale, Contrairement au carbone asymétrique, l'atome d'azote d'une amine chirale subit cependant une inversion rapide provoquant l'inter-conversion entre énantiomères [80].

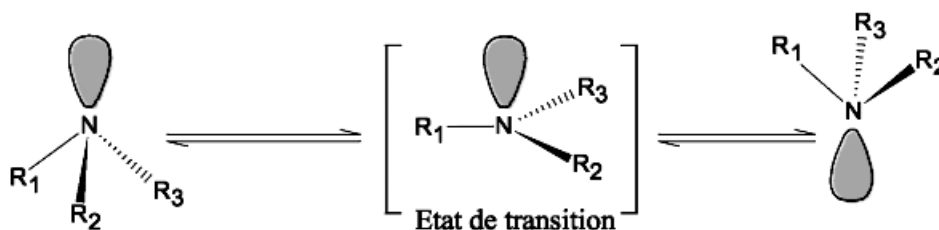


Figure II.12 : Inter conversion des amines.

II.6.2. Propriétés spectrales

A. Infrarouge

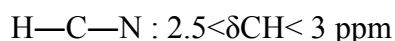
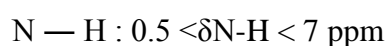
La spectroscopie infrarouge constitue une méthode de choix pour l'identification des structures azotées. Les amines primaires et secondaires peuvent en général être distinguées car elles possèdent des spectres assez caractéristiques.

Tableau 5: Principales fréquences de vibration des amines primaire dans IR.

Fréquence de vibration (cm ⁻¹)	3500-3400	1650-1550	1350-1250
Vibration	Elongation N-H (doublet)	Déformation N-H	Elongation C-N

La fréquence d'absorption de la liaison C-N de l'aniline apparaît vers ν (C-N) = 1300 cm⁻¹ ce qui traduit un renforcement de la liaison dû à la participation à la résonance du doublet de l'azote. On observe un doublet chez les amines primaires qui est dû au couplage entre les deux vibreurs N-H. Les vibrations peuvent être symétriques ou non symétrique [81].

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)



II.7. Généralités sur des amines utilisées : Ethanolamine et Diéthylamine

II.7.1. Le monoéthanolamine 'MEA'

A. Définition

L'éthanolamine est un composé organique et une amine primaire par son groupe amine-NH₂ et un alcool primaire par son groupe hydroxyle-OH. L'éthanolamine est communément appelée monoéthanolamine afin de la distinguer de la diéthanolamine et de la triéthanolamine. Le groupe éthanolamine est le deuxième plus fréquent groupe de tête des phospholipides, des substances que l'on retrouve dans les membranes biologiques. Cette molécule a été détectée en 2020 dans le nuage moléculaire sagittaires B2 situé non loin du centre de la voie lactée [82].

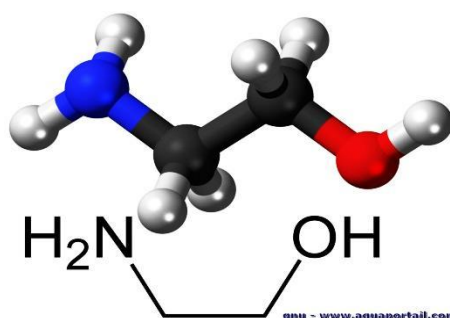


Figure II.13 : structure de l'éthanolamine.

Tableau 6: Propriétés de l'éthanolamine.

Identification	
Nom UICPA	2-aminoéthanol
Synonymes	2-amino-1-éthanol, éthanolamine, monoéthanolamine, glycinol, olamine, MEA
Smilesinchl apparence	Liquide incolore et huileux à l'odeur ammoniacale
Propriétés chimiques	
Formule	C ₂ H ₇ NO [Isomères]
Masse molaire	61,083 ± 0,0026 g/mol C 39,33% H 11,55% N 22,93% O 26,19%
pK_a	9,5
Propriétés physiques	
T⁰ fusion	10 °C
T⁰ ébullition	170 °C
Paramètre de solubilité δ	31,8 J ^{1/2} .cm ^{-3/2} (30 °C) ; 13,5 cal ^{1/2} .cm ^{-3/2}
Masse volumique	1,02 g cm ⁻³ à 20 °C
T⁰ d'auto-inflammation	410 °C
Point d'éclair limite	85 °C
D'explosivité dans l'air	5,5 – 17%
Pression de vapeur saturante	50 Pa à 20 °C 163 Pa à 40 °C 343 Pa à 50 °C
Point critique	80,3 bar, 671,4 K
Thermochimie	
Δ_fH^o_{liquide}	-507,5 KJ mol ⁻¹
Δ_{vap}H^o C_p	59,6 KJ mol ⁻¹
Propriétés optiques	
Indice de réfraction	n _D ²⁰ =1,4539 à 20 °C
Précautions SGH	
Danger	
H302, H312, H314, H332, H335, P261, P280, P305+P351+P338 et P308+P313	

B. Régénération de la MEA

Les réactions de MEA avec les gaz acide sont réversibles en modifiant la température du système, sachant que la dégradation de cette solution augmente rapidement lorsqu'elle est soumise à des températures excessives. Les réactions avec le CO₂ et H₂S sont inversées dans la colonne de régénération en chauffant généralement la MEA riche à une température d'environ 120°C sous une pression comprise entre 1 et 2bars [83].

II.7.2. Diéthylamine

A. Définition

La diéthylamine est une amine secondaire, elle se présente sous forme d'un liquide inflammable, fortement basique soluble dans l'eau et l'éthanol, est synthétisée à partir d'éthanol et d'ammoniac, on obtient aussi de l'éthylamine et du triéthylamine lors de cette synthèse. Elle est utilisée comme inhibiteur de corrosion et dans la fabrication de colorants et de résines ainsi que dans le domaine pharmaceutique.

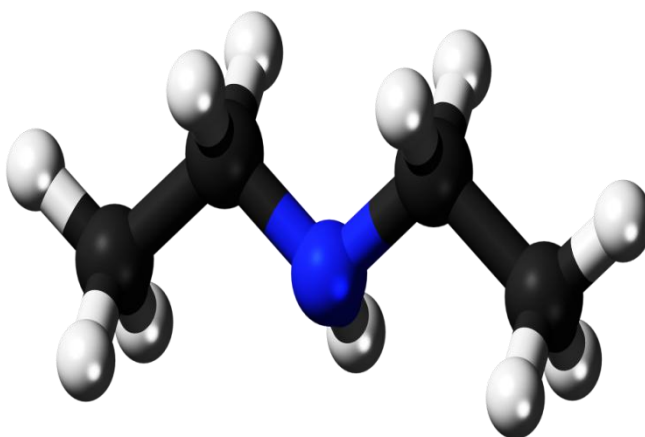


Figure II.14 : structure de la diéthylamine.

Tableau 7: Propriétés de diéthylamine.

Identification	
Nom UICPA	Diéthylamine
Synonymes	N, N-diéthylamine N-éthyléthanamine
N° CE apparence	Liquide incolore, d'odeur acre
Propriétés chimiques	
Formule	$C_4 H_{11} N$ [Isomères]
Masse molaire	73,1368 \pm 0,0042 g/mol C 65,69% H 15,16% N 19,15%
pK_a	10,98
Moment dipolaire	0,92 \pm 0,05 D
Diamètre moléculaire	0,537 nm
Propriétés physiques	
T° fusion	-50 °C
T° ébullition	55,5 °C
Solubilité	Dans l'eau : miscible
Paramètre de solubilité δ	16,4 MPa ^{1/2} (25 °C)
Masse volumique T° d'auto-inflammation	0,707 g.cm ⁻³
Limites d'explosivité dans l'air	1,8-10,1%
Pression de vapeur	A 20 °C : 25,9 KPa

saturante	
Point critique	37,1 bar, 223,35 °C
Propriétés électroniques	
1^{re} énergie d'ionisation	7,85 ± eV (gaz)
Propriétés optiques	
Indice de réfraction	n_D^{25} 1,382
Précautions SGH	Danger H225, H302, H312, H314 et H332
Ecotoxicologie	
LogP	0,58
Seuil de l'odorat	Bas : 0,02 ppm Haut : 14 ppm

II.8.Utilisation des amines

-Les aminés constituent l'une des classes les plus importantes parmi les composés organiques le doublet libre de l'azote des amines leur permet de participer à beaucoup de réactions.

-Les amines jouent un rôle tout à fait capital dans les systèmes biochimiques ; elles sont très répandues dans la nature sous forme d'acides aminés, des protéines, d'alcaloïdes et de vitamines, un grand nombre de dérivés d'amines complexes ont une grande activité biologique et physiologique tel que la pénicilline [84].

-On utilise les amines pour fabriquer plusieurs produits industriels et pharmaceutiques comme les sulfamides et anesthésiques.

-Il est utilisé comme catalyseur dans certaines formulations de chimie fine, notamment pharmaceutiques, et dans la synthèse de certaines matières organiques.

-L'utilité industrielle des amines résulte surtout de leur aptitude à former des amides avec des acides carboxyliques (ex : nylon 6/6).

-Elles sont aussi utilisées comme agents de transfert de phase (catalyseur par transfert de phase), et réactifs de résolution racémique.

-Egalement les amines peuvent être utilisées en qualité de collecteurs dans les procédés d'enrichissement et de concentration des minerais par flottation [85].

-Les amines sont utilisées dans l'adsorption du dioxyde de carbone du gaz naturel, ou elles sont utilisées comme activateurs pour les solides adsorbants, ce qui a été déclaré par l'entreprise japonaise Nippon Steel en 2014 [85].

II.9. Conclusion

Les amines sont abondantes dans la nature et jouent un rôle important dans de nombreuses industries modernes, ils peuvent être alicycliques, cycliques, homocycliques ou hétérocycliques.

Les amines peuvent être synthétisées par réduction d'amide (-CONH₂), de groupement cyano (-CN) ou de groupement, mais également par substitution nucléophile d'ordre 2 sur des composés halogènes (préférentiellement primaires).

Les amines utilisées pour fabriquer de nombreux produits, y compris industries et pharmaceutiques, et elles jouent le rôle de médiateurs dans certaines compositions chimiques et la synthèse organique.



CHAPITRE III

L'ADSORPTION

III.1.Introduction

On sait que les solides poreux contiennent d'énormes quantités de gaz condensables. Cette capacité à retenir les gaz a été décrite par FONTANA en 1777 [86], ce qui a été indiqué pour avoir les propriétés d'absorber plusieurs fois son volume de gaz est du charbon calciné fraîchement refroidi. De même SCHEELE [87]. Il a également été observé que l'air expulsé du charbon par la chaleur était réabsorbé à des températures plus basses. En 1814 DE SAUSSURE [88]. On a également observé que l'adsorption était associée à la chaleur et augmentait avec la liquéfaction du gaz. Actuellement, on se rend compte que la masse d'un gaz adsorbant est fonction de l'étendue de la surface solide accessible aux particules d'adsorbant [89].

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER [90], en 1881 processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz. Enfin, le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mc. BAIN, il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption [89].

Dans un premier temps, le gaz interagit avec une surface solide, puis interagit avec le solide. En fait, il ne peut pas agir de loin. De plus, les ions, les atomes et les molécules du réseau sont maintenus par des liaisons chimiques dans une position d'équilibre bien définie. A l'intérieur du solide. Par contre, les liaisons de surface peuvent être considérées comme un radical multiple, les liaisons libres peuvent être saturées d'ions, d'atomes ou de molécules, qui peuvent être propres à un gaz ou à un liquide [91]. C'est tellement important qu'il faut effectuer des conditions sévères (vide poussé, haute température) pour purifier la surface des impuretés qui y sont absorbées. Souvent l'équilibre se déplace du fait de la haute température, et du phénomène exothermique, mais parfois on voit qu'il peut être endothermique, et c'est ce qu'on appelle l'adsorption d'hydrogène sur le verre [92] ou de l'oxygène sur l'argent [93].

Généralement, l'adsorption se produit pour créer un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse. Cet équilibre s'effectue à une vitesse qui dépend de la température, la pression et des forces qui jouent un rôle entre le gaz et liquide appelé 'adsorbat' et le solide 'adsorbant'. Le processus est souvent très rapide, ne durant parfois que quelques secondes. L'adsorption de l'hydrogène sur un filament propre de tungstène à température ambiante n'exige que 10 minutes environ ; le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés est presque égale au nombre d'atomes de tungstène présent à la surface [94].

III.2.Historique

L'adsorption est utilisée depuis longtemps dans la vie pratique, notamment dans l'utilisation du charbon actif dans les applications médicales ou la purification de l'eau. Cependant, l'étude de la capture de matière solide d'une espèce en phase gazeuse n'a commencé qu'à la fin du XVIIIe siècle [95], puis d'un colorant en solution aqueuse [96]. De Saussure observa ensuite l'aspect

exothermique de ce phénomène [97]. Les premières applications industrielles furent liées à l'adsorption sélective permettant la séparation de composés gazeux ou liquides, ouvrant la voie à de nombreuses applications telles que la purification d'eau ou d'air. La première analyse théorique de l'adsorption fut due à Irving Langmuir en 1914, elle décrivait l'adsorption d'une monocouche d'adsorbat sur une surface homogène sous la forme d'une équation, l'isotherme de Langmuir.

De très nombreux développements ont été publiés durant tout le XXe siècle pour prendre en compte l'adsorption multicouche sur des surfaces complexes [98]. L'isotherme d'adsorption le plus utilisé est celui de Brunauer [99], cette équation BET généralise l'approche de Langmuir à une adsorption multicouche et est devenue le modèle standard pour la détermination de la surface spécifique des solides [100]. Les trois dernières décennies ont vu se développer de nombreux modèles utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité ou la méthode Monte-Carlo qui sont basées sur une description des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant à l'échelle moléculaire [101].

III.3. L'adsorption

Est un phénomène tout à fait général qui se produit chaque fois qu'un gaz ou liquide est en contact avec un solide ; le mot adsorption indique qu'il s'agit d'un phénomène de surface et ne doit pas être confondu avec le mot absorption qui indiquerait que le fluide a pénétré dans la masse du solide. Le solide est alors appelé adsorbant et le fluide susceptible d'être retenu à la surface du solide est l'adsorbable. Qui est lancement des gaz ou vapeurs retenus par adsorption à la surface d'un solide [102]. Deux types de forces sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre le solide adsorbant et le fluide adsorbable et conduisent traditionnellement à distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

En chimie, l'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide [103]. Dans le cas d'un atome adsorbé, on parle d'adotome. Ce phénomène est différent de l'absorption, par lequel un fluide ou le composant d'une solution solide rentre dans le volume d'une autre phase liquide ou solide, mais les deux effets sont similaires et sont facilement (et à tort) confondus, notamment dans des applications pour le grand public, un exemple usuel typique est la fixation de vapeur d'eau sur une vitre.

Industriellement, l'adsorption s'effectue à l'intérieur de grains d'adsorbant, sur la surface développée par les pores afin d'obtenir une grande quantité fixée dans un minimum de volume [104].

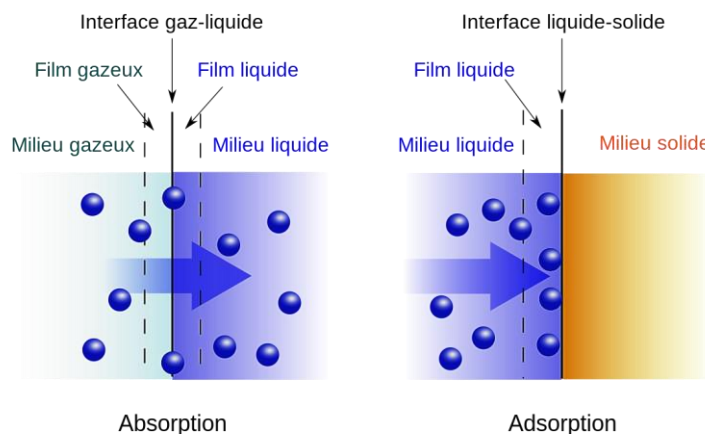


Figure III.1: Illustration de deux phénomènes de sorption : absorption et adsorption [105].

III.4. types d'adsorption

Selon les énergies de liaison mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

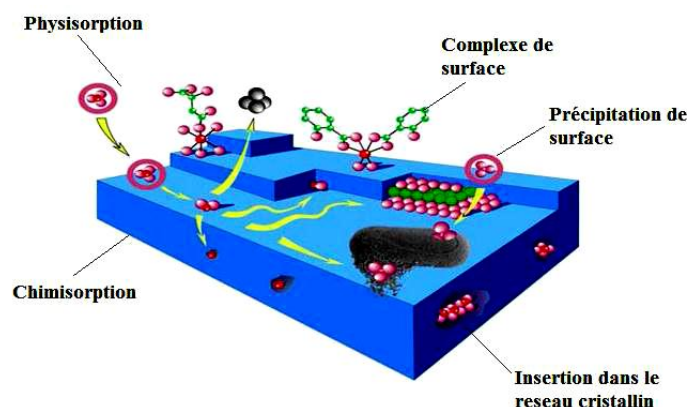


Figure III.2 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide [106].

III.4.1. Adsorption chimique (chimisorption)

Elle implique des forces de plus grande intensité (par opposition à l'adsorption physique), ce qui rend le processus irréversible, et une grande énergie de liaison, entre les espèces chimiques adsorbées. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Elle est souvent irréversible. Comme elle nécessite la formation d'interactions de forte énergie et à courte distance, la chimisorption engendre la formation d'une couche mono-moléculaire [107].

L'adsorption chimique ou adsorption activée résulte d'une interaction chimique se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu enthalpie de transformation élevée [108].

III.4.2. Adsorption physique (physisorption)

Met en jeu des liaisons faibles, du type forces de van der Waals entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Ces liaisons sont analogues à celles qui sont impliquées lors

d'une liquéfaction. Elle se produit cependant bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa pression de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est en général réversible et l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont égales. L'adsorption physique est favorisée par une baisse de la température [109].

Elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du solide, il peut s'agir :

- A. D'interaction ou de répulsion entre espèces chargées.
- B. D'interaction entre dipôles.
- C. D'interaction de type Van Der Waals.
- D. Des liaisons hydrogène.

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

Tableau 8: distinction entre l'adsorption physique et chimique [110].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5 kcal /mol environ	10kcal/mol environ
Liaisons	Physique Van Der Waals	Chimique
Cinétique	Rapide, réversible	Lent, irréversible
Spécificité	Processus spécifique	non spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couche formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

III.5. Adsorbants

Sont des solides poreux qui possèdent un volume poreux et une surface interne très élevés où les molécules de gaz sont adsorbées [111]. Ils peuvent être classifiés en fonction de leur taille de pore (tp) d'après la classification donnée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) :

Tableau 9: Adsorbants et leur taille de pores.

Microporeux	$tp < 2 \text{ nm}$
Mésoporeux	$2 \text{ nm} < tp < 50 \text{ nm}$
Macroporeux	$tp > 50 \text{ nm}$

Les adsorbants se caractérisent par trois propriétés texturales principalement :

- La surface spécifique (rapport entre la surface accessible aux molécules et la masse d'adsorbant).
- Le volume poreux (rapport entre le volume accessible aux molécules et la masse d'adsorbant).
- La distribution en taille de pores (tailles de pore présentes dans la structure).

En principe, tous les adsorbants microporeux et méso-poreux (proches de la microporosité) peuvent être appliqués à la séparation de gaz [112].

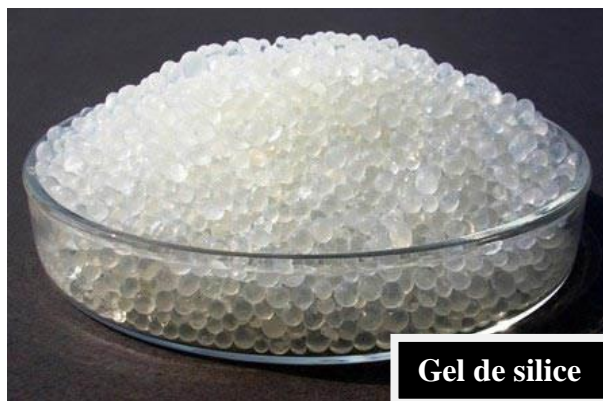
III.5.1.Charbons actifs

Sont composés de micro-cristallites empilées avec une orientation aléatoire et sont obtenus à partir de la décomposition thermique de matériaux carbonés suivie d'un processus d'activation. Les matières premières plus communes sont le bois, le charbon, la noix de coco,... etc. [113].



III.5.2.Gel de silice

Cet adsorbant amorphe est une forme polymérique partiellement déshydratée de l'acide silicique colloïdal de formule chimique $\text{SiO}_{2n} \text{N}_2\text{O}$. Il est composé de particules sphériques d'une taille comprise entre 2 et 20 nm qui forment des agrégats pour constituer l'adsorbant avec des tailles de pore comprises entre 6 et 25 nm environ. Le gel de silice est fabriqué en mélangeant une solution de silicate de sodium avec l'acide sulfurique ou hydrochloridrique [114].



III.5.3. Alumine activée

Cet adsorbant est une forme poreuse d'oxyde d'aluminium de formule chimique $Al_2O_3 \cdot n H_2O$. La surface de ce solide est encore plus polaire que celle du gel de silice et du fait du caractère amphotère de l'aluminium, présente des propriétés acido – basiques. La fabrication industrielle est réalisée par déshydratation thermique ou activation de l'aluminium tri-hydraté ($Al(OH)_3$ ou gibbsite) [115].



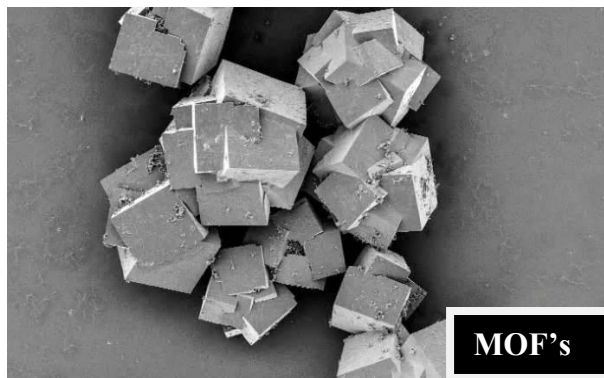
III.5.4. Zéolithes

Sont des aluminosilicates poreux de structure cristalline et d'origine naturelle ou synthétique. Cette structure se compose d'un assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 connectés *via* le partage des atomes d'oxygène [116].



III.5.5.MOF's (Metal Organic Frameworks)

Les MOF's sont des matériaux hybrides nano-poreux et cristallins composés par des oxydes ou agrégats métalliques connectés par des ligands organiques. Le grand nombre de combinaisons possibles ions ou agrégats métalliques composés organiques induit une grande variété [117].



III.6.Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0.177 mm comme CAP.Un gramme de charbon actif présente une surface interne pouvant atteindre plus de 1500 m².g⁻¹ et cette caractéristique unique est responsable de ses propriétés d'adsorption [118].

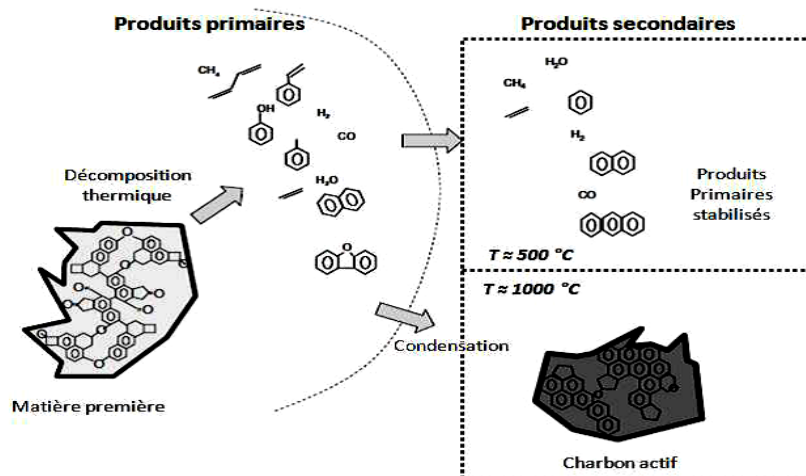


Figure III.3 : Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné [119].

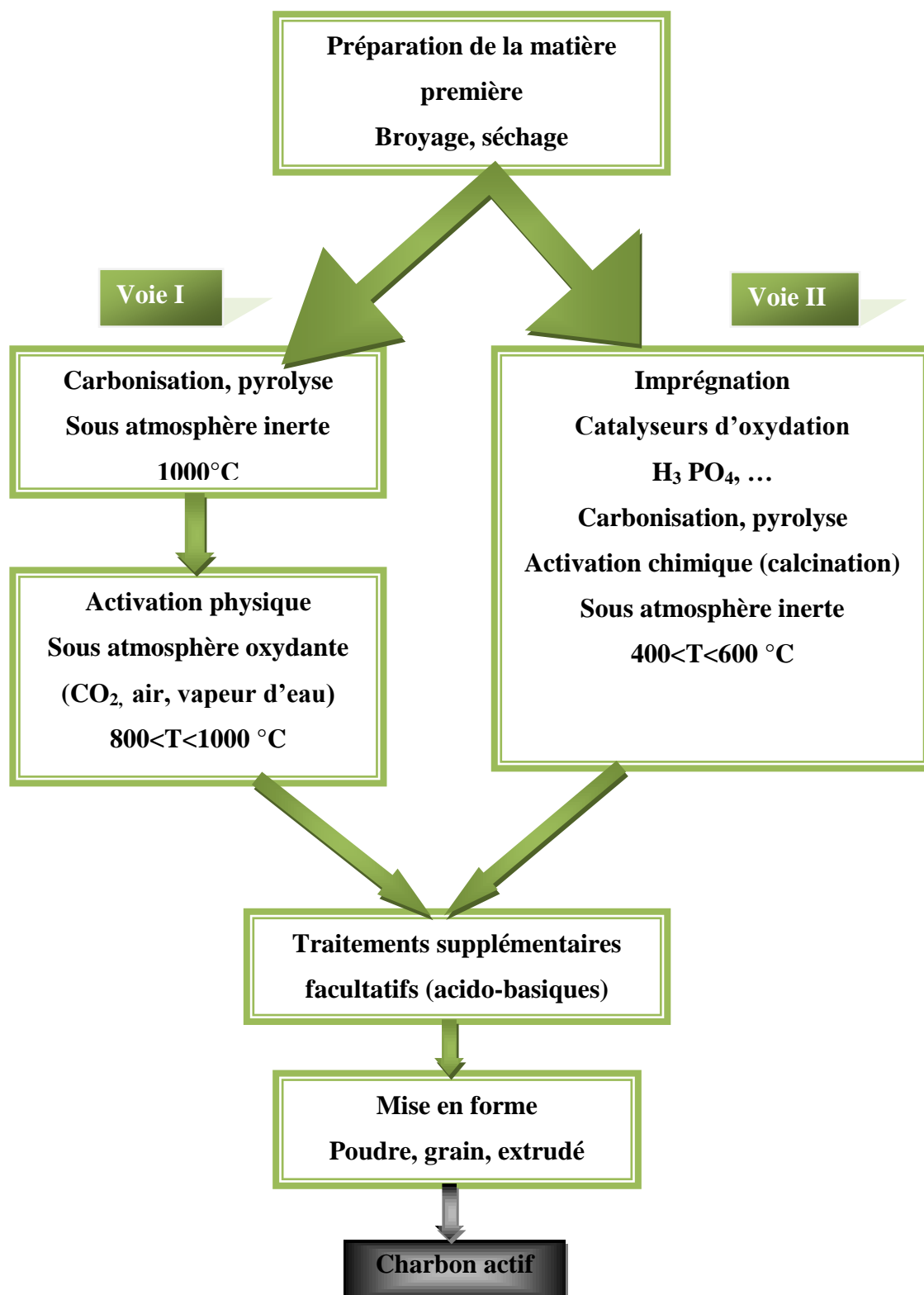


Figure III.4 : Protocole de fabrication des charbons actifs [120].

Voie I

L'activation physique consiste en l'oxydation du carbone à haute température (800 à 1000 °C) à l'aide d'un oxydant faible pendant une durée de 24 à 72h. Les réacteurs gazeux utilisent principalement de l'air, la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone. Dans ce processus, la matière carbonée non adhérente qui obstrue les pores est éliminée par la réaction suivante [120]:

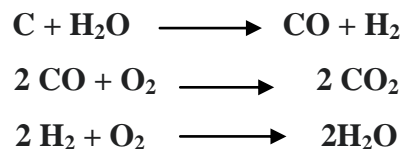


Figure 05 : Réactions types rencontrées lors l'activation physique.

Voie II

L'activation chimique (calcination), contrairement à l'activation physique, est généralement effectuée en conjonction avec l'étape de carbonisation en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, le chlorure de zinc, les sels de cuivre ou de potasse. Le matériau brut est imprégné d'un de ces agents chimiques puis chauffé sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C.

La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. Comme que le charbon actif retient des traces de l'argent responsable de l'oxydation de surface [120].

III.6.1. Avantages du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.
- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.
- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible [121].

III.6.2. Inconvénients du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre [121].

III.7. Facteurs influençant l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière, le solvant et le soluté, manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles [122]. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est de loin plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

A. Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [123].

B. Porosité

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

C. Nature de l'adsorbat

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi ;

Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone.

L'introduction, dans les composés du groupe hydroxyle, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption.

D. Nature et choix de l'adsorbant

La caractérisation complète d'un adsorbant pourrait se concevoir comme la connaissance de quatre paramètres essentiels qui sont : la distribution de la taille des particules, le facteur de forme, la distribution de la taille des pores et la surface spécifique.

E. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon lequel est plus polaire.

F. PH

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec les molécules d'eau y sont minimales. Une molécule neutre mieux adsorbée qu'une autre chargée.

G. Température

Les processus de l'adsorption que ne se compliquent pas des réactions chimiques s'accompagnent toujours de dégagement de chaleur (exothermique), de sorte qu'on une augmentation de la température, le phénomène de désorption devient dominant.

Par contre, pour une adsorption activée (chimisorption), l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint rapidement, et l'augmentation de la température favorise l'adsorption.

III.8. Mécanisme d'adsorption

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant [124]. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes. (Figure II.2).

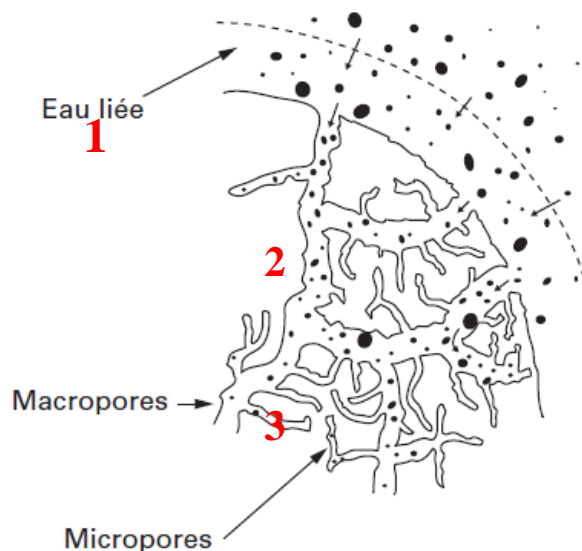


Figure III.6: mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide[125].

1-diffusion externe, 2-diffusion interne (dans les pores), 3-migration en surface.

1. Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
2. Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
3. Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

III.9. Isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, quand il correspond à un état d'équilibre (cas de la physisorption mais nécessairement de la chimi-sorption), est généralement présenté par une courbe d'isotherme d'adsorption (ou isotherme). L'isotherme est une courbe qui représente la variation de la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e (mg /g) en fonction de la concentration du soluté adsorbable en solution C_e (mg/l), à une température constante [126]. Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en (*umoles, ug* ou *mg*) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_e = \left[\frac{C_0 - C_e}{m} \right] * V$$

Avec,

q_e : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant ($mg.g^{-1}$)

C_0 : concentration initiale ($mg.L^{-1}$)

C_e : concentration à l'équilibre ($mg.L^{-1}$)

m : masse de l'adsorbant (g)

V : volume de l'adsorbant (L).

III.9.1.classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (haute affinité) et **C** (partition constante). La (figure II.2) illustre la forme de chaque type d'isothermes [127].

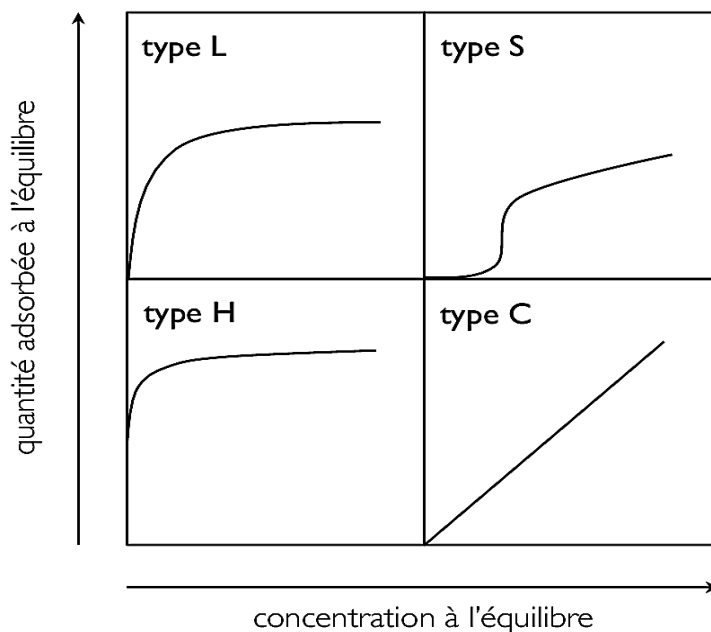


Figure III.7 : principaux types d'adsorption[128].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses :

- A. Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- B. Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- C. L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- D. Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

Classe S

Les isothermes de cette classe présentent une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Classe L

Le modèle de Langmuir <<standard>>, indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue

lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant.

Classe H

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, souvent observé pour des solutés absorbés sous forme de micelles. Signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [129].

III.10. Modélisation de l'équation d'adsorption

III.10.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. S'il fut tout d'abord mis en place sur la base de considérations cinétiques (égalité des vitesses d'adsorption et de désorption).

Le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- A. L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;
- B. Tous les sites d'adsorption énergétiquement équivalents et la surface est uniforme ;
- C. Une seule molécule peut s'adsorber par un site ;
- D. Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [130].

III.10.2. Isotherme de Freundlich

Ce modèle postule que différents sites interviennent dans l'adsorption avec des énergies différentes, l'entropie restant constante. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle, fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie également exponentiellement. Le modèle s'adapte le plus souvent à une adsorption de type physique [131].

III.11. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption dans des opérations fondées sur les phénomènes d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

Le processus d'adsorption se produit selon une succession d'étapes qui déterminent la vitesse globale du processus [132].

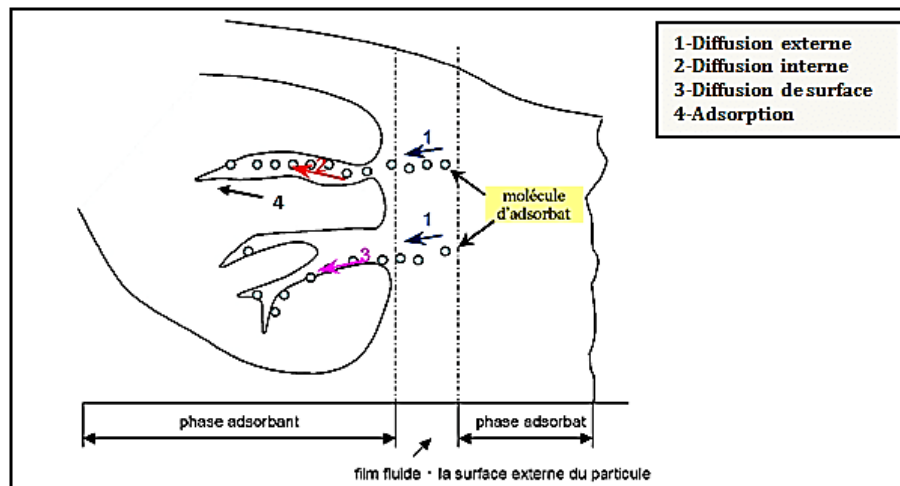


Figure III.8 : les étapes de la cinétique d'adsorption[133].

- A. **1^{ère} étape** : (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- B. **2^{ème} étape** : (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert K_f).
- C. **3^{ème} étape** : la diffusion de l'adsorbant à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbate peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intra particulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_s).
- D. **4^{ème} étape** : l'adsorption.

Le transfert, lors de l'adsorption ou de la désorption, est principalement dû à une différence de concentration. On peut donc faire varier le taux d'adsorption en faisant varier la concentration de l'adsorbant ou de l'adsorbé. Si le taux de charbon est augmenté dans la matrice, il va adsorber une plus grande quantité de pesticides et de matière organique. De plus, ce phénomène est influencé par de nombreux facteurs, relatifs aux propriétés physico-chimiques du charbon, de l'adsorbé et des conditions extérieures. Les phénomènes d'adsorption et de désorption sont instantanés.

III.12. Domaine d'application de l'adsorption

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir.

- A. La rétention de très petites particules, comme par exemples les colloïdes;
- B. La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;
- C. La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
- Le raffinage des produits pétroliers ;
- La catalyse de contact ;
- La déshumidification et désodorisation de l'air ;
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation [134].

III.13. Conclusion

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Ce phénomène de surface ne doit pas être confondu avec l'absorption phénomène de profondeur. Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbant) de fixer sur leur surface certains gaz (adsorbat).



CHAPITRE IV

PARTIE

EXPÉRIMENTALE

IV.1.Introduction

Le gaz naturel occupe actuellement une place dans tous les usages industriels domestiques, mais il est parfois remplacé par d'autres formes d'énergie, notamment le charbon, dont il constitue l'énergie de transport [135]. Cependant, dans les conditions économiques actuelles, le pétrole peut être remplacé dans les transports sous forme de carburant synthétique (convertir GN à GNL). Lorsque le gaz naturel contient du charbon ou du pétrole et certaines émissions de dioxyde de carbone [136] qui constituent une menace pour l'environnement, c'est pourquoi nous essayons d'en filtrer le gaz naturel. Nous avons fabriqué des matériaux adsorbants mésoporeux (CMI, charbon actif calciné et charbon actif brut), c'est ce dont nous parlerons à travers notre expérience.

IV.2.Expérimental

IV.2.1.Matériel utilisé dans ce travail

Bécher (250ml), éprouvettes graduée, balance électrique, verre de montre, agitateur et plaque chauffante, pH mètre, Autoclave, four à moufle, thermomètres, spatule, étuve, tubes d'analyse, pissette, Spectromètre FTIR.

IV.2.2.produits chimiques

Ethanol, éthanolamine, diéthylamine, charbon actif brute, charbon actif calciné, CMI calciné, Brij 56, TMOS, H_2SO_4 , l'eau distillée

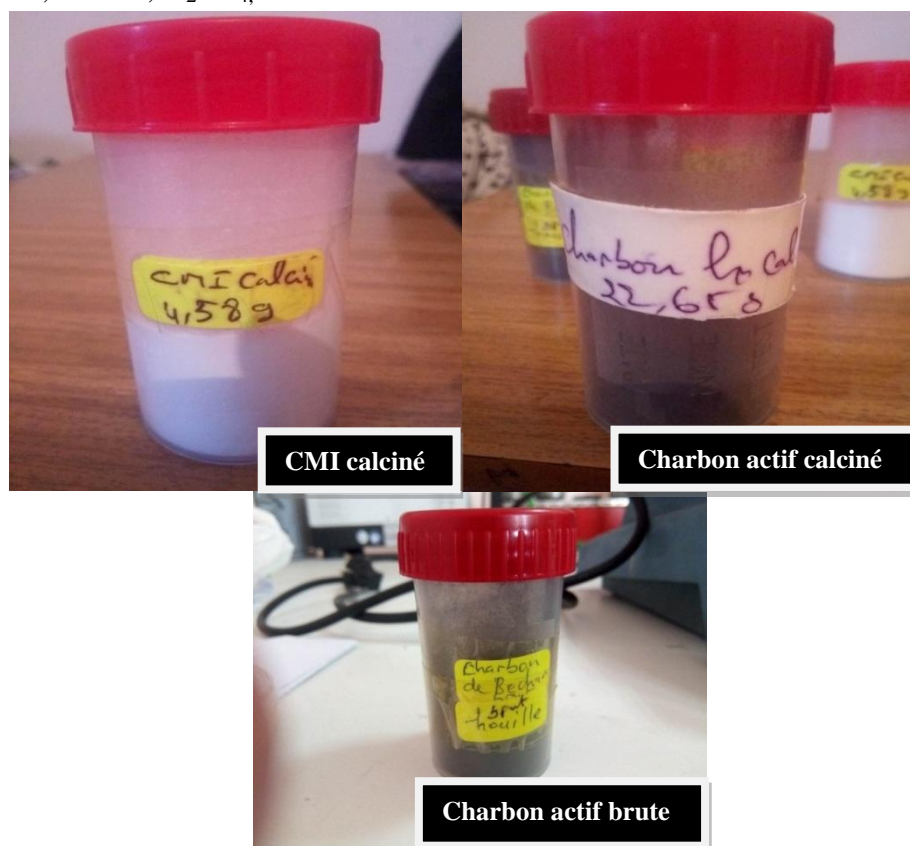


Figure IV.1: matériaux misoporeux charbon houille, charbon calciné et CMI calciné.



Figure IV.2: différentes produits utilisées dans la préparation.

IV.2.3. Préparation les matériaux mésoporeux CMI

D'abord, une bécher de 500ml, on y met 36g de Brij 56, puis ajoute 325ml d'eau distillée, le mélange sera à pH=4,2, puis on ajoute H₂SO₄ sera à pH=2, et agitation pendant 3h, puis on ajoute 16,04g de TMOS, puis le mettre dans un Autoclave à 80°C pendant 24h, puis laver à l'eau dans un appareil Soxhlet, et filtrer avec une filtration sous vide, enfin le mettre dans un four à moufle à 550°C pour un période de 5h afin de brûler toutes les matières organique à l'intérieur, c'est ce qu'on appelle le processus de calcination.

Enfin, nous obtenons une substance mésoporeussous la forme d'une poudre blanche.

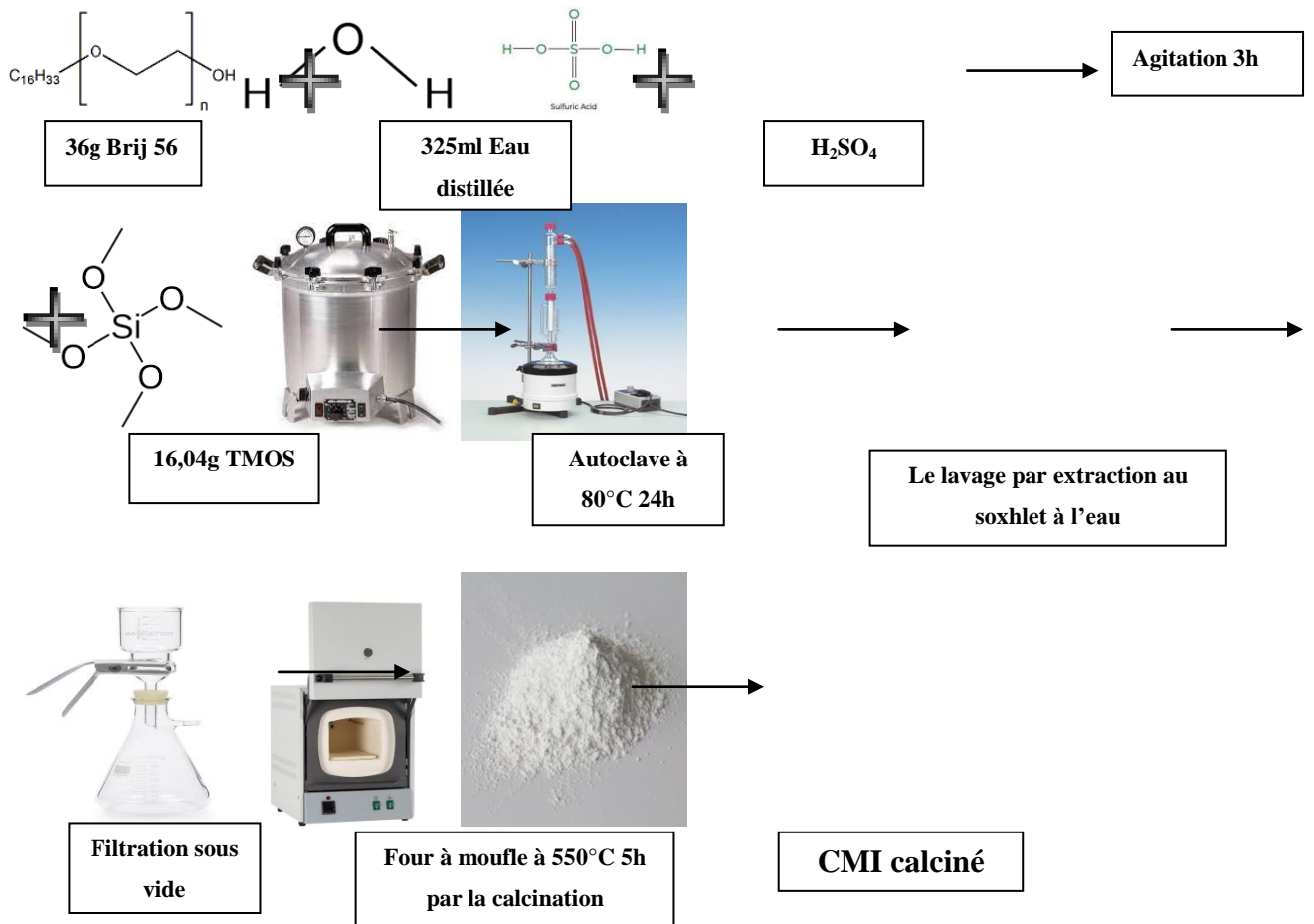
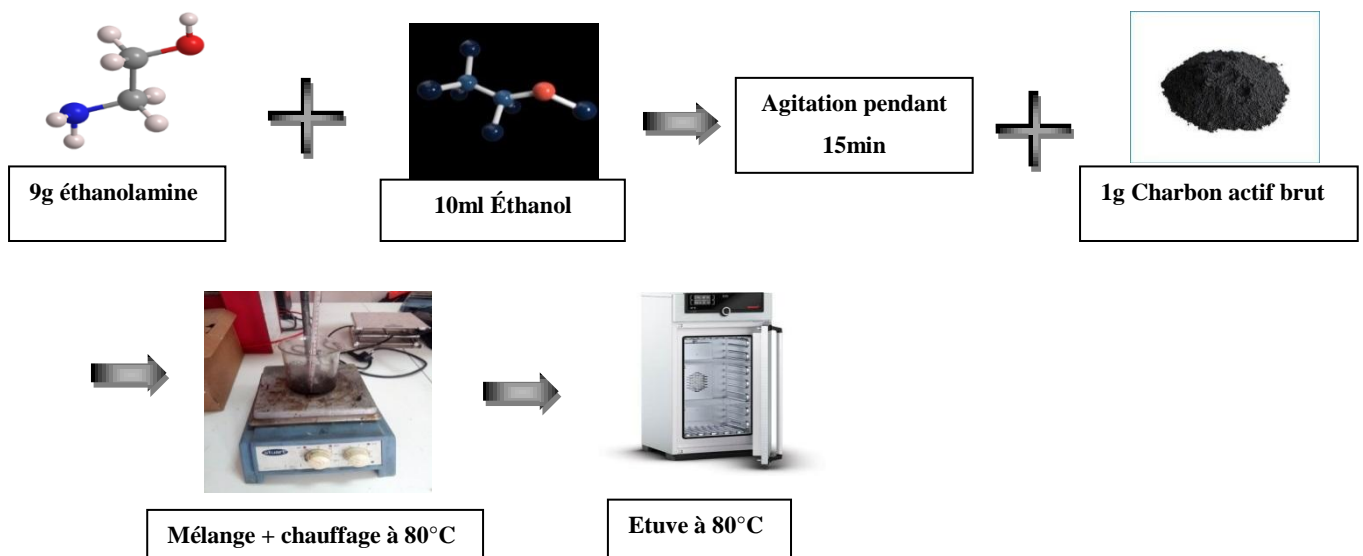


Figure IV.3 :schéma de principe montrant la préparation de matériaux mésoporeux CMI calciné.

IV.2.4.préparation de charbon brute activé

a. Activation de charbon brute par l'éthanolamine

D'abord, par éprouvette graduée, on met 10ml d'éthanol dans un bécher, puis on ajoute 9grammes de éthanolamine, et nous le mettons sur un agitateur magnétique sans chauffage pendant 15min après cela, nous ajoutons 1gramme de charbon houille et allumez le chauffage jusqu'à ce que la température atteigne 80°C. Ce le processus se poursuit pendant 2heures. Quand elle se termine, le mélange sèche dans une étuve pendant 72heures à une température de 80°C.



FigureIV.4 : schéma de principe montrant l'activation du charbon actif brut avec l'éthanolamine.

b. Activation de charbon houille par diéthylamine

Dans le bécher, on met 10ml d'éthanol, puis on ajoute 9grammes de diéthylamine agite pendant 15min, après l'ajout de 1gramme de charbon houille nous avons allumé le chauffage jusqu'à une température de 60°C pendant 2heures. Le produit sec en étuve à 80°C pendant 12heures.

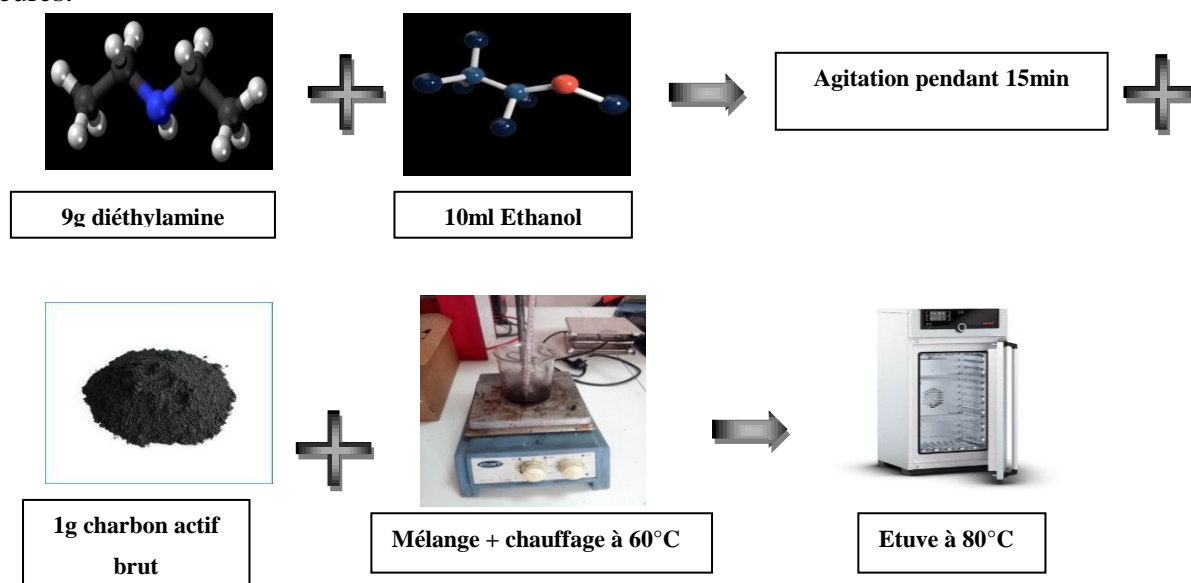


Figure IV.5 : schéma de principe montrant l'activation du charbon actif brut avec diéthylamine.

IV.2.5.Préparation de charbon brute calciné activé

a. Activation de charbon brute calciné par l'éthanolamine et diéthylamine

Le même processus de préparation que précédemment, mais nous utilisons 1gramme de charbon calciné comme support au lieu de charbon actif brute 'houille'.

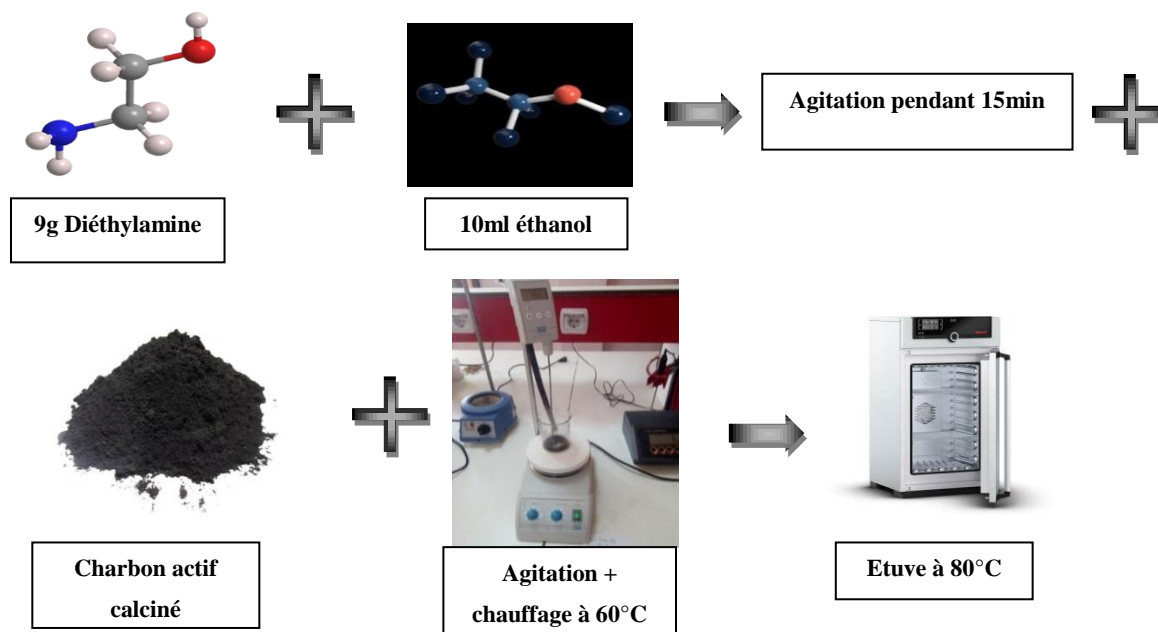


Figure IV.6 : schéma de principe montrant l'activation du charbon actif calciné avec diéthylamine.

IV.2.6.Préparation de CMI activé

a. Activation de CMI calciné par l'éthanolamine et diéthylamine

Le même processus de préparation que précédemment, mais nous utilisons 1gramme de CMI calciné comme support au lieu de charbon houille.

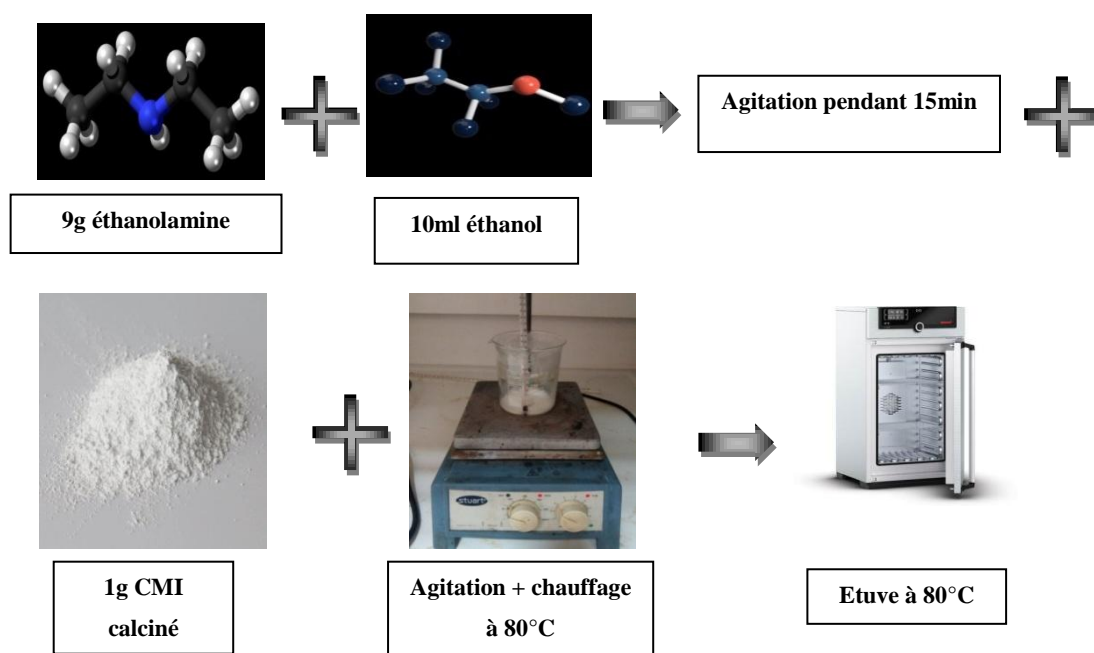


Figure IV.7 : schéma de principe montrant l'activation du CMI calciné avec l'éthanolamine.

Remarque

Dans chaque processus d'activation, nous le divisons en quatre échantillons, chaque échantillon est chauffé jusqu'à une température de 60°C pour les échantillons qui ont été activés avec diéthylamine, et 80°C pour les échantillons qui ont été activé avec l'éthanolamine pendant une certaine période (d'une demi-heure, 1h, 1h et demie et 2h).

IV.3.Description du spectromètre FTIR utilisé dans notre travail

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie FTIR (Fourier Transformée Infrarougespectroscopy) [137] est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Comme il à la possibilité de collecter des données spectrales sur un large spectre en même temps, ce qui lui donne un grand avantage sur les spectromètres à dispersion qui se limitent à mesurer l'intensité dans une gamme étroite de longueurs d'onde à un moment précis.

Région de longueur d'onde d'un rayonnement infrarouge :

	Nombre d'onde V^{-}
➤ Proche-IR 0,8-2,5 μm	13300-4000 cm^{-1}
➤ IR moyen 2,5-25 μm	4000-400 cm^{-1}
➤ IR-lointain 25-1000 μm	400-10 cm^{-1}



Figure IV.8 : Le spectromètre FTIR Agiles Cary 630.

IV.3.1. Caractérisations

La structure des molécules et des groupements fonctionnels présents dans les produits préparés ont été déterminées par spectroscopie infrarouge (I.R.) (spectromètre Agiles Cary 630 FTIR).

IV.3.2. Résultat et discussion

A. Caractérisation de charbon actif brut activée, charbon actif calciné activée et CMI calciné activée avant l'adsorption

Les spectres IR du support CMI calciné, charbon actif brut et charbon actif calciné, échantillons activés par des amines sont présentés sur (figure IV.8).

Les pics à 2200 cm^{-1} et 1125 cm^{-1} peuvent être personnalisés pour la flexion vibratoire et l'étirement vers le haut du groupe de charbon calciné. Le pic à environ 1600 cm^{-1} appartient à une forte secousse de C-NO l'élongation. Le pic à environ 1175 cm^{-1} est considéré comme une élongation et une forte vibration. Les pics avec des hauteurs entre 2800 cm^{-1} et 3250 cm^{-1} correspondent au CMI calciné, gros chélate, et vibration moyenne et faible. Les résultats IR présentés sur (figure IV.8) prouvent que les échantillons préparés sont bien imprégnés d'amines. Les pics à 1050 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} sont liés à la déformation des domaines N-H primaires et secondaires (groupe amine).

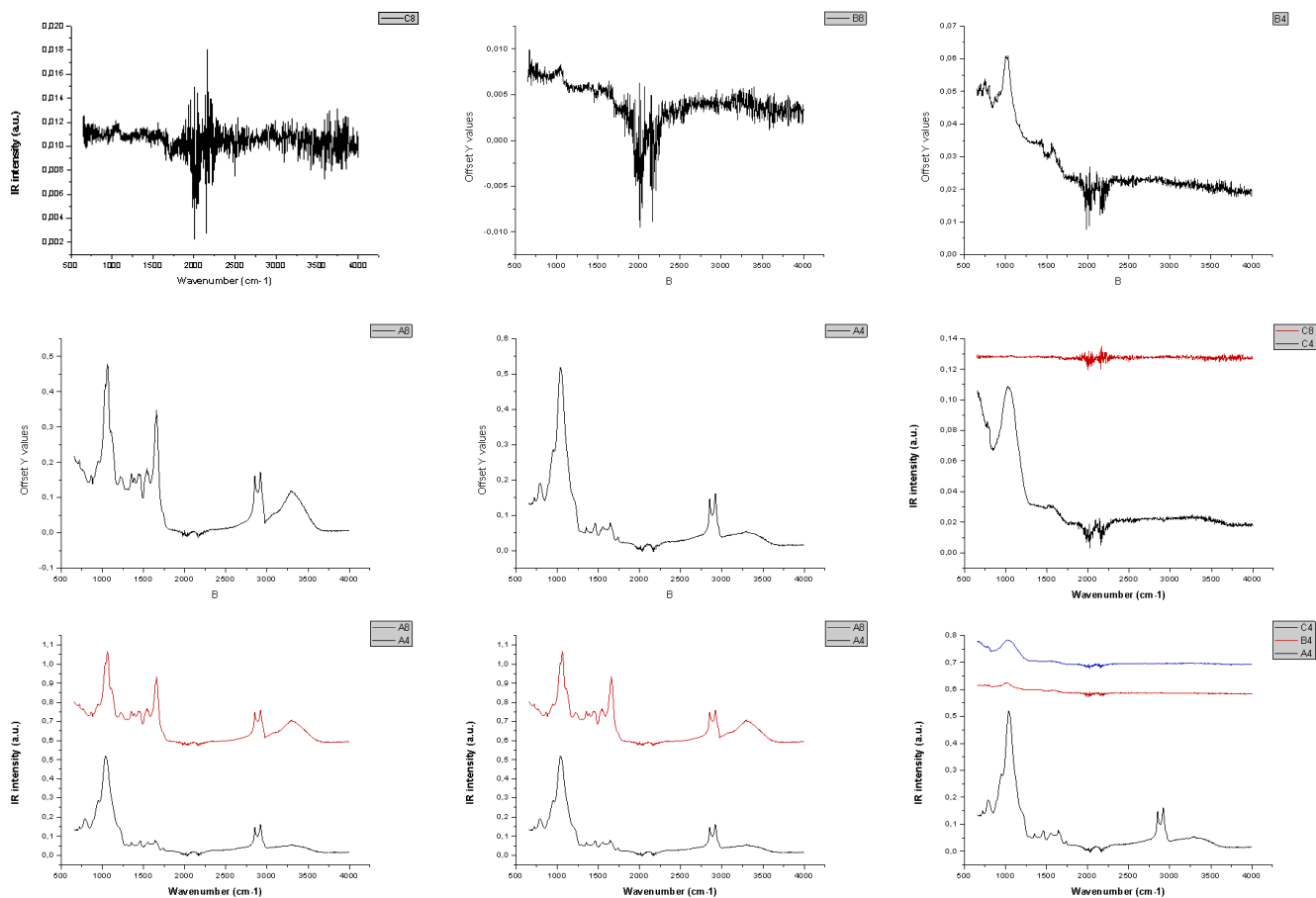


Figure IV.9 : Spectres IR de la CMI calciné activée, charbon active calciné et de charbon actif brut avant adsorption.
 C8 (EA/charbon actif calciné), C4 (DEA/charbon actif calciné), B8 (EA/charbon actif brut), B4 (DEA/charbon actif brut), A8 (EA/CMI calciné), A4 (DEA/CMI calciné).

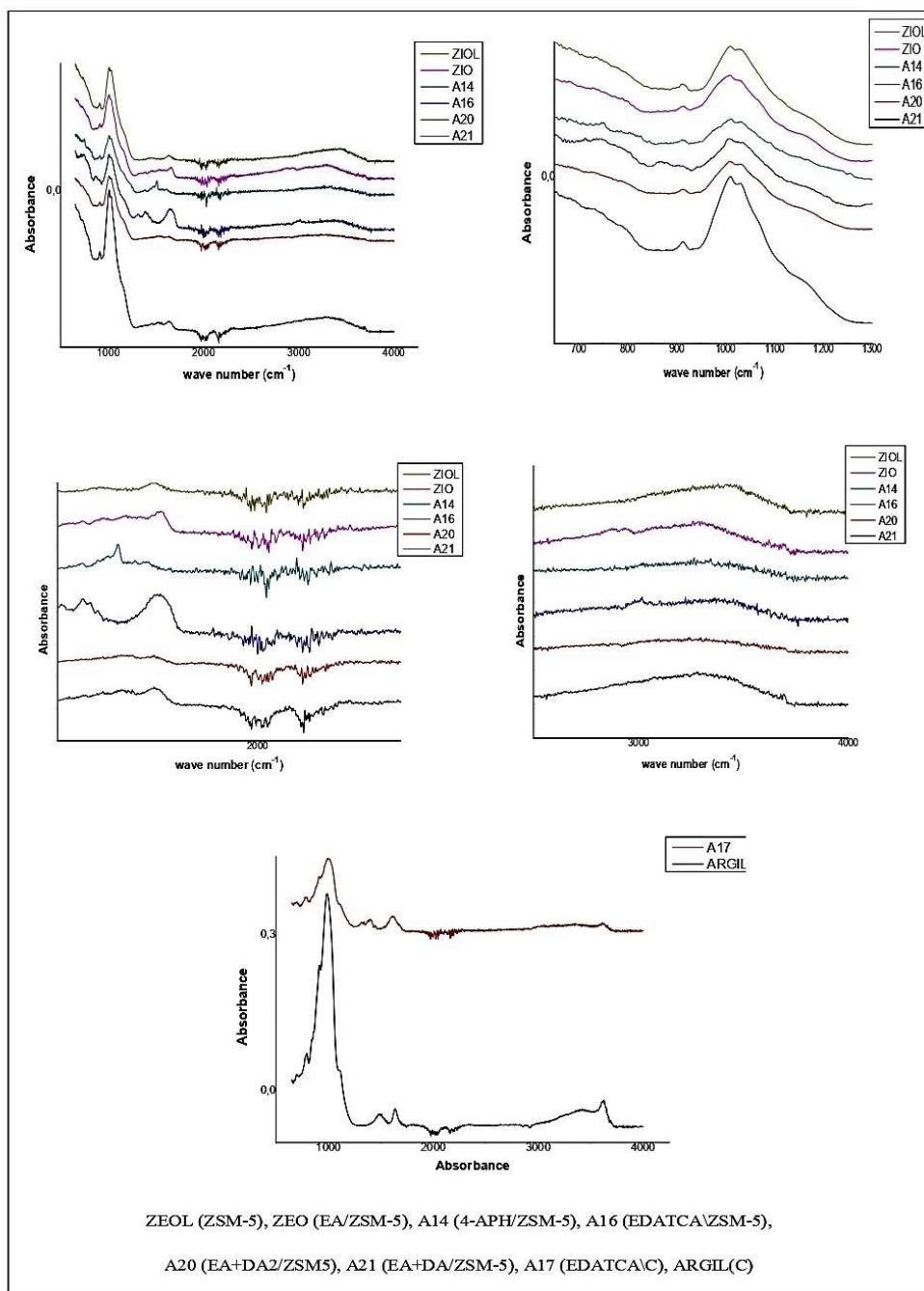


Figure IV.10 :Spectres IR de la zéolithe ZSM-5 activée et de l'argile avant adsorption[138]

IV.4.Comparaison des résultats IR du CMI calciné, du charbon actif calciné et charbon actif brut avec les résultats des zéolithes et des argiles (activé par un groupe d'amines) préparées à partir de l'année dernière

Après comparaison des résultats, il n'y avait pas de différence significative entre les deux expériences, les vibrations étaient proches car les poudres fabriquées en laboratoire étaient bien imprégnées d'amine, ce qui était évident dans leur apparition dans les vibrations infrarouges.

IV.5. Conclusion

Après l'activation de chacun des CMI calciné, charbon actif calciné et charbon actif brut par le groupement amine (éthanolamine et diéthylamine), nous avons analysés sous rayonnement infrarouge, l'étendue de leur imprégnation en amines a été révélée. Nous n'avons pas eu la chance d'adsorber le dioxyde de carbone du gaz naturel par les produits préparés, ce qui était l'objectif principal de notre expérience en l'absence de gaz carbonique.



CONCLUSION

GÉNÉRALE

L'intégralité de ce travail a été consacrée à la fabrication d'adsorbants pour l'épuration du gaz naturel à partir du dioxyde de carbone.

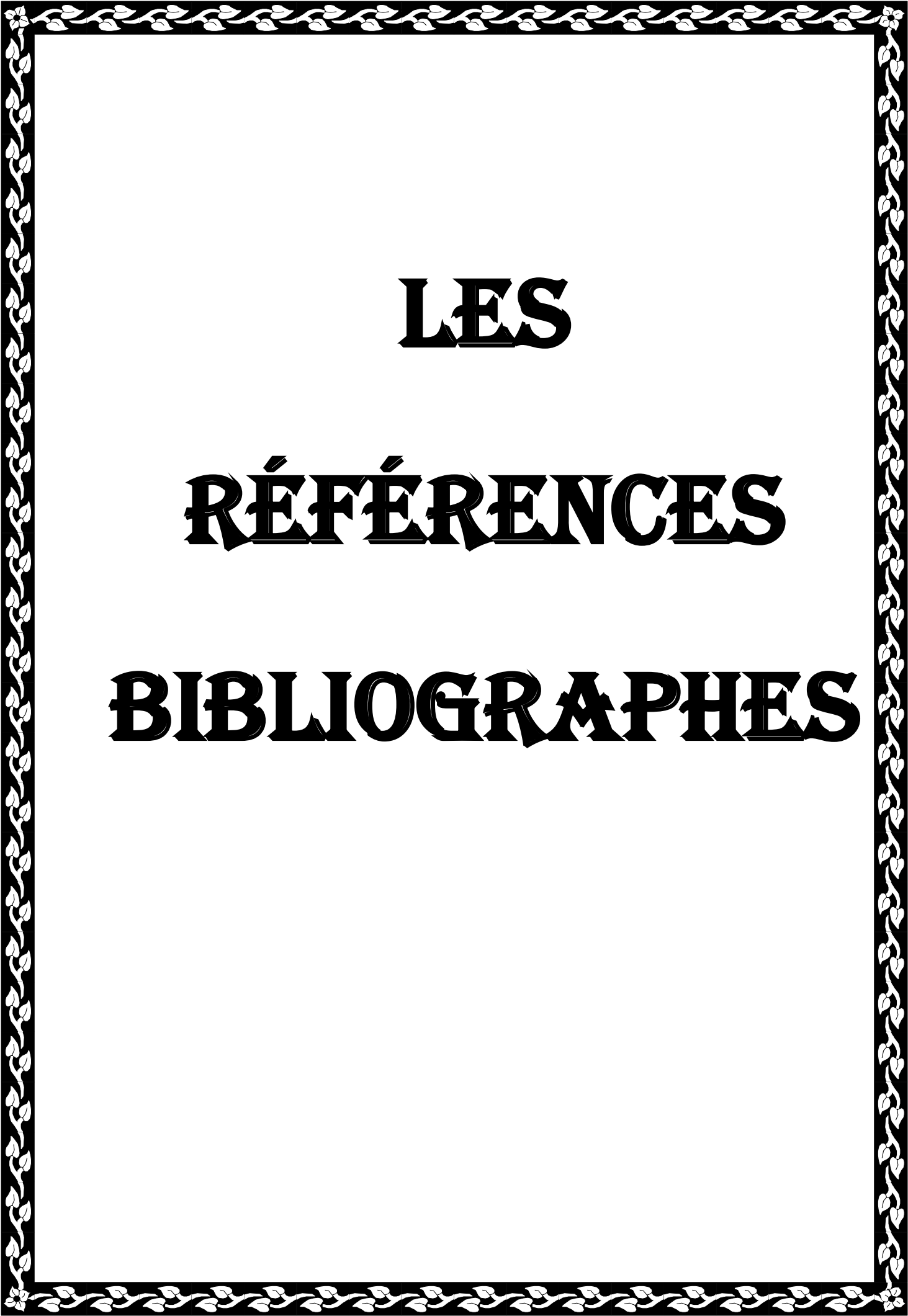
Le début du travail a été la préparation d'échantillons représentés en charbon actif brut, charbon actif calciné et CMI calciné activé par deux types d'amines (éthanolamine et diéthylamine) disponibles au laboratoire, ou le temps différait d'un échantillon à l'autre, comme nous avons divisé chaque matériau en quatre échantillons (la note susmentionnée dans la partie expérimental), les échantillons activés avec de la diéthylamine sont à une température de 60°C et séchés à 80°C pendant 12h. Quant à activée par l'éthanolamine à 80°C, il est ensuite séché à 80°C pendant 72h.

Après l'analyse par spectroscopie infrarouge IR des échantillons fabriqués, la présence de fonctions amines a été constatée, ce qui confirme le succès du procédé d'imprégnation.

Ensuite, nous avons comparé les résultats de la spectroscopie avec les résultats de l'année dernière (zéolithe et argile), ou nous avons trouvé des résultats quelque peu identiques, car la fonction amines est apparue dans les deux expériences.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'objectif de la préparation de ces matériaux mésoporeux et adsorbants dont nous avons parlé dans la mémoire, est de capter le dioxyde de carbone du gaz naturel, qui est quelque peu polluant. Malheureusement, en raison du manque de gaz dans le laboratoire, nous n'avons pas terminé ce travail utile.

Ou nous aurions connu la capacité de ces matériaux à adsorber le dioxyde de carbone et lequel des amines a une adsorption plus efficace.



LES

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHES

- [1] Kohl, A. & Nielsen, R., Gas purification. 5^{ème} ed. Houston, Tex.: Gulf Pub., 1997.
- [2] Rojey, A., Le gaz naturel, Paris, Ed Technip., 2013.
- [3]. D. Krishnaiah, A. Bono, S. M. Anisuzzama, C. Joseph, and T. B. Khee, 'Carbon Dioxide Removal by Adsorption', J. Appl. Sci., vol. 14, no. 23, pp. 3142–3148, Nov. 2014, doi: 10.3923/jas.2014.3142.3148.
- [4]. Z. Lin, J. Wei, L. Geng, D. Mei, and L. Liao, 'Adsorption of carbon dioxide by a novel amine impregnated ZSM-5/KIT-6 composite', RSC Adv., vol. 7, no. 86, pp. 54422–54430, 2017, doi: 10.1039/C7RA11235A.
- [5]. Pal, N.; Bhaumik, A., Soft templating strategies for the synthesis of mesoporous materials: Inorganic, organic–inorganic hybrid and purely organic solids. *Advances in colloid and interface science* 2013, 189, 21–41.
- [6]. Mme BOURI Rokia , thèse doctorat en Catalyse et Chimie Fine, Élimination de Métaux Lourds sur Matériaux Mésoporeux, Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO), Soutenue publiquement le 30/06/2016 à Tlemcen.
- [7]. Mme SAHEL Fatma, thèse doctorat en chimie des matériaux, synthèse des matériaux mésoporeux (MCM-41, SBA-15) à partir des sources naturelles, applications à la synthèse du biodiesel et à la réduction catalytique des colorants, Soutenue publiquement le 25/05/2021 oran.
- [8]. Mme BENAIS Née HAMIDI Fatiha, docteur en chimie, option : catalyse, synthèse de matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules de zeolithes. Application en catalyse d'oxydation, Tlemcen.
- [9]. M. J. Lawrence, *Chem. Soc. Rev.*, (1994) 417.
- [10]. Taissire Benamor, thèse en Ecole doctorale Jean Henri Lambert (ED 494), Chimie des matériaux, Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée, Soutenue le 16 décembre 2011.
- [11]. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky. *Science*.1998, 279, 548.
- [12]. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6024.
- [13]. A.J. Schwanke, R. Balzer, S. Pergher, in: L.M.T. Martinuz, O.V. Kharissova, B.I. Kharisov (Eds), *Handbook of Ecomaterials*, Springer International Publishing, Cham, 2019, pp. 3379-3399.
- [14]. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710-712.
- [15]. Asefa, T.; Tao, Z., Mesoporous silica and organosilica materials—Review of their synthesis and organic functionalization. *Canadian Journal of Chemistry* 2012, 90 (12), 1015-1031.
- [16]. Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J., Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *science* 1995, 269 (5228), 1242-1244.
- [17]. Inagaki, S.; Fukushima, Y., Adsorption of water vapor and hydrophobicity of ordered mesoporous silica, FSM-16. *Microporous and mesoporous materials* 1998, 21 (4-6), 667-672.
- [18]. Nebhani, L.; Mishra, S.; Joshi, T., Polymer functionalization of mesoporous silica nanoparticles using controlled radical polymerization techniques. *Advances in Microporous and Mesoporous Materials* 2020, 81.
- [19]. Soltani, S.; Khanian, N.; Rashid, U.; Choong, T. S. Y., Fundamentals and recent progress relating to the fabrication, functionalization and characterization of mesostructured materials using diverse synthetic methodologies. *RSC Advances* 2020, 10 (28), 16431-16456.
- [20]. J. Dedecek, N. Zilkova, J. Cejka, *Microporous Mesoporous Mater.* 44-45 (2001) 259.

- [21]. Narayan, R.; Nayak, U. Y.; Raichur, A. M.; Garg, S., Mesoporous silica nanoparticles: A comprehensive review on synthesis and recent advances. *Pharmaceutics* 2018, 10 (3), 118.
- [22]. Niesz, K.; Yang, P.; Somorjai, G. A., Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina. *Chemical Communications* 2005, (15), 1986-1987.
- [23]. J. L. Blin, A. Léonard, B. L. Su, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6070.
- [24]. J. L. Blin, C. Otjacques, G. Herrier, B. L. Su, *Langmuir* 16 (2000) 4229.
- [25] Li, W.; Zhao, D., An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials. *Chemical Communications* 2013, 49 (10), 943-946.
- [26]. Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F., Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocompositebiphase arrays. *Chemistry of materials* 1994, 6 (8), 1176-1191.
- [27]. Huo, Q.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Stucky, G. D., Mesostructure design with gemini surfactants: supercage formation in a three-dimensional hexagonal array. *science* 1995, 268 (5215), 1324-1327.
- [28]. Tanev, P. T.; Pinnavaia, T. J., A neutral templating route to mesoporous molecular sieves. *Science* 1995, 267 (5199), 865-867.
- [29]. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society* 1998, 120 (24), 6024-6036.
- [30]. Antonelli, D. M.; Ying, J. Y., Synthesis and characterization of hexagonally packed mesoporous tantalum oxide molecular sieves. *Chemistry of materials* 1996, 8 (4), 874-881.
- [31]. Hui, C.; Li, X.; Hsing, I.-M., Well-dispersed surfactant-stabilized Pt/C nanocatalysts for fuel cell application: Dispersion control and surfactant removal. *Electrochimica Acta* 2005, 51 (4), 711-719.
- [32]. Patarin, J., Mild methods for removing organic templates from inorganic host materials. *Angewandte Chemie International Edition* 2004, 43 (30), 3878-3880.
- [33]. Ryoo, R.; Ko, C. H.; Kruk, M.; Antochshuk, V.; Jaroniec, M., Block-copolymer-templated ordered mesoporous silica: array of uniform mesopores or mesopore– micropore network? *The Journal of Physical Chemistry B* 2000, 104 (48), 11465-11471.
- [34]. Li, M.; Liu, N.; Wu, Z.; Li, Y.; Li, S.; Xu, W.; Luo, Z.; Liu, Y., A facile and novel route for dual-template method synthesis of mesoporous silica material Al-Ce-SBA-15. *Materials Letters* 2016, 185, 85-88.
- [35]. Gido, S. P.; Schwark, D. W.; Thomas, E. L.; do CarmoGoncalves, M., Observation of a non-constant mean curvature interface in an ABC triblock copolymer. *Macromolecules* 1993, 26 (10), 2636-2640.
- [36]. Brühwiler, D., Postsynthetic functionalization of mesoporous silica. *Nanoscale* 2010, 2 (6), 887-892.
- [37]. Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M., Silica-based mesoporous organic–inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie International Edition* 2006, 45 (20), 3216-3251.
- [38]. Yuan, D.; Ellis, C. M.; Davis, J. J., Mesoporous Silica Nanoparticles in Bioimaging. *Materials* 2020, 13 (17), 3795.
- [39]. Bérubé, F.; Khadraoui, A.; Florek, J.; Kaliaguine, S.; Kleitz, F., A generalized method toward high dispersion of transition metals in large pore mesoporous metal oxide/silica hybrids. *Journal of colloid and interface science* 2015, 449, 102-114.

- [40]. Wang, N.; Yu, X.; Shen, K.; Chu, W.; Qian, W., Synthesis, characterization and catalytic performance of MgO-coated Ni/SBA-15 catalysts for methane dry reforming to syngas and hydrogen. *International journal of hydrogen energy* 2013, 38 (23), 9718-9731.
- [41]. Asefa, T.; MacLachlan, M. J.; Coombs, N.; Ozin, G. A., Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls. *Nature* 1999, 402 (6764), 867-871.
- [42]. Shahzad, K.; Najam, T.; Bashir, M. S.; Nazir, M. A.; urRehman, A.; Bashir, M. A.; Shah, S. S. A., Fabrication of Periodic Mesoporous Organo Silicate (PMOS) composites of Ag and ZnO: Photo-catalytic degradation of methylene blue and methyl orange. *Inorganic Chemistry Communications* 2021, 123, 108357.
- [43]. Melle BELAZIZ M. Preparation et caractérisation de matériaux mésoporeux aluminosilicates (matériaux Al-Si-CMI-1), Blida, Juin 2009.
- [44]. Banerjee, S., Nanoparticle-Based Delivery of Phytochemical Compounds Against Major Maladies: Cancer, Diabetes, and Cardiovascular Disease. In *Plant-derived Bioactives*, Springer: 2020; p 591-619.
- [45]. Chaudhary, V., Synthesis and catalytic activity of SBA-15 supported catalysts for styrene oxidation. *Chinese journal of chemical engineering* 2018, 26 (6), 1300-1306.
- [46]. Lakhi, K. S.; Singh, G.; Kim, S.; Baskar, A. V.; Joseph, S.; Yang, J.-H.; Ilbeygi, H.; Ruban, S. J.; Vu, V. T.; Vinu, A., Mesoporous Cu-SBA-15 with highly ordered porous structure and its excellent CO₂ adsorption capacity. *Microporous and mesoporous materials* 2018, 267, 134-141.
- [47]. Lee, X.; Chew, T.; Oh, P.; Ho, C.; Ong, Y. In *Synthesis and Characterization of MSU-2 for CO₂ Adsorption*, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing: 2020; p 012076.
- [48]. Rahmani, A.; Rahimzadeh, H.; Samadi, M.-T.; Farmani, A.; Asgari, G., Bisphenol S degradation using Fe-SBA-15/UV/US/peroxymonosulfate: performance optimization, biodegradability, mineralization and toxicity studies. *Desalination and Water Treatment* 2019, 163, 297-309.
- [49]. Binaeian, E.; Esfandyari, A.; Valipour, P.; HoseinpourKasgary, A.; Afrashteh, S., Cadmium cation uptake through amine and acid post-functionalized Santa Barbara Amorphous materials; comprehensive adsorption studies. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 2021, 40 (3), e13548.
- [50]. Kamaruzaman, M. F.; Taufiq-Yap, Y. H.; Derawi, D., Green diesel production from palm fatty acid distillate over SBA-15-supported nickel, cobalt, and nickel/cobalt catalysts. *Biomass and Bioenergy* 2020, 134, 105476.
- [51]. C. M. Donald. ; A. M. Peter ; A. Rock. ; C. Jung. "Chimie générale". 2000, Boeck Université, p 1048.
- [52]. G. P. Poland, *Molecules* 2008, 13, 379-390.
- [53]. K. Peter. ; C. V, Neil ; E. Schore, "Traité de chimie organique", 2004, Boeck Université p 923.
- [54]. H. Cohen. "The amphetamine manifesto", Olympia Press, 1972, p 1
- [55]. H. Guénardn, "Physiologie humaine", 2001, Editions Pradel, p 555.
- [56]. Harold hart, Leslie E .Craine, Daniel j .hart, Christopher M .Hadad, chimie organique1, adaptation de l'américain par Stéphane Girouard et Danielle la pierre et la collaboration de Alain la chapelle, CaloudionMarrano et Daniel Despres, 434- 435-436, 12e édition.

- [57]. Paul Arnoud, Cours QCM et application, 17 édition, Paris, 1987,1996, 1997, 2004, Page 126- 162-423-426.
- [58]. M. A. Fox.; J. K. Whitesell."Organic chemistry ", 2004.Jones & Bartlett Learning, p 89.
- [59]. A. W. Johnson, "Invitation to organic chemistry", 1999, Jones & Bartlett Learning, p 413.
- [60]. A. R. Katritzky, "Advances in Heterocyclic Chemistry", Volume 90.2006, Academic Press, p 287.
- [61]. R. S. Macomber, "Organic chemistry", Volume 2, 1996, University Science Books. P240.
- [62]. K.W. Raymond, "General Organic and Biological ChemistryJohn Wiley and Sons, 2009, p 272.
- [63]. ZoubidaBensalal, synthèse de collecteurs cationiques de type 1, 3,5 tri (substitues)- 1, 2 ,3-triazacyclohexanes et étude de leur quartz,Mémoire de magister Oum El Bouaghi.
- [64]. H. S. Stoker, "General, organic, and biological chemistry"; Cengage Learning, 2007, p 475.
- [65]. D. Tritsch. ; D. C. Marchais. ; A. Feltz. "Physiologie du neurone", Editions Doin, 1999, p 589.
- [66]. M. Reynaud, "Addictions et psychiatrie". Elsevier Masson, 2005 p 53. 50
- [67]. B. Charpentier. ; F. H. Lorleache. ; A. Harlay. ; L. Ridoux. "Guide du préparateur en pharmacie", Elsevier Masson, 2008 ; p 143.
- [68]. G. Lefebvre, "Chimie des hydrocarbures” , Editions TECHNIP 1978 ; p 252.
- [69] Hervé Galons, "Chimie organique", 2007, Elsevier Masson, p 159.
- [70]. N. Rabasso. "Chimie organique: généralités, études des grandes fonctions et méthodes". De boeckuniversité, 2006 p 276.
- [71]. G.G. Briggs, R. K. Freeman, j. Sumner. "Drugs in pregnancy and lactation: a reference guide to fetal and neonatal risk", Lippincott Williams & Wilkins, 2008, p 1343.
- [72]. M. Ben Amar. ; L. Léonard. "Les psychotropes : pharmacologie et toxicomanie", Les Presses de l'Université de Montréal PUM, 2002, p 505.
- [73]. C.K. "Cain, Annual Reports in Medicinal Chemistry", Academie Press, Vol. 2, 1967, p 53.
- [74]. B. A. Hathaway, "Organic Chemistry the Easy Way", Barron's Educational Series, 2006.
- [75]. Bruce A. Hathaway, "Organic Chemistry the Easy Way".2005 Barron's Educational Series, p 204-205.
- [76]. F. A. Bettelheim.; W. H. Brown.; M. K. Campbell.; S. O. Farrell, Introduction to Organic and Biochemistry, Cengage Learning, 2009, p 177.
- [77]. A. K. Srivastava, "Organic Chemistry Made Simple", New Age International, 2002, p 29.
- [78]. B. Mehta.; M. Mehta."Organic Chemistry", PHI Learning Pvt. Ltd; 2005, p 791.
- [79]. P. M. Dewick. "Essentials of organic chemistry, for students of pharmacy, medicinal", John Wiley and Sons, 2006, p 34.

- [80]. J. C. Kotz.; P. Treichel., J. R. Townsend, "Chemistry and chemical reactivity", Vol. 2, Cengage Learning, 2009, p 477.
- [81]. A. Collet. ; J. Crassous. ; J.P. Dutasta. ; L. Guy, "Molécules chirales : stéréochimie et propriétés", EDP Sciences, 2006, p 56.
- [82]. Kapteina, Simon ; Slowik, Krzysztof ; Verevkin, sergey P et Heintz, Andreas, Vapor Pressures and vaporization Enthalpies of a Series of Ethanolamines, J. Chem. Eng. Data, 2005, 50, 2, 398-402, DOI 10. 1021/je049761y (<https://dx.doi.org/10.1021%2Fje049761y>).
- [83]. TOTAL FINAELF. Oil and gas processing plant design and operation training course, "GAS SWEETENING PROCESSES", 2002
- [84]. Metra, S., A technical report on gas sweetening system. Indian Chemical Engineer, 2015.
- [85]. Stanly Santos, «CO₂ Capture in the steel industry:Review of the Current State of Art» [archive], 28 avril 2014.
- [86].FONTANA F. Mémoire Mat. Is. Soc. Ital. Sc. 1, 679, (1777).
- [87]. SCHEELE, C. W. : 'Chemical Observations on Air and Fire', 182 (1780).
- [88].DE SAUSSURE N. T. Gilbert's Ann. 47, 113, (1814).
- [89]. Pr. Chems Eddine CHITOUR. Physico-chimie des surfaces. Tome 2, 216 (2004).
- [90]. KAYSER H. Wied, Ann 14, 451 (1881).
- [91]. DESTRIAU M. ; DORTHE G; BEN AIM R. Cinétique et Dynamique Chimique, P.94, Ed Technip, (1981).
- [92]. LYE R.G. Physical Review. 99, 1647, (1955).
- [93]. De BOER J.H. Advances in catalysis, 9, 472, (1957).
- [94]. Alejandro ORSIKOWSKY SANCHEZ, DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR en Ecole doctorale : Sciences Exactes et leurs applications (ED211), propriétés d'adsorption de différents substrats microporeux appliqués à la séparation de gaz : caractérisation, modélisation et méthodologie de sélection.
- [95]. Belmabkhout, Y., Guillerm, V., Eddaoudi, M., 2016. Low concentration CO₂ capture using physical adsorbents: Are metal–organic frameworks becoming the new benchmark materials? Chem. Eng. J. 296, 386–397. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.124>
- [96]. V.Iglezakis, S.Paulopoulos. Adsorption ion exchange and catalysis. 2006.
- [97]. Alaerts. L, Maes. M, Gieleler. L, Jacobs. P. A. Selective Adsorption and Separation of ortho-substituted Alkylaromatics with the microporous Aluminum Terephthalate, MIL-53. S.I.: The American Chemical Society, 2008. 130, 14170-14178.
- [98]. T.A. Kurniawant, G.Y.S.C., W.-H.LO, S. Babel. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals.Science of the Total Environment, 2006. 366 409-426.
- [99]. J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, et al., « Recommendations for the characterization of porous solids », Pure and Applied Chemistry, volume 66, numéro 8, 1994, p. 1739-1758.
- [100]. S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller "Adsorption of gases in multimolecular layers", Journal of the American Chemical Society, vol 60(2), pages 309-319 (1938).
- [101]. Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), « Compendium of Chemical Terminology (Gold Book) : Absorption » (<https://goldbook.iupac.org/terms/view/A00036>) [archive], sur goldbook.iupac.org (consulté le 6 juin 2022).

- [102]. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing et coll, "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications", Academic Press 2nd edition, 2014.
- [103]. P. Le Cloarec, « Adsorption en traitement de l'air », Techniques de l'ingénieur, G1770 V1, 2003.
- [104]. Do, D.D., 1998. Adsorption analysis: equilibria and kinetics, Series on chemical engineering. Imperial College Press, London.
- [105]. C. Boissière, M.A.U. Martines, P.J. Kooyman, T.R. de Kruijf, A. Larbot, E. Prouzet, Chem. Mater. 15 (2003)
- [107]. J.F.LEPAGE, catalyse de contact –conception, préparation et mise en oeuvre des catalyseurs industriels, Edition technique, 1978.
- [108]. V. J. Inglezakis and S. G. Pouloupoulos, Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications, 1st ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2006.
- [109]. M. Et Crowell A. D. "Adsorption physique des gaz" Ed. Presses Universitaires de France (1967).
- [110]. A.KHARFALLAH, les caractéristiques cinétiques, thermodynamique et d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène sur le sable de mer, mémoire de master, université LARBI BEN M'HIDI-OUUM EL BOUAGHI, 2003.
- [111]. LIANG-MING SUN et FRANCIS MEUNIER, technique de l'ingénieur, traité Génie des procédés, adsorption aspects théoriques, centre FRANÇIAS, P J2730-3.
- [112]. S. E. CHITOUR, chimie de surfaces, introduction à la catalyse, Edition OPU Alger (1981).
- [113]. FIANI. Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif.modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur. INPG-EMSE, SAINT-ETIENNE, France (2000).
- [114]. MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organique molécules from aqueous solution on carbone matériaux, carbone, 42, 83, 94. 2004.
- [115]. INDUSTRIAL ALUMINA CHEMICALS. ACS MONOGRAPH 184. 1986.
- [116]. BARRER. ZEOLITES and CLAY MINERALS adsorbent and moléculaire SIEVES.
- [117]. Sullivan P.D., Rood M. J., Hay K. J., Qi S., Adsorption and electro-thermal desorption of Hazardous organic vapors, 2001, /OE, 217A223
- [118]. F. Rodriguez-Reinoso, Carbon, 1998, 36, 159.
- [119]. J.A. Menéndez-Díaz, I. Martín-Gullón, Interface Science and Technology, vol. 7, Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation Edited by Teresa J. Bandosz The City College of New York, USA, p. 572.
- [120]. Nicolas KANIA. Docteur en chimie organique et macromoléculaire, THESE Présentée à l'université d'Artois faculté des sciences Jean Perrin. Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau. 22 avril 2010.
- [121]. M. CHEMRAK Mohammed Amin. These pour l'obtention du diplôme de doctorat en sciences, Génie des Procédés. Elimination du mercure en phase aqueuse et en phase gazeuse par un nouvel adsorbant active. Mostaganem, 16/12/2018 à 10h00.
- [122]. Sullivan P. D., Rood M. J., Grevillot G., Wander J., Hay K. J., Activated Carbon Fiber Cloth Electrothermal Swing Adsorption System, 2004, 2, 4865-4877.
- [123]. S. CHITOUR, chimie physique des phénomènes de surface, OPU, Alger, 1976.
- [124]. I. LANGMUIR, (1918) « The constitution and fundamental properties of solids and liquids » *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361.
- [125]. Bouziane, N.,. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. 2007.

- [126]. E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 373-380.
- [127]. P.J. Branton, P.G. Hall, K.S.W. Sing, H. Reichert, F. Schuth, K.K. Unger, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90 (1994) 2965-2967.
- [128]. M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, Chem. Mater. 12 (2000) 1961-1968.
- [129]. N. BOUGDAH, «Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur le Bentonite,» 2007.
- [130]. Naima, CHAHEB. L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt. Biskra : s.n., 2016.
- [131]. C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids" journal of the Chemical Society, pages 3973-3993 (1960).
- [132]. J. Avom, J. Ketcha Mbadcam , M.R.L. Matip, **P. Germain, Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I B.P. 812 Yaoundé, Cameroun. Laboratoire d'Analyse Environnementale des Procédés et des Systèmes Industriels, Institut National des Sciences Appliquées, 20, avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne, France.
- [133]. Mohd. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hachim, A. Ahmad, Journal of Hazardous Materials 177 (2010) 70-80.
- [134]. Xavier DUVAL, « ADSORPTION », Encyclopædia Universalis [en ligne], consulté le 21 février 2016. URL :(<https://www.universalis.fr/encyclopedie/adsorption>) [archive].
- [135] PIERRE WHUITIER. Raffinage et génie chimique. Edition de l'institut français du pétrole. ISBN 2-7108-0198-1.
- [136]PIERRE LEPRINCE. Le raffinage du pétrole 3 PROCEDES DE TRANSFORMATION, Institut français du pétrole, Edition technip Paris1998. ISBN 2- 7108-0730-0.
- [137]. P. Griffiths et J. A. de Hasseth, Fourier Trans form Infrared Spectrometry, Wiley-Blackwell, 2007, 2e éd. (ISBN978-0-471-19404-0 et 0-471-19404-2, lire en ligne [archive]).
- [138] BOUABIB M. DEBA A. CO2 capture by porous materials functionalized with amine sources. MEMOIRE MASTER. 2022.