

République Algérienne Démocratique Et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique
Université 20 août 1955 - SKIKDA



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Mémoire de Fin d'Etudes
En vue de l'obtention d'un diplôme de

Master

Filière : Chimie - Spécialité : Chimie des matériaux

Présenté par :

Saadallah kawthar

Karrout roukaia

Synthèse et caractérisation des matériaux poreux(MOFs). Application à l'élimination des polluant

Soutenu le : 02/07/2023

Présidente	Dr. Ouilia	M.C.A	Université 20 août 55-skikda
Examineur	Dr. Benaouida	M.C.B	Université 20 août 55-skikda
Rapporteur	Dr Bouhali	M.C.B	Université 20 août 55-skikda

Année Universitaire : 2022 / 2023

Remerciements

Remerciements Avant toute chose, nous remercions le bon Dieu tout puissant pour nous avoir donné la force et la patience et de nous avoir gardé en bonne santé pour accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie à l'université 20 aout 1955 Skikda

Sous la direction de : Dr Hosna Bouhali la promotrice à qui nous adressons

aujourd'hui nous sincères remerciements pour son encadrement, sa disponibilité, son expérience, son encouragement, sa générosité, sa confiance en notre capacités, ses précieux conseils tout au long de ce travail, toutes ses corrections pour ce manuscrit et surtout pour sa patience et ses aides matérielles pour la réalisation d'une très bonne expérience et la contribution effective à l'élaboration de ce thème. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude, de notre profond respect et de notre reconnaissance infinie.

Nous remercions vivement les membres du jury qui nous ont fait le grand honneur pour la lecture de ce mémoire et aussi d'avoir accepté de juger notre

travail.

Un grand merci à tout le personnel du laboratoire de chimie qui nous a accueilli chaleureusement et intégré pendant toute la durée de cette expérience surtout les ingénieurs pour l'ambiance du travail, leur aide précieuse et leur disponibilité.

Nous tenons aussi à remercier tous les enseignants du chimie à leur tête le chef département, qui nous ont fait bénéficier d'une formation de très haut niveau.

Enfin, nous rendons hommage et nous exprimons nos reconnaissances à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Merci à tous.

Dédicace

*Rien n'est plus beau à offrir que le fruit d'un labeur
qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et
qu'on remercie en exprimant la gratitude et la
reconnaissance durant toute notre existence.*

*J'ai le grand plaisir de dédier le fruit de mes efforts
à :*

*A mon exemple éternel, mon soutien moral et source
de force et de sagesse Mon cher père (abde elhamid)*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts,
ma vie et mon bonheur Ma chère mère (soraya)*

Mes sœurs Oum keltoum et bouchra, anfel

Mes frères abde elrahmane, abde elkafi,

A mon fiancé Samir

Mon binôme roukaia

A toute ma famille et proche.

*Mes amies Amel (trene), Amel (saker) et
chourouk Isrra; et à tout la promotion de chimie des
matériaux.*

A tous ceux qui me sont chers.

Kawthar



Dédicace

*Je tiens à remercier Dieu de m'avoir donné la force de
réaliser ce modeste travail*

Je dédie ce travail :

*A mes très chers parents pour leurs soutiens, leurs
encouragements et leurs sacrifices.*

A mon fiancé

A mes chers frères et A mes chères sœurs.

A tous mes amies.

A toute ma famille.

A tous mes camarades de la promotion 2022-2023.

A tous ceux qui aime roukaia.

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Les abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale... 01

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1. Introduction	03
I.2. La pollution de l'eau	03
I.2.1. les Sources de la pollution.....	03
I.2.2. Les types de polluants	05
I.3. Pollution de l'eau par les colorants	05
I.3.1. Définition d'un colorant.....	06
I.3.2. Classification des colorants.....	06
I.4. Procédés d'élimination des colorants.....	10
I.5. Généralité sur L'adsorption.....	11
I.6. Types d'adsorption.....	12
I.6.1. L'adsorption physique	12
I.6.2. L'adsorption chimique.....	12
I.7. Principaux facteurs influençant le phénomène de l'adsorption	13
I.7.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	13
I.7.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat	14
I.7.3. Facteurs liés à la physico-chimie de la solution.....	14
I.7.4. Autres facteurs	14
I.8. L'adsorption en mode statique	15
I.9. Isothermes d'adsorption.....	16
I.10. Les principaux adsorbants.....	17
I.11. Metal-organic Framework (MOFs).....	18
I.11.1. Définition	18
I.11.2. historique.....	19
I.11.3. Type des MOFs	21

I.11.4. Propriétés.....	24
I.11.5. Synthèse des MOFs.....	28
I.11.6. paramètres effectuant la synthèse des MOFs.....	33
I.11.7. Stabilité des matériaux MOFs.....	38
I.12. Conclusion.....	40
Référence bibliographique	41

Chapitre II : Techniques expérimentales et caractérisation

II.1. Introduction.....	47
II.2. Produits utilisés.....	47
II.3. Synthèse des MOFs	48
II.3.1. Synthèse de Fe-MOFs.....	48
II.3.2. Synthèse de Ni-MOFs.....	49
II.3.3. Synthèse de Cr-MOFs.....	50
A. Synthèse de MIL-53 (Cr).....	50
B. Synthèse de MIL-101 (Cr).....	51
II.4. Méthodologie d'analyse du colorant étudié (L'adsorbat).....	52
II.4.1. Généralités sur le bleu de méthylène (BM)	52
II.4.2. Préparation des solutions du bleu de méthylène (BM).....	53
II.4.3. Méthode d'analyse du bleu de méthylène (BM)	53
II.5. Les techniques de caractérisation	54
II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	54
II.5.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	56
II.6. Conclusion	57
Référence bibliographique	58

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1. Introduction	60
III.2. Caractérisations des MOFs.....	60
III.2.1. Les MOFs à base de fer Fe-MOFs	60
A. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	60
B. Diffraction des rayons X (DRX)	61
III.2.2. Les MOFs à base de nickel Ni-MOFs.....	61
A. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	61
B. Diffraction des rayons X (DRX)	62

III.2.3. Les MOFs à base de Chrome Cr-MOFs	63
III.2.3.1. Caractérisation de MIL-53 (Cr)	63
III.2.3.2. caractérisation de MIL-101 (Cr)	66
III.3. Analyse spectrophotométrique du bleu de méthylène (BM)	68
III.3.1. Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale	68
III.3.2. Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène (BM)	69
III.4. Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption	70
III.5. Essais d'adsorption	71
III.5.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	71
III.6. Paramètres affectant l'adsorption du (BM) sur le Mill-53	72
III.6.1. Effet de la masse de l'adsorbant	72
III.6.2. Effet du pH initial de la solution du BM	74
III.7. Conclusion	75
Référence bibliographique	76
Conclusion générale	77

Les Abréviations

Les Abréviations

BM : Bleu de Méthylène.

DMA : Diméthylacétamide.

DMF : Diméthylformamide.

DRX : Diffraction des rayons X

DMSO : diméthylsulfoxyde.

H₂BDC: l'acide téréphtalique

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.

IR-TF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

KUST-1: Hong Kong University of Science and Technology n°1.

MIL: Material of Institut Lavoisier.

MOFs: Metal -Organic Framework.

MOF-5: Metal organic framework n°5.

PCP : polymères de coordination poreux.

ZIF-8 : ZeoliticImidazolate Framework n° 8.

Liste Des Tableaux

Liste Des Tableaux

Numéros	Titres	pages
I.1	La classification chimique	07
I.2	Classification tinctoriale	08
I.3	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	13
I.4	Effet du pH sur les MOF	37
II.1	Quelques propriétés des produits utilisés.	47
III.1	Les fréquences des groupements caractéristiques de MIL-53	64
III.2	Les fréquences des groupements caractéristiques de MIL-101(Cr).	66
III.3	Variation de la concentration de la solution du BM en fonction du temps	71
III.4	Variation du rendement d'élimination du (BM) en fonction de la masse.	73
III.5	Variation du rendement d'élimination du (BM) en fonction du pH.	74

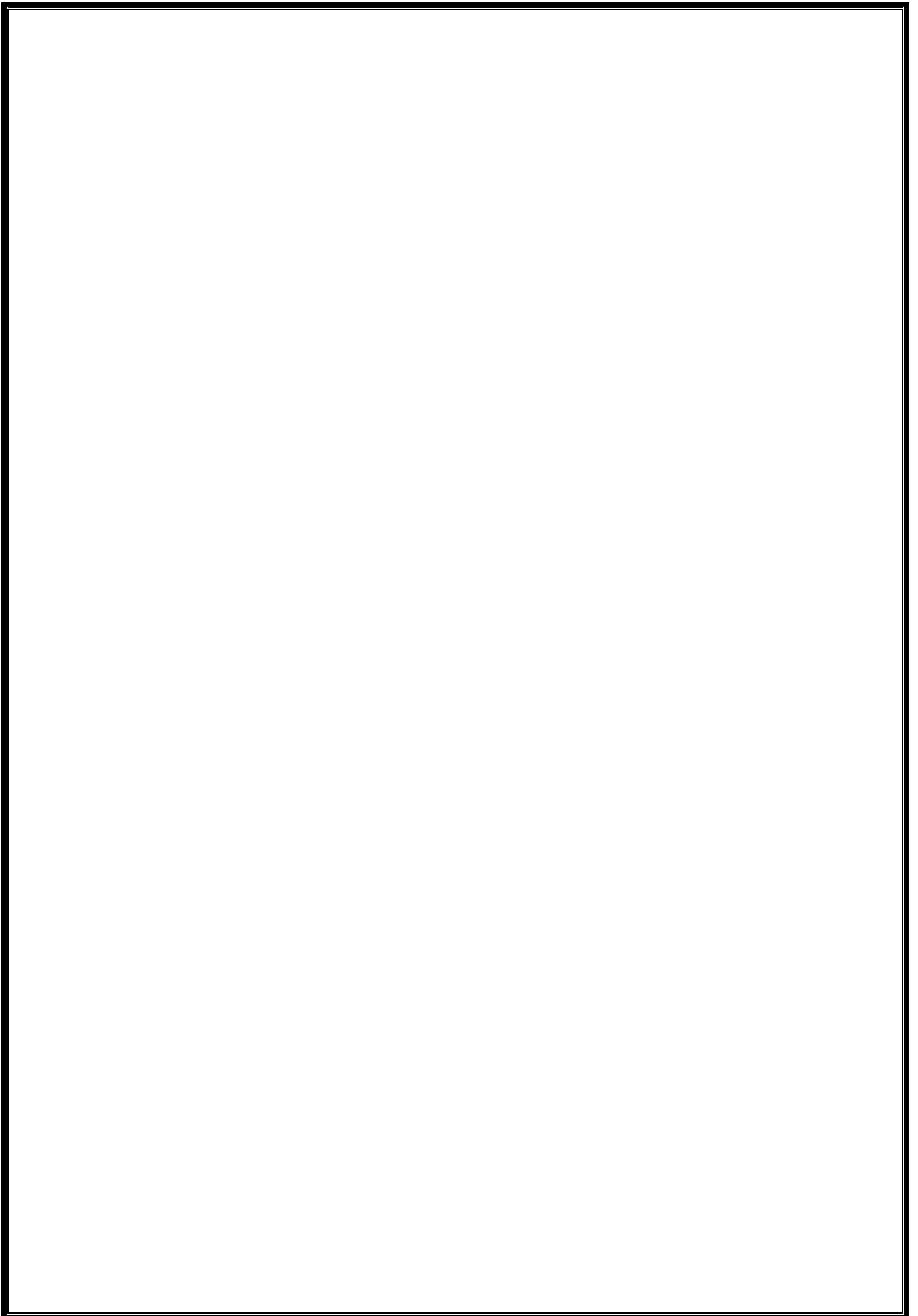
Liste Des Figures

Liste Des Figures

Numéros	Titres	pages
I.1	Les principales sources naturelles et anthropiques des polluants de l'eau	04
I.2	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	11
I.3	Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer et al	17
I.4	Représentation graphique de la construction de quelques MOFs représentatifs de la synthèse par auto assemblage (MOF-5, HKUST-1, PCN-222)	19
I.5	Exemples des MOFs.	19
I.6	Schéma général de polymères de coordination composés d'atomes métalliques simples et des ligands organiques avec différentes dimensions structurelles	20
I.7	Publications sur les MOFs.	21
I.8	Structure de MOF-5	22
I.9	Structure HKUST-1	22
I.10	Structure de ZIF-8	23
I.11	Représentation schématique de UiO-66, UiO-67 et UiO-68	23
I.12	Structure type d'un nanoréseau métallo-organique : ligands organiques (bleus) reliant entre eux les ions métalliques ou clusters (rouges)	24
I.13	Vues par microscopie électronique de la surface poreuse de trois systèmes avec des tailles de pores différentes : un matériau	25

	microporeux (a), un matériau mésoporeux (b) et un matériau macroporeux (c).	
I.14	Différentes manifestations de la flexibilité des MOFs : rotation interne des ligands, dilatation thermique négative, gonflement de la maille, ouverture des pores et respiration	27
I.15	(a) Représentation schématique longitudinale d'un ensemble autoclave revêtu de ParrTeflon de type 4749, et (b) une photographie du récipient en Téflon avec un récipient en acier inoxydable (Parr Instrument Co.)	28
I.16	Photographie d'une seule cuve à réaction doublée de téflon (EasyPrep Plus) et du synthétiseur à micro-ondes Mars 6 équipé de plusieurs navires (Copyright CEM Corporation)	29
I.17	Représentation schématique de la synthèse du reflux	30
I.18	Synthèse sono-chimique des MOF	31
I.19	Configuration électrochimique synthétique pour la synthèse du MOF	31
I.20	Configuration mécano-chimique pour la synthèse du MOF.	32
I.21	Configuration iono-thermique pour la synthèse des MOFs	32
I.22	Configuration microfluidique pour la synthèse MOF	33
I.23	Carte de stabilité de plusieurs MOFs. Les énergies d'activation de déplacement des ligands par une molécule d'eau sont indiquées en violet (en kcal/mol).	34
I.24	Solvants utilisés dans la synthèse des MOF	35
I.25	Effet des systèmes de solvants sur la morphologie du MOF	36
II.1	Les étapes de préparation de Fe-MOFs	48
II.2	Les étapes de préparation de Ni-MOFs	49
II.3	Les étapes de préparation de MIL-53(Cr)	50
II.4	Les étapes de préparation de MIL-101(Cr)	51

II.5	Structure moléculaire du bleu de méthylène.	52
II.6	un spectrophotomètre	54
II.7	Principe de diffraction des rayons X (DRX).	55
II.8	Schéma de principe de diffractomètre	56
II.9	Appareil de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	57
III.1	Spectre IRTF du Fe-MOFs	60
III.2	Spectre DRX du Fe-MOFs	61
III.3	Spectre IRTFMOF-Ni	62
III.4	Spectre DRXMOF-Ni	63
III.5	Spectre IR de MIL-53synthétiséhydrothermale	63
III.6	Spectre DRX deMIL-53(Cr) de la littérature	65
III.7	Spectre DRX deMIL-53(Cr)	65
III.8	SpectreIRdeMIL-101(Cr).	66
III.9	Spectre DRX deMIL-101delalittérature	67
III.10	Spectre DRX de MIL-101synthétisé.	68
III.11	Le spectre d'absorption UV-visible de bleu de méthylène	69
III.12	Courbe d'étalonnage du BM.	70
III.13	Dispositif expérimental utilisé	70
III.14	L'effet du temps de contact sur l'adsorption du BM sur le Mill-53	72
III.15	Variation du pourcentage d'élimination du (BM) en fonction de la masse du MIL-53.	73
III.16	Effet du PH sur l'adsorption du (BM) sur MIL-53	74



Introduction

Générale

De nos jours, les colorants représentent un groupe relativement large de composés organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne, ils sont couramment utilisés dans de nombreuses activités industrielles tels que les teintures du cuir, du papier, du textile, du bois, de la soie, des plastiques, ainsi que dans les industries cosmétiques, alimentaires et pharmaceutiques.

Ces colorants organiques posent un problème environnemental double, d'un point de vue esthétique et sur le plan de leur toxicité potentielle. La nature xénobiotique des colorants les rend persistants dans l'environnement et réfractaires aux dégradations dans le milieu naturel où ils peuvent séjourner pendant des années. Aujourd'hui, les réglementations environnementales sur les rejets industriels se font plus strictes et plus spécifiques et contraignent les industriels à traiter leurs rejets avant déversement dans le milieu naturel.

Plusieurs techniques d'élimination des colorants organiques des eaux sont utilisées et incluent des méthodes biologiques, chimiques et physiques. Ces méthodes englobent entre autres les procédés de coagulation-floculation, l'osmose inverse, l'échange d'ions, les procédés d'oxydation classique, les procédés d'oxydation avancée et l'adsorption. La plupart de ces méthodes sont coûteuses, exigent beaucoup d'énergie. Parmi les procédés de traitement des eaux polluées par les colorants organiques, l'adsorption s'avère être le plus efficace.

L'adsorption est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et éliminer les polluants organiques. Malheureusement, la plupart des systèmes d'adsorption utilisent le charbon actif malgré son coût de production. Dans notre étude nous utiliserons un nouveau matériau adsorbant (MOFs).

Les MOFs (Metal-Organic Frameworks) ou polymères de coordination poreux sont une classe de nouveaux matériaux construits à partir de cluster métallique et de ligand organique lié par une liaison de coordination forte. Leur grande surface spécifique, le volume élevé des micropores et la taille des pores ajustables les rendent des candidats prometteurs dans le domaine de l'adsorption.

L'objectif de cette étude est de tester un nouveau matériau adsorbant synthétisé à base de Fe, Ni et Cr, afin d'éliminer un polluant organique le bleu de méthylène. Pour atteindre cet objectif nous avons structuré notre travail en deux parties, elles-mêmes divisées en plusieurs chapitres.

Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les MOFs, le phénomène d'adsorption et les colorants.

Le second chapitre présente la partie expérimentale de synthèse et caractérisation. Nous décrirons le matériel les produits utilisés, la synthèse et l'ensemble des techniques de caractérisation utilisée dans ce travail.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus accompagnés d'une discussion.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les différentes étapes en présentant les différents résultats de ce travail.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1. Introduction

La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle ou agricole constitue une source de dégradation de l'environnement [1].

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et décolorer des effluents pollués tel que l'adsorption, elle est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation [2].

Parmi les adsorbants utilisés pour l'élimination des polluants on trouve Les polymères de coordination poreux, ou Métal Organic Frameworks (MOFs) sont une nouvelle classe de solides développés principalement depuis une vingtaine d'années [3].

I.2. La pollution de l'eau

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie, à travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes

La pollution aquatique est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner aussi bien les eaux superficielles que souterraines [4].

I.2.1. les Sources de la pollution

Il existe des sources naturelles de contamination des eaux, tels que les ressorts des poisons, les suintements de pétrole, l'érosion et la sédimentation (figure I.1) ; mais la plupart des discussions sur la pollution de l'eau se rapportent aux changements d'origine humaine qui affectent la qualité de l'eau ou son utilisation. [5].

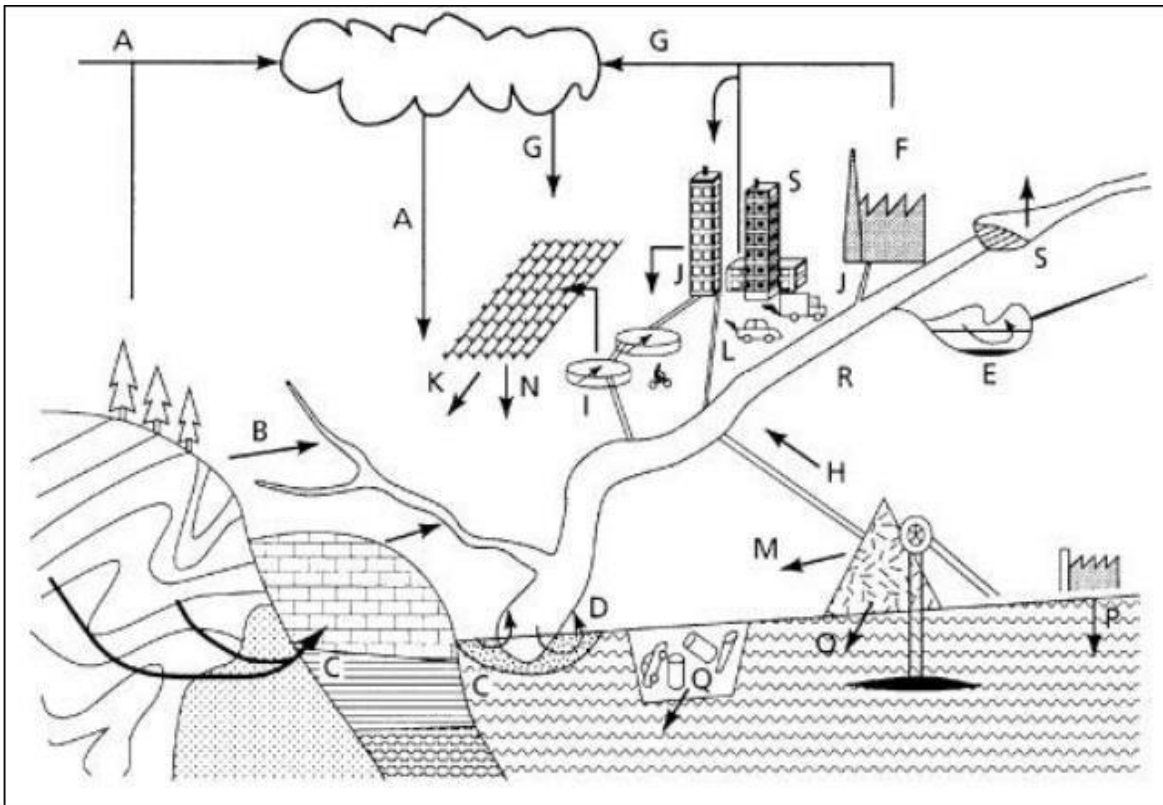


Figure I.1 : Les principales sources naturelles et anthropiques des polluants de l'eau [4]

Les sources et les voies naturelles :

A. les retombées océaniques et les sels ; **B.** le lessivage des sols et l'érosion ; **C.** la dissolution minérale par les eaux souterraines; **D.** les processus biogéochimiques dans les écotones; **E.** les processus au sein des masses d'eaux; **F.** l'évaporation.

Les sources anthropiques et leurs voies :

G. la pollution atmosphérique; **H.** la libération directe des eaux des mines, **I.** la sortie des eaux usées urbaines; **J.** le rejet des déchets industriels dans les eaux; **K.** les eaux de ruissellement provenant des terres agricoles; **L.** les eaux de ruissellement provenant des zones urbaines; **M.** Les eaux de ruissellement provenant des résidus des mines; **N.** le lessivage des sols contaminés aux eaux souterraines; **O.** la lixiviation de résidus de mines des eaux souterraines, des décharges de polluants **P.** Les fuites; **Q.** les libérations des déchets vers les eaux souterraines. **R.** les canalisations; **S.** Les barrages

I.2.2. Les types de polluants**a. Polluants organiques**

Les rejets pharmaceutiques, colorants, détergents, désinfectants sont des molécules synthétiques produites industriellement de façon quotidienne et posent un sérieux problème, à cause de leur résistance au traitement biologique. Ces polluants vont se retrouver dans les cours d'eau, car l'absence des infrastructures de traitement des eaux, fait que la plupart des industries algérienne déversent leurs effluents directement dans les cours d'eau, en les exposants ainsi à la nature et l'homme. Les pesticides, les hydrocarbures et les produits pharmaceutiques sont eux aussi considérés comme des polluants organiques, ces composants sont des molécules stables dangereuses pour l'homme [6].

b. Polluants inorganiques

Les métaux lourds sont considérés comme étant les principaux polluants inorganiques ils peuvent être présents dans l'eau sous forme ionique, et l'origine de leur présence vient du phénomène d'érosion qui les met en solution lors de la circulation de l'eau. Leur présence dans l'eau peut aussi être provoquée par les activités industrielles de l'homme telles que les industries électroniques ou par les activités métallurgiques, car celles-ci se trouvent généralement près des fleuves ou de la mer du fait de l'accessibilité de l'eau qui va servir au refroidissement des équipements, ou bien pour le lavage faisant de l'eau l'exutoire pour le rejet des différents effluents fortement pollués [7].

I.3. Pollution de l'eau par les colorants

Ce n'est qu'en 1856, que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique) et l'industrie des colorants synthétiques était née [8].

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans les effluents aqueux. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/an, dont 140 000 tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application. L'industrie textile représente 70% de l'utilisation des colorants.

I.3.1. Définition d'un colorant

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel elle est appliquée dans certaines conditions. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant un colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation [9].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 700 nm). Cette absorbance est déterminée grâce à un spectrophotomètre qui donne l'absorbance du colorant en fonction d'une longueur d'onde. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorant sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration est principalement due à la présence de groupements organiques insaturés appelés chromophores [10].

I.3.2. Classification des colorants

Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, alors que l'on compte des milliers de colorants synthétiques. Ces derniers peuvent être classés en fonction de leur mode d'application sur les substrats ou de leur structure chimique. La seconde classification est fondée sur la nature du chromophore.

I.3.2.1. Classification chimique

Classement est fait selon la nature du groupe chromophore (Tableau I.1)

I.3.2.2. Classification tinctoriale

Classement par domaines d'applications, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation, définies par les auxochromes (Tableau I.2)

Tableau I.1 : La classification chimique.

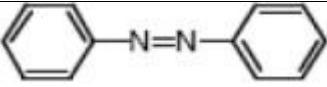
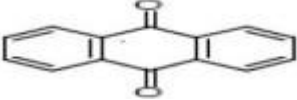
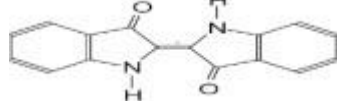
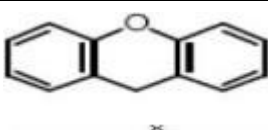
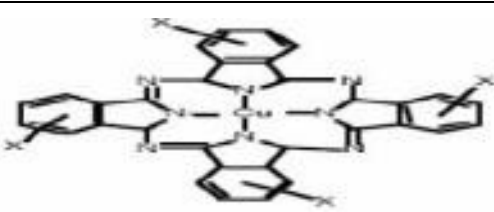
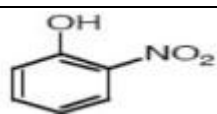
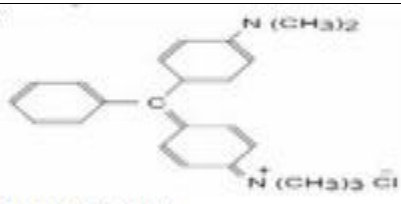
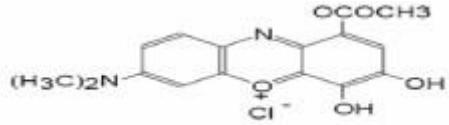

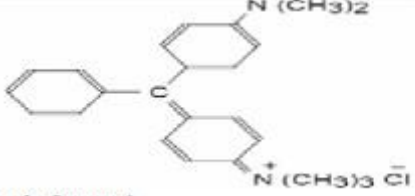
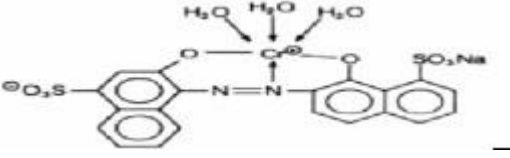
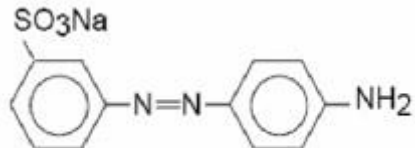
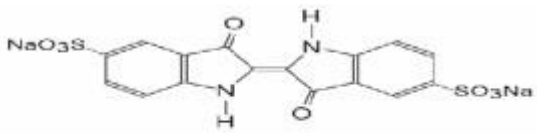
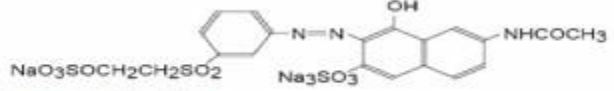
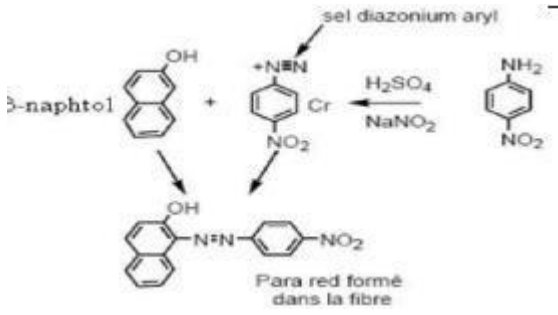
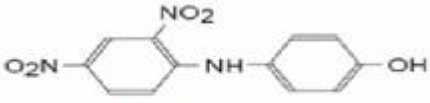

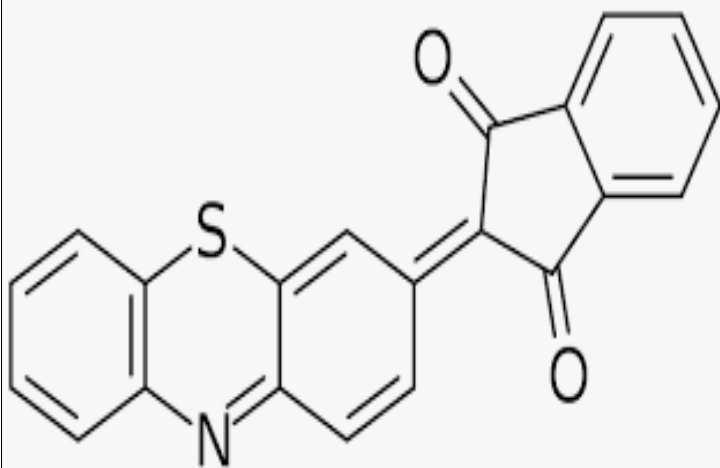
Colorants	Structures
<p>Les colorants azoïques sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).[11],[12]</p>	
<p>Les colorants anthraquinoniques Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [10].</p>	
<p>Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise[13],[14].</p>	
<p>Les colorants xanthène sont dotés d'une intense fluorescence Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines [15],[16].</p>	
<p>Les phtalocyanines structure complexe basée sur l'atome central de cuivre sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [10].</p>	
<p>Les colorants nitrés et nitrosés leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [10].</p>	
<p>Les colorants triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [10]</p>	 <p>Basic Green 4</p>

Tableau I.2 : Classification tinctoriale

<p>Colorants à mordant Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome, utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées[20].</p>	 <p>Mordant Violet 54</p>
<p>Colorants acides ou anioniques ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide, laine, soie) en bain acide. plupart de ces colorants sont azoïques, anthraquinoniques ou triphénylméthanés[17],[18].</p>	 <p>Acide Orange 7</p>
<p>Colorants basiques ou cationiques sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanés, anthraquinoniques ou azoïques[18,19].</p>	 <p>Basic Green 4</p>
<p>Colorants métallifères ils sont des complexes forts contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co)associé à une molécule ou à deux molécules de colorant.ils sont généralement des colorants azoïques ou phtalocyanines.</p>	
<p>Colorants directs colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates), et essentiellement des colorants azoïques ou des phtalocyanines. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé[20].</p>	 <p>Orange Directe 61</p>
<p>Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant les caractéristiques communes d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres[20].</p>	 <p>Acid Blue 74</p>

<p>Colorants au soufre Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures[20].</p>	
<p>Colorants réactifs contiennent un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres. sont généralement des colorants azoïques ou métallifères ou anthraquinoniques et phtalocyanines [20].</p>	 <p>Orange réactif 7</p>
<p>Colorants azoïques insolubles Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve [20].</p>	 <p>Para red formé dans la fibre</p>
<p>Colorant dispersés sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, sont généralement azoïques ou nitrosés anthraquinoniques ou métallifères [20].</p>	 <p>Disperse Yellow 1</p>
<p>Pigments insolubles dans l'eau, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. utilisés en impression textile, mais également en teinture La plupart des pigments sont des colorants azoïques ou dérivés de phtalocyanine [20].</p>	

Colorant thiazine sont analogues aux colorants oxazines sauf que l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en para par rapport au soufre, ils sont stables à la lumière. Ils sont utilisés dans le domaine du textile, médecine, pharmacie et biologie, et employés comme antihistaminiques, tranquillisants et comme des insecticides, des photo-sensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens. Le colorant thiazine le plus important est le bleu de méthylène [20].



I.4. Procédés d'élimination des colorants

De nombreuses techniques de dépollution des effluents chargés en colorants sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques on peut citer quelques procédés [21].

a. Physiques et physico-chimiques

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) ;
- Adsorption ;
- Osmose inverse, filtration.

b. Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂) ;
- Réduction (Na₂S₂O₄) ;
- Méthode complexométrique ;
- Résine échangeuse d'ions.

c. Biologique

- Traitement aérobie ;
- Traitement anaérobie.

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Dans la suite de ce chapitre nous allons

donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

I.5. Généralité sur L'adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. On appelle généralement «adsorbat» la molécule qui s'adsorbe, et «adsorbant» le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [22]. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique [23].

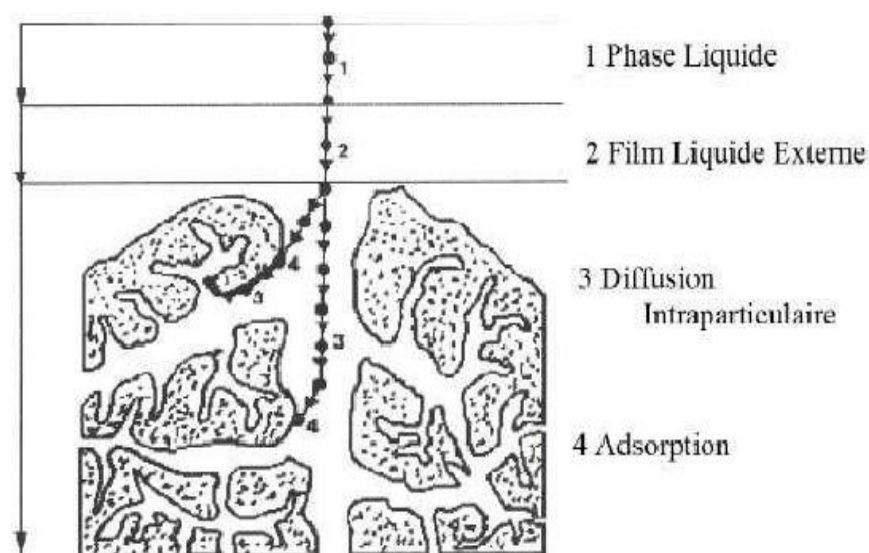


Figure I.2 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [24].

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. (La figure I.2) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [25].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- ✓ Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- ✓ Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains),
- ✓ Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs),
- ✓ Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

I.6. Types d'adsorption

I.6.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant, composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites Vander-Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques [26]. Elle est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion réversible, c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. Les sites d'adsorption ne sont pas spécifiques, les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches), et les énergies mises en jeu sont faibles, de l'ordre de 5 à 40 kJ/mol [27].

I.6.2. L'adsorption chimique

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou une mise en commun d'électrons et en conséquence, la destruction de l'individualité des molécules et la formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. L'adsorption chimique résulte donc d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques [28].

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement lente, très spécifique et irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées [26]. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche, la désorption est difficile. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie de transformation élevée. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ/mol [28].

Tableau I.3 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [29]

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 40 Kcal/mole	40 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Elevée
Nature de liaison	Physique	Chimique
Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

I.7. Principaux facteurs influençant le phénomène de l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbé, dépend de nombreux facteurs principaux qui sont :

I.7.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant

A. La surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g) En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées [30].

B. La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption [31].

C. Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [32].

D. La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat [33].

I.7.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat

L'effet de la nature de l'adsorbat sur le processus d'adsorption est décrit par les règles suivantes :

- Règle de *Lune Delius* : « moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée »
- Un adsorbat polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant selon lequel es plus polaire

- De façon générale, un adsorbat non dissocié (ou neutre) est mieux adsorbé qu'un adsorbat ionisé [34].

I.7.3. Facteurs liés à la physico-chimie de la solution**A. pH**

Le pH du milieu est l'un des paramètres importants contrôlant le processus d'adsorption en raison de son influence à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que sur le mécanisme d'adsorption. Il joue un rôle important dans la mobilité des ions métalliques, c'est pourquoi, une variation du pH du milieu conduit à des changements importants dans le processus d'adsorption [35, 36].

B. La température

L'expérience montre que dans la majorité des cas, l'adsorption endothermique ne peut avoir lieu. Ceci veut dire que les mécanismes sont dans leurs grande majorités des processus exothermiques, d'où les résultats sont meilleurs à froid [37].

I.7.4. Autres facteurs**A. La durée du contact**

La durée du contact détermine le taux d'élément adsorbé, La longue durée de contact favorise la sorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, Les rendements d'adsorption maximaux sont toutefois généralement atteints après un temps de contact assez court [35].

B. Concentration des substances à adsorber

L'équilibre d'adsorption qui s'établit entre la concentration dans la phase solide et la phase liquide dépend en premier lieu de la concentration initiale des substances adsorbables [38].

I.8. L'adsorption en mode statique

Il existe plusieurs techniques dont les plus utilisées sont le mode discontinu ou batch et le mode continu ou étude en colonne. D'un point de vue expérimental, la manipulation en mode batch est la méthode la plus facile à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire. C'est une méthode qui consiste à mettre en contact un volume fixé de solution à épurer avec une masse d'adsorbant donnée, dans des conditions préalablement établies et pouvant être facilement modifiés. En effet quand une solution est mise en contact prolongé avec l'adsorbant, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide. Le milieu est alors agité pendant un temps donné, puis séparé. La comparaison de la concentration de la solution initiale et du surnageant, souvent par dosage analytique permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé, et donc d'évaluer l'effet des paramètres opératoires sur les performances de l'adsorbant utilisé. Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Elle permet aussi de modéliser la cinétique d'adsorption ainsi que de déterminer les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption. L'évaluation de l'efficacité d'un adsorbant est réalisée par la détermination de la capacité d'adsorption du matériau, de l'efficacité d'élimination des polluants et du taux de désorption. La capacité d'adsorption et l'efficacité d'élimination permettent de dimensionner l'adsorbeur, en termes de quantité de matériau nécessaire, tandis que la cinétique permet l'estimation du temps de contact nécessaire entre l'adsorbant et le polluant. La capacité d'adsorption notée q_t (mg/g) est la quantité de polluant adsorbée à l'instant t (min) par un matériau. Elle est définie par la formule suivante [39-40] :

$$q_t = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m}$$

L'efficacité d'élimination d'un polluant notée R % est calculée à l'aide du bilan de matière :

$$R(\%) = \frac{(C_i - C_e) \times 100}{C_i}$$

C_i : la concentration initiale de la solution en (mg/l) ;

C_e : la concentration à l'équilibre de la solution en (mg/l) ;

m : la masse de l'adsorbant en (g) ;

V : le volume de solution en (l).

I.9. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

La relation obtenue est nommée isotherme d'adsorption. Elle est exprimée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

q_e : quantité de l'adsorbat retenu par unité de masse d'adsorbant (mg/g) ;

V : volume de la solution (l) ;

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat dans la solution (mg/l) ;

m : masse de l'adsorbant (g).

Il existe six types d'isothermes d'adsorption (Figure I.3). La concavité initiale des isothermes de type I, II, IV et VI par rapport à l'axe des abscisses traduit des interactions adsorbant-adsorbat fortes par rapport à celles adsorbât-adsorbât [41].

Les isothermes de type I : sont typiques d'une adsorption en monocouche ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Les isothermes de type II : correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces non microporeuses ou d'une combinaison d'un type (I) et une isotherme de type (II) (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type III : cette isotherme est relativement rare, elle indique la formation des couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbât-adsorbât relativement fortes.

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type (II) (adsorption forte mais limitée). Les isothermes de type (IV) présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

Les isothermes de type V reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un mécanisme de forte courbure.

Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

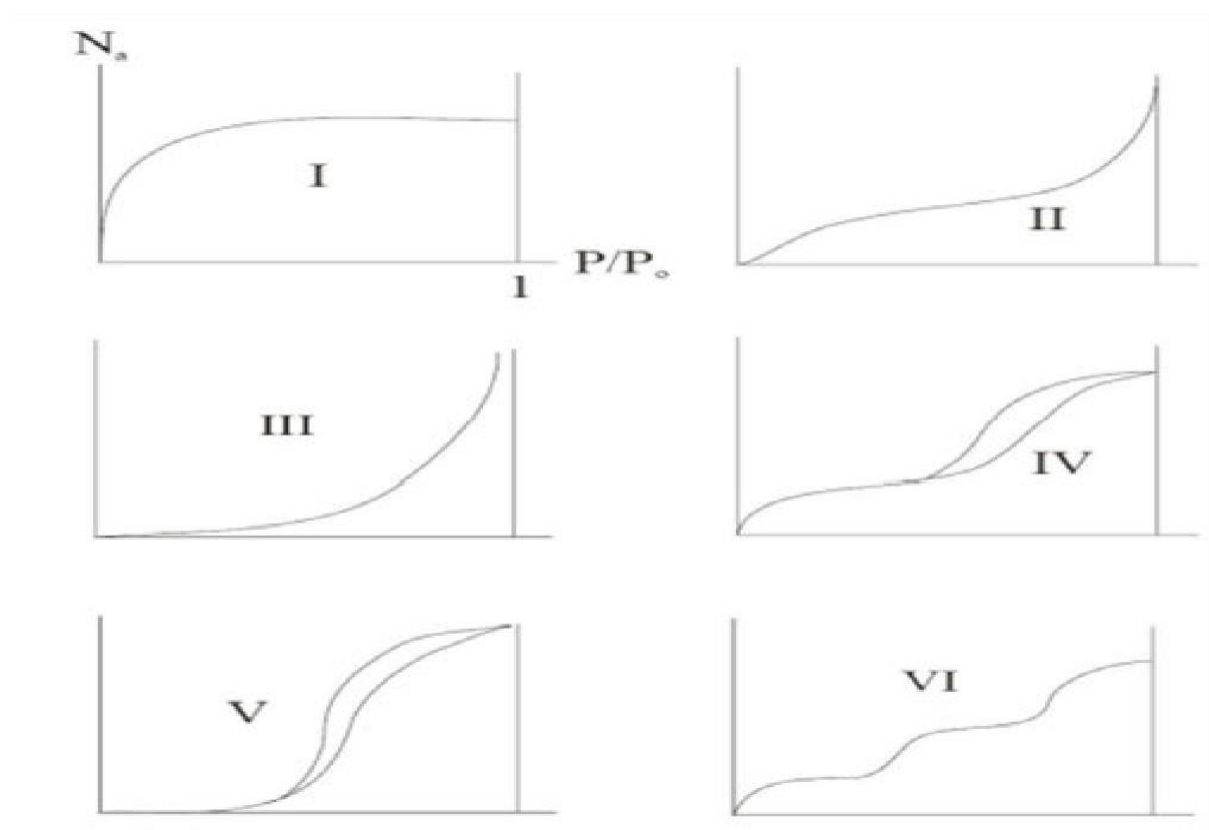


Figure I.3 : Classification des isothermes d'adsorption selon Brunauer et al [42].

I.10. Les principaux adsorbants

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles sont les suivants :

- ✓ Les zéolithes
- ✓ Les gels de silice
- ✓ Les argiles
- ✓ Les alumines activées
- ✓ Les Charbons actifs

- ✓ Les adsorbants à base de polymères

I.11. Metal-organic Framework (MOFs)

I.11.1. Définition

Les metal-organic framework (MOFs) sont issus de la réaction entre des espèces organiques et des espèces inorganiques et peuvent être décrits comme une organisation d'unités secondaires, les SBU ou blocs associant des clusters métalliques, jouant le rôle de nœud, reliant des ligands organiques, jouant le rôle de lien, pour former un réseau poreux et cristallin comme le montre la Figure (I.4).

Par analogie aux réseaux des zéolithes, cette approche SBU pour la conception MOF permet la construction de structures géométries spécifiques d'échelle nanométrique avec des structures de pores particulières. Contrairement aux zéolithes, pour lesquelles un nombre relativement limité de structures existe, les MOFs proviennent de diverses combinaisons de coordinations de ligands polytopiques, ce qui permet de concevoir (en théorie) une infinité de structures hybrides [43]

Les MOFs peuvent être classés en plusieurs familles selon la dimensionnalité de leurs réseaux inorganiques, comme indiqué en (Figure I.5).

- 0D : clusters inorganiques ou ions métalliques isolés reliés par des ligands polytopiques organiques, comme le MOF-5 et le KUST-1.
- 1D : chaînes inorganiques, comme le MIL-53.
- 2D : couches inorganiques séparées par des piliers organiques, comme le MIL-71.
- 3D : structures poreuses sphériques, comme le MIL-73 ou le MIL-77.

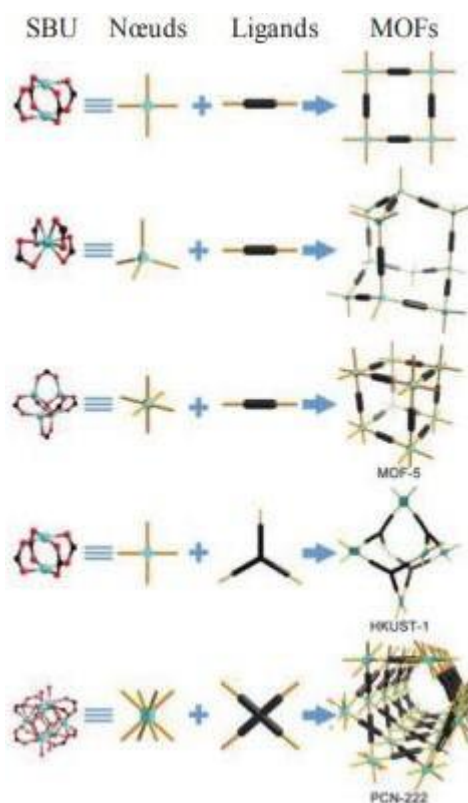


Figure I.4 : Représentation graphique de la construction de quelques MOFs représentatifs de la synthèse par auto assemblage (MOF-5, HKUST-1 , PCN-222)

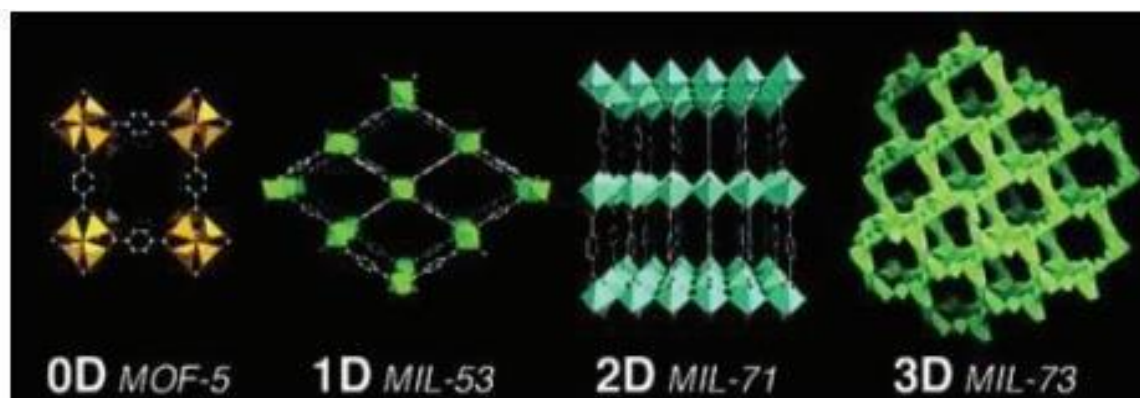


Figure I.5 : Exemples des MOFs

I.11.2. historique

L'histoire des MOFs commence par l'invention de la chimie de coordination par A. Werner, en 1893. En effet, A. Werner a proposé des structures contenant des complexes dans lesquels un atome central d'un métal est entouré par des ligands neutres ou anioniques. Les matériaux sont des atomes métalliques simples qui sont liés par des ligands organiques « linkers

». Un nombre de sites fonctionnels au niveau des ligands. Génère la formation de structures étendus en une, deux ou trois dimensions de l'espace (figure I.6) [44].

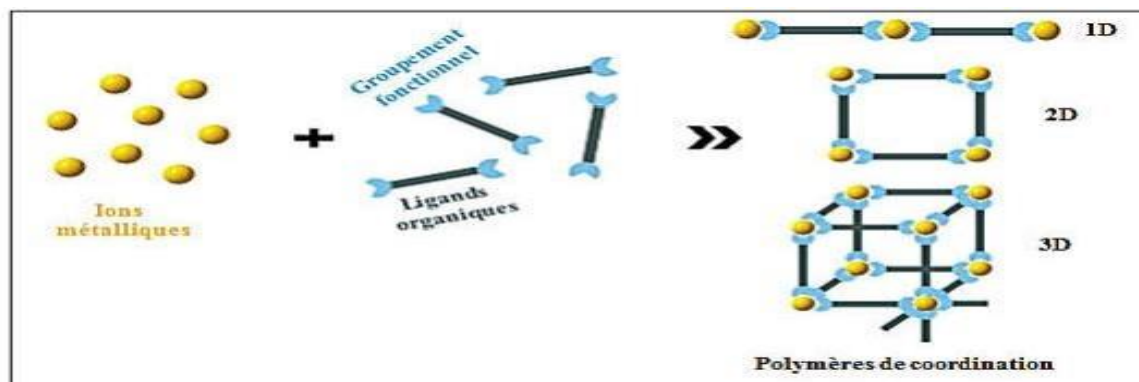


Figure I.6 : Schéma général de polymères de coordination composés d'atomes métalliques simples et des ligands organiques avec différentes dimensions structurelles

C'est grâce aux travaux de Yaghi qu'actuellement on a une meilleure connaissance des réseaux organométalliques (MOFs). Yaghi a montré qu'en utilisant des ligands organiques carboxyliques pour réunir les ions métalliques, on peut former des structures étendues et très stables avec une porosité très importante. La forte liaison métal-oxygène donne, en effet, une rigidité au réseau qui lui permet de ne pas s'effondrer même après l'élimination des molécules de solvant incluse dans les pores pendant la synthèse. Le résultat est un réseau cristallin ordonné qui génère un matériau à très haute porosité (jusqu'à 90 % de volume libre) avec une faible densité et une surface interne très élevée dépassant 6000 m² /g. Grâce à ces propriétés exceptionnelles, les recherches concernant les réseaux organo-métalliques ont augmenté d'une façon importante. Ce développement rapide est reflété par les chiffres des publications et des brevets scientifiques qui s'accroissent d'une manière extrêmement significative [44].

La (figure I.7) présente le nombre de publications référencées sur le site « web of science » depuis 1995 portant sur le terme « MOFs ».

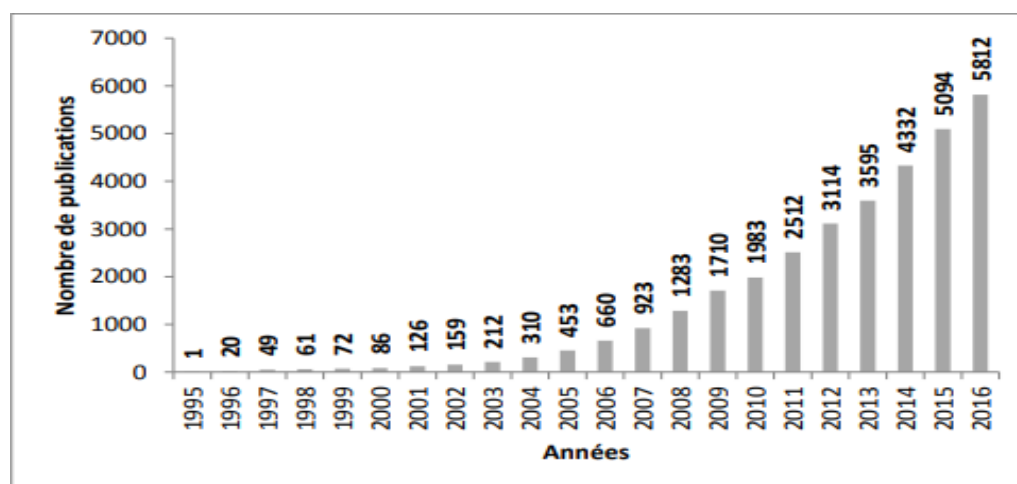


Figure I.7 : Publications sur les MOFs.

Ce graphique révèle que les composés organo-métalliques deviennent très répandues dans le monde et cela se traduit par un nombre de publications croissant, passant de 1 en 1995 à plus de 5000 en 2016. Si l'expression MOF est la plus courante et officielle, le terme de polymères de coordination poreux (PCP) est également utilisé dans la littérature scientifique et a essentiellement la même signification [44].

I.11.3. Type des MOFs

I.11.3.1. MOF-5: Metal organic framework n°5

En 1999, Yaghi et al. ont publié une structure de carboxylate de zinc (MOF-5) dont la formule est $[Zn_4O(BDC)_3]$ (figure I.8). Il est appelé IRMOF-1 puisqu'il est le premier prototype de la série isoréticulaire des réseaux organo-métalliques.

Le MOF-5 forme une structure cubique cristalline poreuse, constituée par les ions de Zn^{2+} et les ligands 1, 4- benzène dicarboxylates de (BDC), qui forment des clusters octaédriques positionnés aux sommets d'un réseau cubique par des groupements benzéniques.

Ce matériau IRMOF-1 présente une structure exceptionnellement rigide (stable jusqu'à plus de 300 °C), une porosité élevée (55 % ~ 61 %) et une surface de Langmuir élevée (2900 m² /g) [44].

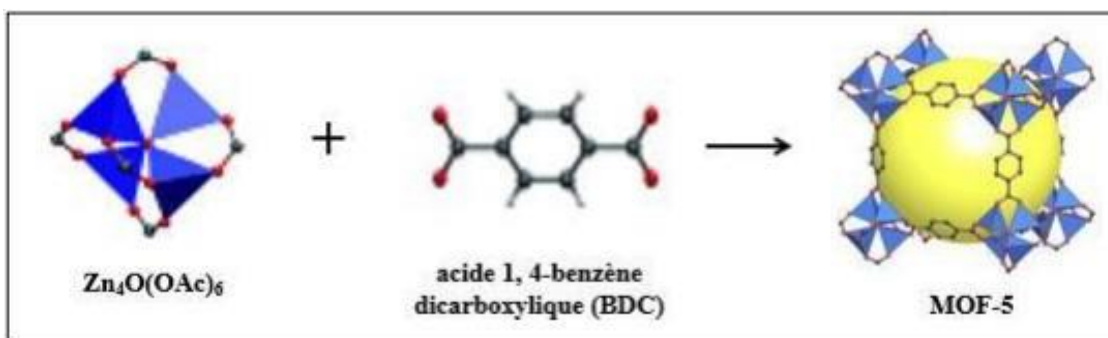


Figure I.8: Structure de MOF-5

I.11.3.2. HKUST-1: Hong Kong University of Science and Technology n°1

En 1999, un MOF à base de cuivre, HKUST-1 ($[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{BTC})_2]$), avec une surface de Langmuir de 917,6 m²/g et une porosité de 40 % a été publié par Chui et al. Le HKUST-1 est un matériau formé par un enchainement de dimères de cuivre reliés entre eux par des fonctions carboxylates d'acide trimésique. Ainsi, l'ensemble des atomes de cuivre connecté à quatre molécules d'acide trimésique constitue ce qu'on appelle le « Paddle wheel » (Figure I. 9) [44].

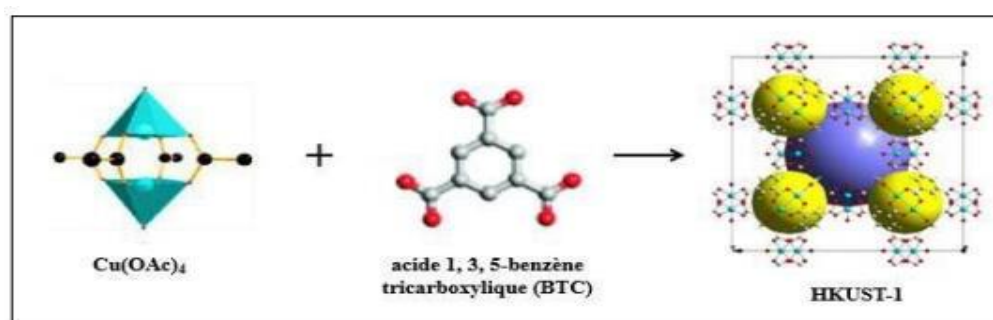


Figure I.9: Structure HKUST-1

I.11.3.3. ZIF-8 : Zeolitic Imidazolate Framework n° 8

Le ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{2-MeIm})_2$) est une structure qui a été décrite pour la première fois par Yaghi et ses collaborateurs en 2006 [83]. Il est caractérisé par une surface de Langmuir de l'ordre de 1,810 m²/g et il est stable jusqu'à plus de 500 °C. Ce matériau est le résultat d'un assemblage de 2-méthylimidazole (2-MeIm) avec des atomes de zinc (Zn). La structure obtenue est neutre et présente une topologie zéolithique avec des cages sodalites (SOD) dont l'ouverture est de 3,4 Å et le diamètre des pores est de 11,6 Å (figure I.10). ZIF-8 est un matériau très

robuste qui possède une bonne stabilité chimique et thermique et peut être synthétisé dans des solutions aqueuses [44].

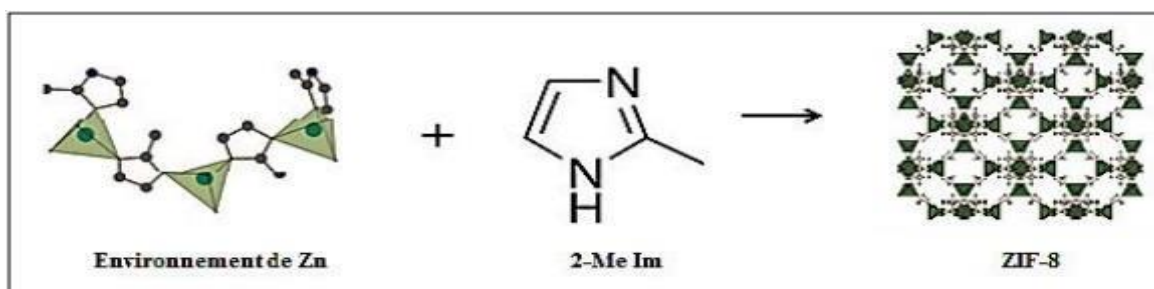


Figure I.10 : Structure de ZIF-8

I.11.3.4. UiO

Les UiO sont une famille des MOFs qui comprend trois classes principales : UiO-66, UiO-67, et UiO-68. La différence entre ces MOFs est due à linker. Plus précisément, UiO-67 est un type de MOF obtenu en coordonnant le Unité métallique $Zr_6O_4(OH)_4$ avec le 4, liaison organique du biphénylsdicarboxylate.

D'autre part, UiO-66 et UiO-68 sont obtenus en coordonnant même bloc de construction métallique, mais avec différents éléments de liaison tels que le 1,4-benzène-dicarboxylate et 4,4'-diphénylsdicarboxylate, respectivement (fig.I.11). La famille UiO MOF se caractérise par une très grande stabilité thermique [45].

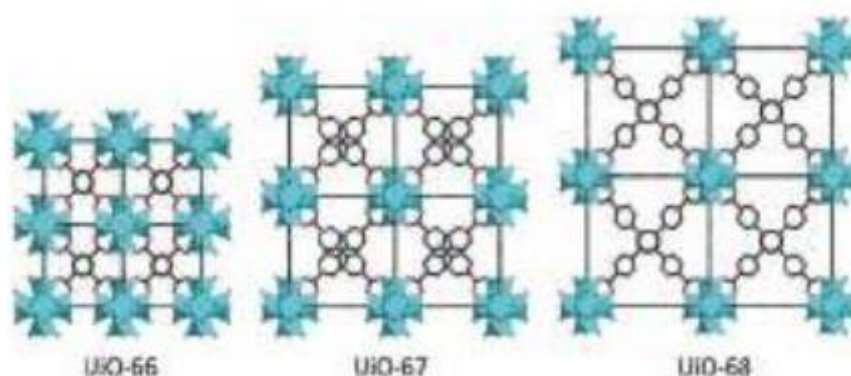


Figure I.11 : Représentation schématique de UiO-66, UiO-67 et UiO-68

I.11.4. propriétés

a. Architecture

Les MOFs pourraient être décrits de façon simple comme étant l'assemblage de deux types de constituants : les parties inorganiques (incluant les ions métalliques) et les parties organiques. Sur la figure I.12), on voit que ces deux entités se coordonnent pour former un réseau, laissant un vide à l'intérieur des cavités. Les ions métalliques ou clusters inorganiques (partie rouge) sont les sommets de ces réseaux. Il s'agit le plus souvent de métaux de transition ou de terres rares sous forme cationique. Les arêtes les reliant entre eux sont constituées de ligands organiques rigides (partie bleu), habituellement de type polydenté ce qui assure plus de stabilité au réseau. En effet, un ligand simple n'a qu'un ou deux points de liaison au métal alors qu'un ligand polydenté en a plusieurs, ce qui fait que si un des liens est défait momentanément, la présence des autres augmente la probabilité que ce lien se refasse, améliorant d'autant la stabilité du complexe métal-ligand. Les ligands les plus souvent rencontrés dans la littérature sont ceux où le lien est formé par l'oxygène ou l'azote, comme les carboxylates et les bipyridyls. Le développement de la chimie organique permet d'accroître constamment le nombre de ligands qu'il est possible d'utiliser, multipliant les nanoréseaux possibles. Récemment, des ligands métallo-organiques, aussi appelés métalloligands, ont même été utilisés pour construire des MOFs, accroissant ainsi le nombre de sites métalliques [46].

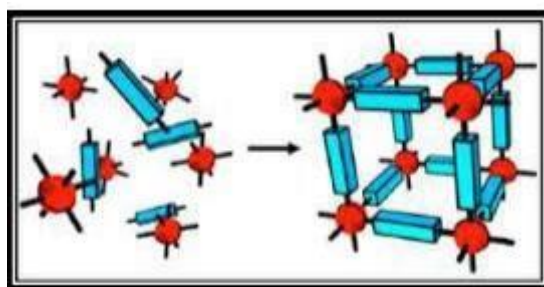


Figure I.12: Structure type d'un nanoréseau métallo-organique : ligands organiques (bleus) reliant entre eux les ions métalliques ou clusters (rouges) [47]

Le lien entre les métaux et les ligands est un lien de coordination, parfois additionné de liens hydrogène ou d'autres interactions. Dans le lien de coordination, le ligand cède de la densité électronique dans les orbitales vides de plus basse énergie de l'ion métallique. Celui-ci répond habituellement en rétro donnant de la densité électronique de ses couches de valence dans les orbitales anti-liantes du ligand, renforçant ainsi le lien créé. Les réseaux formés peuvent avoir

plusieurs architectures, dépendamment de la géométrie des couches de valence de l'ion et de la forme et la longueur des ligands. Les MOFs sont caractérisés par une cristallinité très élevée. Pour porter le nom de nanoréseaux, ils doivent répondre à trois critères: des liens forts, des ligands pouvant être modifiés par la synthèse organique et une géométrie bien définie [46].

b. Porosité

À l'intérieur de la gamme extrêmement large des matériaux poreux, on peut rassembler les matériaux en familles selon trois grands types de classifications. On peut tout d'abord distinguer les types de matériaux poreux en fonction de la taille de leurs pores, suivant en cela la terminologie recommandée par l'IUPAC [48].

- les solides microporeux, dont la taille des pores est inférieure à 2 nm;
- les solides mésoporeux, dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 nm ;
- les solides macroporeux, dont la taille des pores est comprise entre 50 et 1000 nm.

Le terme de “matériaux nanoporeux” regroupe les deux premières catégories (figure I.13).

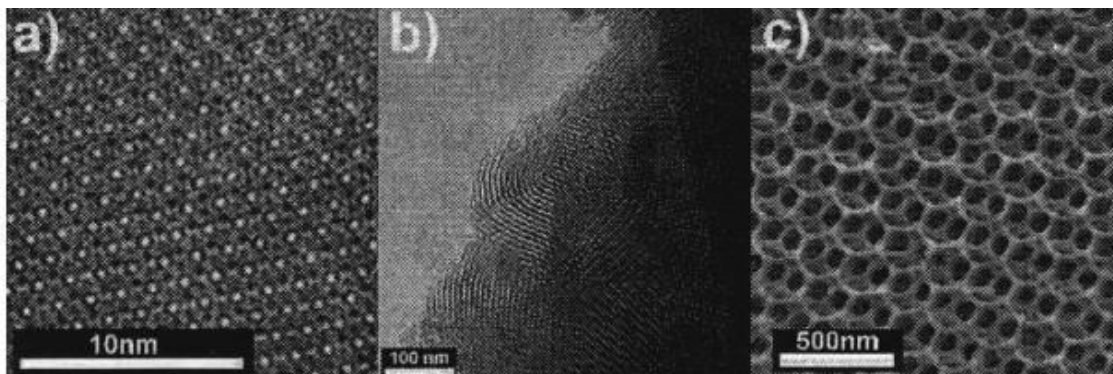


Figure I.13 : Vues par microscopie électronique de la surface poreuse de trois systèmes avec des tailles de pores différentes : un matériau microporeux (a), un matériau mésoporeux (b) et un matériau macroporeux (c).

Lorsque les MOFs sont synthétisés, leur cavité interne est inévitablement remplie de molécules de solvant, voire de réactifs de départ. Pour obtenir des réseaux microporeux, il faut donc libérer les cavités, habituellement par chauffage sous vide afin d'évaporer ces invités. La plupart des nanoréseaux s'effondrent lorsque cette opération est effectuée, leur structure étant trop faible pour supporter l'évacuation (première génération). Cependant, une proportion de plus en plus grande des MOFs synthétisés démontre une porosité permanente. La structure

rigide des ligands choisis, leur caractère polydenté ainsi que la rigidité des groupes inorganiques confère à ces MOFs assez de solidité pour résister au vide. Les nanoréseaux microporeux ont été classés en quatre groupes selon leur structure poreuse. Les points, à 0 dimension, sont formés de cavités isolées les unes des autres, soit parce qu'elles n'ont pas de fenêtres, ou parce que celles-ci sont trop petites par rapport à la taille des invités qui voudraient y pénétrer. Les tunnels, à 1 dimension, sont fréquemment observés. Ils se présentent sous plusieurs formes et largeurs. Les réseaux en couches séparées par des piliers se retrouvent dans cette catégorie. Les couches, à 2 dimensions, ont rarement été observées comme pouvant échanger beaucoup d'invités. Certaines démontrent par contre un espace intercalaire assez flexible. Les structures poreuses en 3 dimensions sont plutôt rares, à cause de l'instabilité intrinsèque due à leurs cavités souvent spacieuses. Cette grande porosité les rend intéressantes pour de nombreuses applications [48].

A. La flexibilité

La flexibilité se traduit par un changement de volume ou de structure du matériau généralement dû aux interactions entre les molécules hôtes, le MOF, et les molécules invitées (adsorbées), mais elle peut aussi avoir lieu sous l'action stimulus extérieur comme l'adsorption/désorption de gaz ou de liquide, la température ou une pression mécanique. La flexibilité résulte d'un effet coopératif de la partie inorganique et des ligands organiques. En effet contrairement aux zéolithes qui sont formées à partir de liaisons 14 Les MOFs, la flexibilité. Covalentes Si-O fortes et ne présentant qu'une flexibilité limitée, les MOFs sont formés à la fois avec des liaisons iono-covalentes fortes et des liaisons plus faibles (π -stacking, liaisons hydrogène) plus ou moins directionnelles et responsables de leur flexibilité structurale intrinsèque. La flexibilité est donc rendue possible grâce à des degrés de liberté comme des mouvements de torsion ou de flexion au sein des ligands organiques. Ce phénomène est particulièrement spectaculaire dans les systèmes MIL-53s développés depuis 2002 par les équipes de G. Férey et C. Serre. Des déplacements atomiques et des changements de volume de maille inédits jusqu'alors (de l'ordre de 40%) ont été observés après évacuation des molécules adsorbées (ligands de synthèse résiduels, eau...). Les auteurs parlent alors de phénomène de respiration (ou breathing effect) qui se caractérise par des transitions réversibles entre des états métastables d'un même matériau. Cette dernière génération de matériaux poreux, appelés aussi les Soft Porous Crystals (SPCs) forment une classe à part entière de matériaux. Kitagawa établit un premier recensement de phénomènes de flexibilité selon la dimensionnalité

du matériau. D'autres auteurs comme F.X Coudert et al en 2011 et Fischer et al. en 2014 s'intéressent particulièrement aux structures tridimensionnelles. Des modes de flexibilité ont été définis comme le breathing et le swelling qui impliquent des variations de volume, la rotation des ligands, le déplacement de sous-réseaux (Figure 1.14) ou encore le phénomène de gate opening qui caractérise une transition entre une structure initialement non poreuse vers une structure poreuse [49].

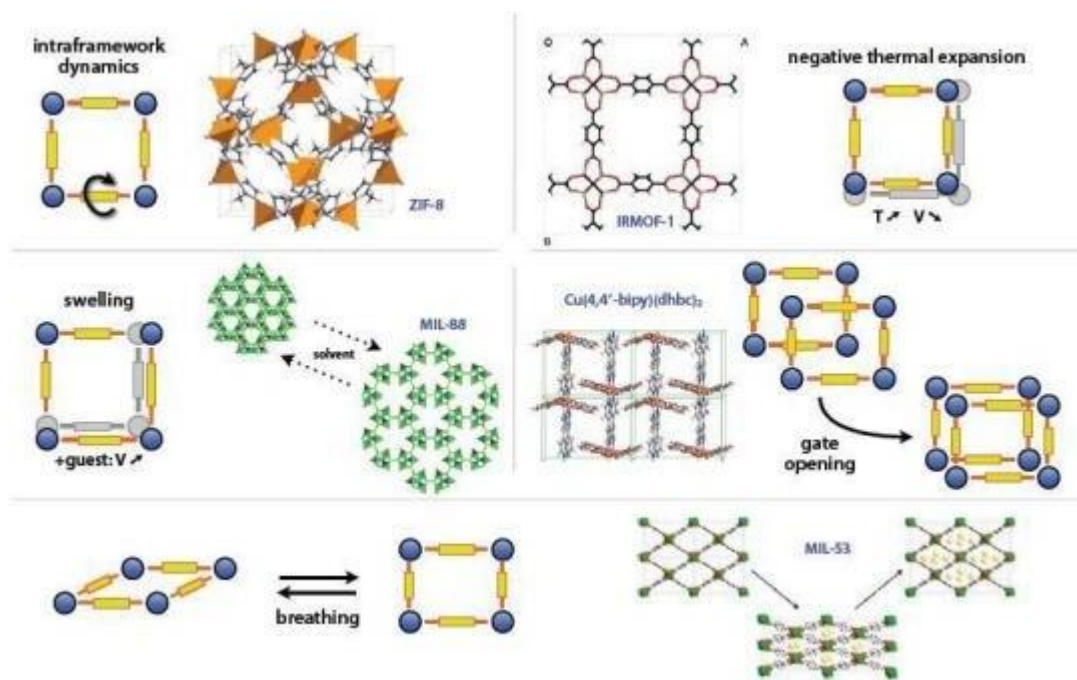


Figure I.14: Différentes manifestations de la flexibilité des MOFs : rotation interne des ligands, dilatation thermique négative, gonflement de la maille, ouverture des pores et respiration.[50]

d. Autres caractéristiques

Le design ciblé de structures ouvre la porte à plusieurs possibilités qui n'avaient pu être envisagées avec des matériaux plus conventionnels comme les charbons activés ou les zéolites. D'abord, il est possible de prévoir le positionnement de groupes fonctionnels spécifiques ou de sites insaturés sur les piliers des cavités. Les MOFs pourraient donc être synthétisés de façon à favoriser la catalyse de réactions industrielles ou à maximiser les interactions avec des molécules stockées. Par exemple, pour l'adsorption d'hydrogène, la présence à la fois de parties métalliques et organiques fait miroiter la possibilité de former des liens MOF-hydrogène plus forts que dans les charbons activés mais moins que dans les hydrures métalliques. Plusieurs MOFs chiraux ont été synthétisés afin de remplir des fonctions de séparation ou de catalyse

énantio-sélective. Des propriétés optiques, électroniques ou magnétiques particulières ont aussi été observées. Avec toutes ces nouvelles propriétés, les nanoréseaux métallo-organiques ouvrent la voie vers l'amélioration de procédés déjà existants, mais aussi vers d'autres applications qui semblaient jusque-là hors de portée, comme le design d'«enzymes artificielles» ou la nano-ingénierie, où les cavités des MOFs serviraient de moules [51].

I.11.5. Synthèse des MOFs

I.11.5.1. Synthèse hydro/solvothermale

La synthèse hydro/solvothermale implique d'être au-delà de la température d'ébullition du (ou des) solvant(s) dans un contenant hermétique, avec une pression autogène. Cette méthode impose un apport en énergie nécessaire à une meilleure solubilisation des précurseurs, généralement le ligand, ainsi qu'une cristallisation du solide. En général, le réacteur hydro/solvothermal (typiquement avec un insert ou avec un recouvrement en téflon pour limiter la corrosion) peut supporter des pressions de plusieurs dizaines à quelques centaines de bars. Une agitation mécanique, ou à défaut la forte convection présente au sein du réacteur sous pression, permet une bonne diffusion des réactifs. Ce type de synthèse est largement utilisé pour la fabrication des MOFs, en particulier à l'échelle du laboratoire pour obtenir des solides mieux cristallisés. En flux, il faut cependant en général disposer de réactifs solubles dès la température ambiante et parvenir à cristalliser le MOF dans des temps de réaction beaucoup plus courts qu'avec une approche classique [52].

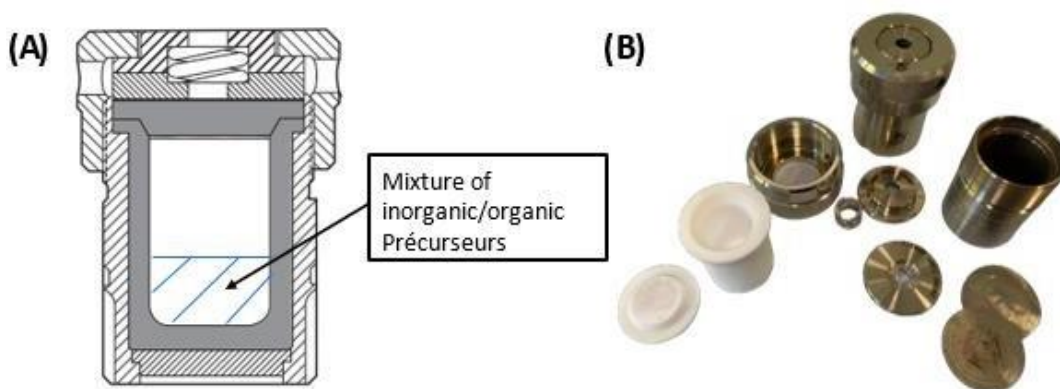


Figure I. 15 : (a) Représentation schématique longitudinale d'un ensemble autoclave revêtu de Parr Teflon de type 4749, et (b) une photographie du récipient en Téflon avec un récipient en acier inoxydable (Parr Instrument Co.)[53].

I.11.5.2. Synthèse assistée par irradiation micro-onde

La synthèse hydro/solvothermale assistée par irradiation microonde permet un chauffage uniforme et rapide du mélange réactionnel avec un minimum de pertes énergétiques. Cela permet ainsi de créer des points de nucléation répartis sur tout le volume de la solution avec une croissance cristalline homogène pour l'obtention de particules ayant une distribution de taille bien définie, le tout dans des temps très courts (minutes – heures) par rapport à la synthèse hydro/solvothermale avec chauffage conventionnel. Cette méthode est particulièrement intéressante pour la synthèse de nanoparticules. En variant le temps de synthèse, on peut aussi moduler aisément leur taille. C'est une méthode répandue dans la fabrication de nanoparticules pour la préparation de films minces (quels que soient les domaines d'application) et également fréquemment retenue, en catalyse et en biomédecine. Signalons qu'il est possible d'utiliser cette méthode en flux [52].



Figure I.16 : Photographie d'une seule cuve à réaction doublée de téflon (EasyPrep Plus) et du synthétiseur à micro-ondes Mars 6 équipé de plusieurs navires (Copyright CEM Corporation) [53].

I.11.5.3. Synthèse à pression ambiante

La synthèse à pression ambiante ne nécessite pas l'utilisation de réacteurs coûteux et s'effectue donc généralement avec de la verrerie de laboratoire ou dans des réacteurs (en verre, avec agitation mécanique) pour les plus grandes échelles. Les températures utilisées vont, en général, des conditions ambiantes jusqu'à l'ébullition du mélange réactionnel (synthèse au reflux). Cette méthode, facile à mettre en œuvre, permet également de réduire les risques dus à une possible surpression et le coût énergétique, donc le coût final du matériau. C'est donc une

méthode de choix pour la mise à l'échelle des MOFs en préalable à leur fabrication à l'échelle industrielle [52].

I.11.5.4. Synthèse reflux

Par rapport à la synthèse solvothermale conventionnelle, la synthèse de reflux aussi appelée synthèse de fond-flasque bénéficie d'une meilleure reproductibilité, d'une meilleure sécurité (température de synthèse inférieure et pression atmosphérique), et la possibilité d'augmenter la synthèse afin de produire plusieurs kilogrammes de poudre. Les précurseurs inorganiques/organiques initiaux ont été introduits dans un ballon à fond rond. Un brassage continu du mélange précurseur a été appliqué pendant la synthèse, ce qui limite la croissance des particules. De plus, le mélange inorganique/organique pourrait être chauffé à une température modérée à la pression atmosphérique [52].

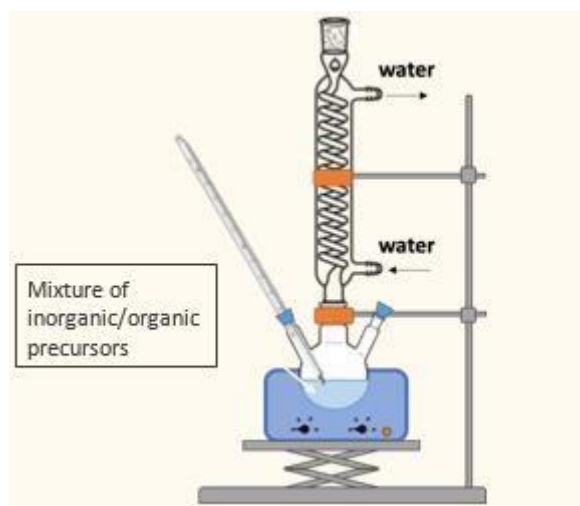


Figure I.17 : Représentation schématique de la synthèse du reflux.

I.11.5.5. Sono-synthèse chimique

Le terme « Sono », lié à l'échographie, et les processus par lesquels une échographie de quantité d'énergie est / sont exercés sur une réaction qui est appelé un processus sono-chimique. Ce processus ou mécanisme a également été adopté récemment par des chercheurs pour synthétiser Metal-Organic Cadres de caractéristiques spécifiques. Processus sono-chimique est né de la volonté de faire la synthèse MOF qui est facilement accessible, économique et énergétique efficace, et écologique et ceux qui se produisent par la nucléation homogène et accélérée a une plus grande chance de réduire le temps de cristallisation et aussi réduire la taille des particules C'est important en raison de l'application potentielle du MOF

I.11.5.7. Procédé Mécano-Chimique

Comme son nom l'indique, le processus mécano-chimique est la combinaison de la mécanique et processus chimiques pour la synthèse des cadres métal-organique. L'aspect mécanique processus implique la rupture de liaisons intramoléculaires alors que le chemin chimique du processus implique la transformation qui suit (Figure I.20) [54].

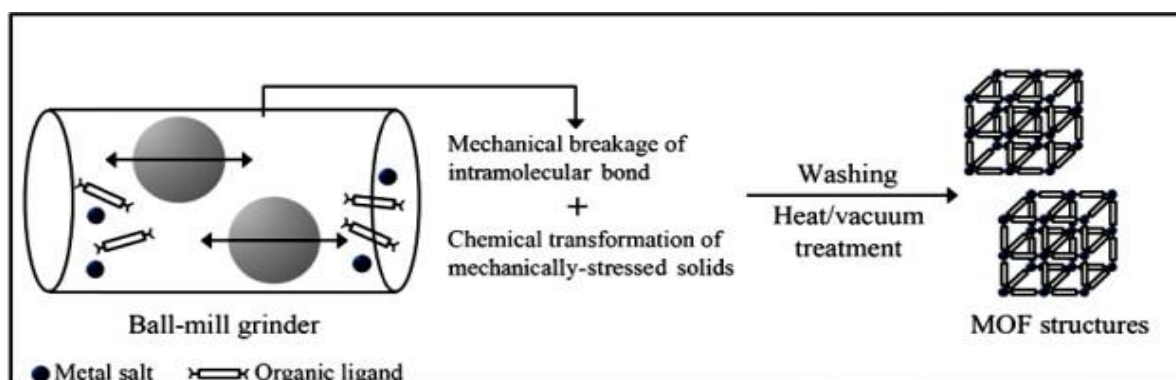


Figure I.20: Configuration mécano-chimique pour la synthèse du MOF.

I.11.5.8. Procédé iono-thermique

La synthèse iono-thermique est une autre méthode en évolution où les MOFs sont synthétisés dans un liquide ionique milieu au lieu du milieu ordinaire eau/solvant organique. Liquides ioniques être utilisé comme solvants dans la synthèse chimique a scientifiquement prouvé pour avoir une excellente résolution propriétés, recyclabilité, stabilité thermique élevée et pression de vapeur nulle [54].

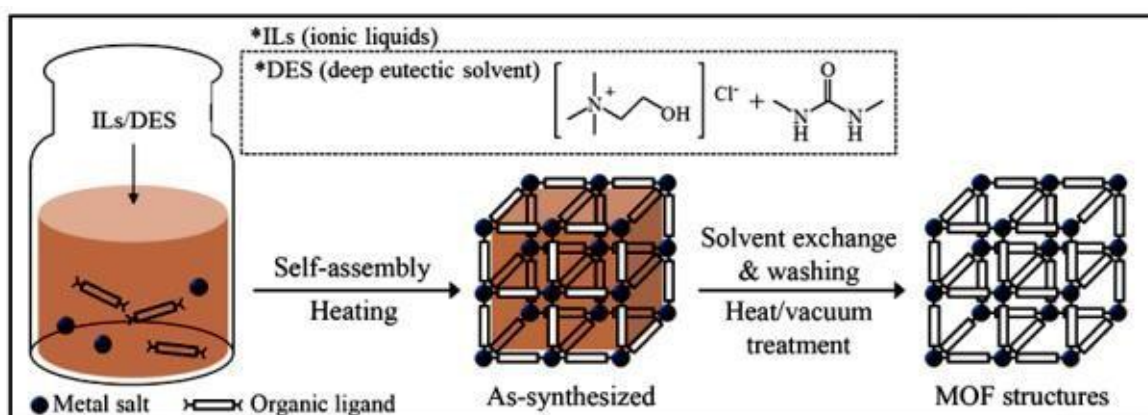


Figure I.21 : Configuration iono-thermique pour la synthèse des MOFs

I.11.5.9. Procédé Microfluidique

La recherche de méthodes de synthèse du MOF appropriées, rentables et efficaces est sérieusement engagée sur le élevé, comme divers scientifiques dans le domaine sont à la recherche d'une méthodologie améliorée et améliorée avec un la perspective d'un rendement plus élevé des MOFs. C'est exactement ce que représentent les processus microfluidiques [54].

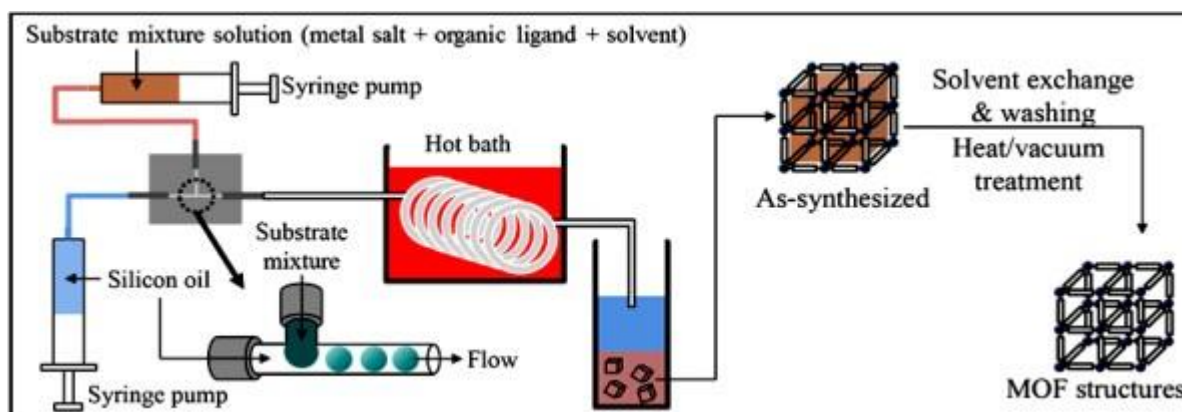


Figure I.22 : Configuration microfluidique pour la synthèse MOF

I.11.6. paramètres effectuant la synthèse des MOFs

a. Les MOFs et l'eau

L'affinité de l'eau vis-à-vis des MOFs, i.e. leur caractère hydrophile ou hydrophobe, est un paramètre important pour l'application de ces matériaux dans les conditions atmosphériques standard. Une surface hydrophobe est une surface dont l'interaction est faible avec les molécules d'eau comparée à celle qui s'établit entre les molécules d'eau du "bulk" par liaisons hydrogène. De par sa capacité à former des liaisons polaires, hydrogène, ainsi que des liaisons van der Waals par ses doublets non-liants, la molécule d'eau forme des systèmes souvent complexes d'interactions avec la matière. Ceci est d'autant plus vrai dans le cadre des systèmes nanoporeux, où la matière est confinée dans des espaces de petites dimensions. Les premiers MOFs synthétisés présentaient une faible stabilité chimique par rapport à l'eau même à l'humidité ambiante. Cette instabilité peut néanmoins être améliorée avec la fonctionnalisation des ligands par des groupements méthyles hydrophobes comme dans le MOF-5. L'influence de l'eau sur la structure et la stabilité des MOFs est bien documentée dans la littérature. Une carte comparative de la stabilité hydrothermale de certains MOFs en fonction de la température et du taux d'humidité a été dressée par Low et al. (Figure 1.23). Les auteurs remarquent que la stabilité est croissante lorsque la charge ou la coordinence du cation inorganique augmente : les

MOFs à base de métaux hexa-coordonnés trivalents comme les MIL-53, MIL-101 présentent notamment une bonne stabilité hydrothermale [55].

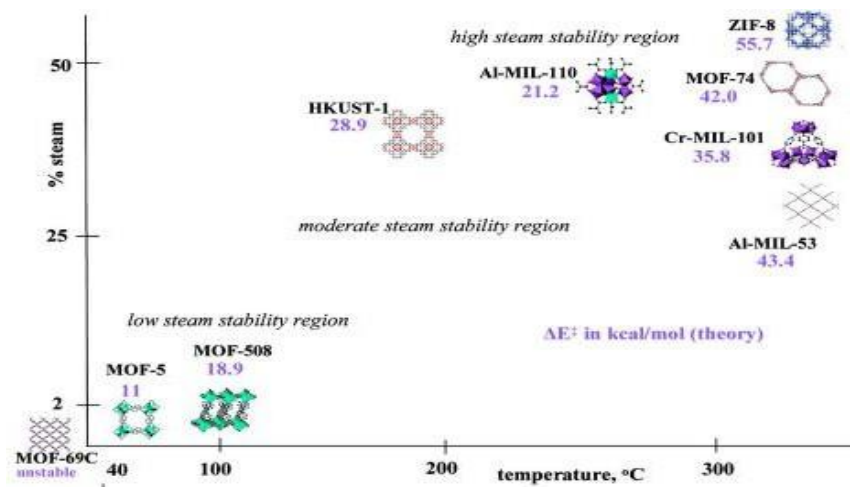


Figure 1.23 : Carte de stabilité de plusieurs MOFs. Les énergies d'activation de déplacement des ligands par une molécule d'eau sont indiquées en violet (en kcal/mol).

Une étape dans l'étude de l'adsorption de l'eau dans les MOFs consiste à définir le caractère hydrophile/hydrophobe des différentes composantes (ligands, SBUs inorganiques...) du matériau. Le tracé des isothermes d'adsorption a permis de définir les différences d'hydrophobicité rencontrées dans les MOFs. Celle-ci est variable de par la nature de ces matériaux : les ligands organiques généralement peu polaires ont un caractère hydrophobe prononcé alors que la partie inorganique peut être hydrophile, avec des sites métalliques accessibles, des atomes d'oxygènes ou des groupements OH. Des phénomènes d'hystérésis peuvent aussi apparaître avec la formation de liaisons entre les molécules d'eau et l'adsorption peut avoir lieu par paliers. En effet, si le matériau comporte des zones de degré d'hydrophobicité diverses comme le HKUST-1, l'eau va remplir les cavités hydrophiles dans un premier temps et ensuite occuper les pores plus hydrophobes [55]

b. Solvants

Le système de solvants joue un rôle important dans la synthèse des MOF ainsi que dans la morphologie des MOF. Les solvants peuvent se coordonner avec les ions métalliques ou agir comme des molécules de remplissage d'espace. Ils agissent plutôt comme un agent directeur de structure. Les solvants utilisés dans la synthèse de MOF devraient avoir un point d'ébullition élevé et une nature polaire. Habituellement, le diméthylformamide (DMF), le diéthylformamide (DEF), le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'acétamide diméthyle (DMA), les alcools,

l'acétone, l'acétonitrile, etc. sont utilisés comme solvants, comme le montre (la figure I.24). Parfois, un mélange de solvants est également utilisé, qui dépend de la solubilité des matières premières [56].

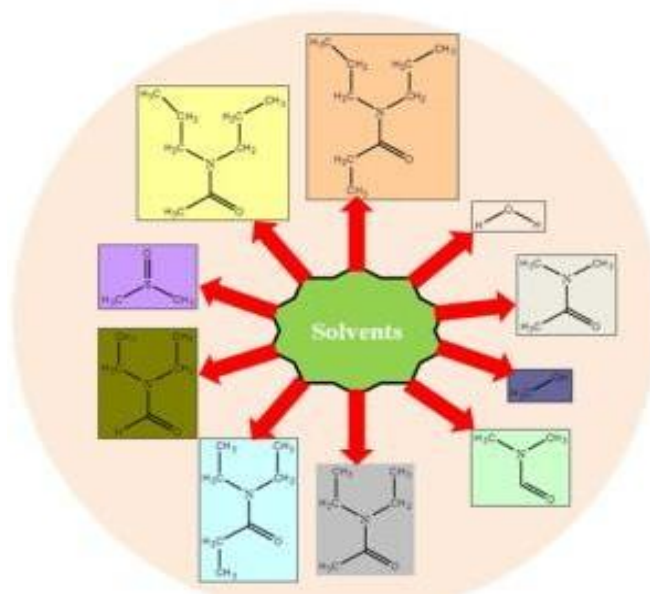


Figure I.24 : Solvants utilisés dans la synthèse des MOF

Le procédé de synthèse MOF est affecté par le milieu de réaction en raison de la polarité du solvant utilisé et de la propriété de solubilité et de protolyse du liant organique. Il est également signalé que différents systèmes de solvants dans la même condition de réaction fournissent MOF de différents morphologie. Cela peut se produire en raison de la différence dans le degré de déprotonation de liaison organique dans le système de solvant différent. Banerjee et al. ont signalé que les MOF contenant du magnésium et de l'APD (acide dicarboxylique pyridien) ont une structure cristalline différente préparée dans les mêmes conditions à l'aide de différents systèmes de solvants (figure I.25). Ils ont constaté que la capacité de coordination du solvant avec le métal détermine la dimensionnalité du réseau MOF. Parmi les DMF, H₂O, EtOH et MeOH, H₂O a la plus grande affinité vers Mg tandis

que EtOH et MeOH n'ont aucune affinité pour coordonner avec les centres métalliques lorsque DMF/MeOH et EtOH/H₂O sont utilisés comme solvant [56].

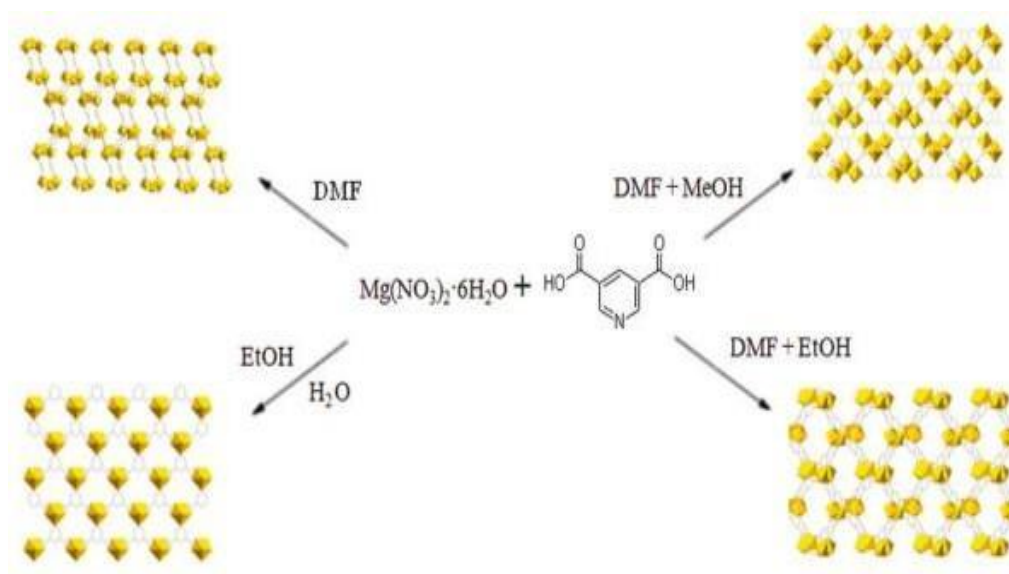


Figure I.25 : Effet des systèmes de solvants sur la morphologie du MOF

En plus de la structure, différents systèmes de solvants entraînent la synthèse de MOF ayant une différence de taille des pores. On a synthétisé les MOFs du cobalt et de l'acide 4,4'-(5-carboxy 1,3-phénylènebis (oxy)) dibenzoïque (H3CPBDA) à l'aide de trois solvants différents [56].

DMP, DMA et DMF dans des conditions similaires, avec des pores de 76,84 Å, 74,37 Å et 72,76 Å respectivement. La modification de la taille des pores due aux différents solvants a été corrélée avec la taille de la molécule de solvant. Parmi les trois solvants utilisés, la taille des molécules varie comme DMP > DMA > DMF. La taille des pores diminue également dans le même ordre. Des corrélations similaires sont signalées par d'autres chercheurs [56].

c. PH

Le pH du milieu de réaction a une influence remarquable sur la synthèse des MOF. Les différents modes de coordination peuvent être adoptés par des liaisons à différents pH. En outre, le degré de déprotonation de la liaison augmente en augmentant la valeur du pH. Par exemple, l'ion Al^{3+} est coordonné avec quatre, six et huit atomes de carboxyle O avec un pH croissant qui donne MIL-121 (pH = 1,4), MIL-118 (pH = 2) et MIL-120 (pH = 12,2) respectivement. On a signalé que le réseau interpénétré se forme à un pH plus élevé et qu'il n'est pas pénétré à un pH plus faible. La couleur des composés de MOF dépend également du

pH du milieu de réaction. Luo et al, ont exploré, dans le cadre de leurs travaux expérimentaux, trois complexes Co-MOF, à savoir. $[Co_2(L)(HBTC)_2(\mu_2-H_2O)(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ (1), $[Co_3(L)_2(BTC)_2] \cdot 4H_2O$ (2), $[Co_2(L)(BTC)(\mu_2-OH)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ (3), (L = 3,3', 5,5'-tetra(1H-imidazol-1-yl)1,1'-biphényl et BTC = 1,3,5-benzènetricarboxylate) présentent une structure et une couleur différentes, en modifiant la valeur du pH. Avec la structure et la couleur, ces trois MOF exhib différentes capacités d'adsorption. Il est également prouvé que des composés de plus grande dimension se forment à un pH plus élevé. L'effet du pH sur diverses propriétés des MOF est résumé dans(le tableau 1, 4)tel qu'indiqué dans l'étude de Chu et al [56].

Tableau I.4 : Effet du pH sur les MOF

NO	Propriétés de Co-MOF	Complexe-1	Complexe-1	Complexe-1
1	équation chimique	$[Co_2(L)(HBTC)_2(\mu_2-H_2O)(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$	$[Co_3(L)_2(BTC)_2] \cdot 4H_2O$	$[Co_2(L)(BTC)(\mu_2-OH)(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$
2	Morphologie	Monoclinique	Monoclinique	Orthorhombique
3	Groupe d'espace	P2/c	C2/c	Pccn
4	PH	5	7	9
5	Couleur	Rose	Violet	Marron

d. La Température

La température de la réaction est un autre facteur important qui influe sur les propriétés des MOF de synthèse. Une température élevée favorise une cristallisation plus élevée en raison de la solubilité élevée des réactifs et entraîne la formation de gros cristaux de haute qualité. Les taux de nucléation et de croissance des cristaux ont été affectés par la température du mélange de réaction. La morphologie des MOF synthétisés peut également être corrigée en faisant varier la température du médium de réaction. Les MOF de Tm succinate, sont synthétisés à différentes températures avec une même forme empirique, mais une morphologie différente,

c'est-à-dire monoclinique et triclinique. Bernini et al. a préparé deux MOF de HO succinate et a signalé que les MOF préparés par méthode hydrothermale à température plus élevée sont plus stables. En ce qui concerne la température ambiante, elle est plus stable que l'autre. En plus de la stabilité thermique, les méthodes hydrothermales fournissent également des solides plus denses, moins hydratés et de dimensions supérieures [56].

I.11.7. Stabilité des matériaux MOFs

La structure hybride poreuse et périodique des MOFs est à l'origine des propriétés de ces solides. Il est donc primordial qu'elle soit conservée pendant les conditions d'opération définies. La stabilité d'un MOF est donc un paramètre clé. Elle ne peut cependant être définie comme quelque chose d'absolu et dépend des conditions auxquelles le solide est exposé. La stabilité de MOFs peut être classée en trois catégories principales : chimique, thermique et mécanique [52].

a) Stabilité chimique

La stabilité chimique d'un MOF peut être définie comme sa capacité à conserver sa structure en limitant le clivage des liaisons de coordination associé à une dégradation de sa charpente, lorsque celui-ci est exposé à différents environnements chimiques. À ce jour, il a été observé qu'un certain nombre de MOFs ont tendance à se dégrader en présence d'eau du fait d'une hydrolyse de leurs liaisons de coordination en solution aqueuse. Si des stratégies ont permis depuis de fabriquer des MOFs robustes en présence d'eau, y compris en conditions hydrothermales, la dégradation du MOF peut parfois se produire en présence d'autres éléments, généralement corrosifs (H_2S) ou fortement complexants (phosphates), sous forme liquide ou vapeur, ou alors en solution à différentes valeurs de pH (acides ou basiques). Signalons que cette stabilité dépend aussi de la température ou de la concentration des entités en question et peut être cinétique, dépendant donc du temps d'exposition. La force des liaisons de coordination est le paramètre le plus important à prendre en compte pour renforcer la stabilité chimique du MOF [52].

La stabilité en présence d'humidité d'un MOF est un paramètre clé pour la plupart des applications potentielles. Celle-ci dépend principalement de la force des liaisons de coordinations présentes dans le solide. La force de la liaison entre les métaux et les ligands dépend du couple acide de Lewis – base de Lewis. En effet, les liaisons de coordination sont plus fortes entre acides durs et bases durs, et entre acides mous et bases molles, respectivement. Les ions métalliques à valence élevée, tels que Cr^{3+} , Zr^{4+} ou Ti^{4+} , sont donc préférables pour la

formation de liaisons de coordination fortes lorsque le ligand est un acide carboxylique par exemple, idem pour un couple ions métalliques à faible valence, comme Cu^{2+} ou Zn^{2+} , et des ligands mous de type imidazolate, triazolates ou pyrazolates [52].

Le pH des solutions aqueuses a également une forte influence sur la stabilité chimique du MOF. La présence d'ions OH^- (base dure) conduit à un pH basique, ce qui amplifie la compétition entre les acides durs et les bases dures au sein du solide avec un risque important de formation d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques. également, une forte acidité perturbe principalement la coordination entre cations mous et ligands azolates du fait de leur protonation. La force de complexation des ligands a aussi un effet sur la liaison de coordination, avec un pK_a élevé renforçant la liaison de coordination. Il est important de noter que les interactions ion métallique-ligand fortes sont associées à une cinétique de cristallisation plus rapide ce qui rend plus difficile le contrôle de la nucléation et de la croissance cristalline des matériaux MOFs, et donc la formation de cristaux de grande dimension [52].

Enfin, l'accessibilité aux centres métalliques, l'arrangement spatial et la connectivité de la structure, ainsi que le caractère hydrophile ou hydrophobe jouent également un rôle important dans la stabilité chimique du MOF dans son ensemble. Ainsi, il se peut qu'un MOF rendu très hydrophobe par le choix d'un espaceur perfluoré ($-\text{CF}_3$) soit beaucoup plus résistant en présence d'eau [52].

b) Stabilité thermique

Certaines applications nécessitent des solides stables thermiquement, afin de résister à des températures d'utilisation élevées (catalyse, séparation de gaz, etc.). La capacité du MOF à conserver sa structure cristalline en température est donc un prérequis indispensable pour ces applications. Typiquement, la majorité des MOFs se dégrade sous air (O_2) à des températures supérieures à 300°C . En règle générale, plus les liaisons de coordination sont fortes et/ou la structure dense, et plus le solide sera stable thermiquement. Les structures dont la partie inorganique est organisée sous forme de chaînes d'ions métalliques seront aussi généralement plus robustes que celles constituées à partir de clusters inorganiques. Dans ce dernier cas, si l'on accroît le degré de connectivité des clusters (c'est-à-dire le nombre d'ions métalliques par nœud), cela permet néanmoins de renforcer la stabilité thermique. Enfin, les MOFs possédant un ligand avec un espaceur aromatique seront plus stables thermiquement que ceux utilisant des groupements aliphatiques. Un MOF constitué à base de ligand redox sera également très sensible à l'oxydation thermique [52].

c) Stabilité mécanique

Enfin, bien que moins étudiée, la stabilité mécanique demeure un paramètre capital pour les applications comportant un stress mécanique. Deux types de stabilité doivent alors être distingués : structurale et macroscopique liée à la mise en forme des poudres. L'intégrité de la structure cristalline lors de l'application d'une pression mécanique ou d'un vide est indispensable à la conservation des propriétés intrinsèques des MOFs. On peut distinguer une tendance qui lie la stabilité mécanique à la densité du matériau, variant de manière proportionnelle ; un MOF dense sera beaucoup plus stable qu'un MOF mésoporeux de faible densité. La nature de la liaison chimique (couple métal/ligand), la symétrie du réseau, l'encombrement stérique au sein des pores sur le plan microscopique ou la forme/taille des particules sur le plan macroscopique peuvent également fortement influencer la tenue mécanique [52].

Conclusion

Dans ce chapitre, un éclairage a été mis sur la pollution de l'eau et également sur la pollution de l'eau par les colorants. Nous avons évoqué par la suite deux types de colorants, en plus d'aborder les différents Procédés d'élimination des colorants des effluents aqueux Parmi ces procédés, l'accent a été mis sur le procédé d'adsorption, qui est le moins cher et efficace et explique le concept des MOFs de ses différentes propriétés et aborde également certaines synthèses et paramètres qui affectent Synthèses des MOFs .

Référence bibliographique

[1] : **BOURAS O.**, « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation », Thèse doctorat, Université de Limoges, France, janvier 2003.

[2] : **S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju.** « Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents », J. of Envir. Chem. Engin, vol 1, pp 629-641, 2013.

[3] : **P. Rouschmeyer** « Nouveaux solides hybrides poreux luminescents à base de tétrazine », thèse doctorat, université versailles Saint-Quentin. Novembre 2015.

[4] : **GAAMOUNE SOFIANE** « le rôle des biofilms d'algues dans les traitements biologiques des eaux », thèse magister, université farhat abbas –setif, 2010.

[5] : **Fawell John, Nieuwenhuijsen Mark J,** « Impact of environmental pollution on health: balancing risk: Contaminants in drinking water », British Medical Bulletin, vol 68, p199–208, 2003.

[6] : **Xi T, Hong S, Xia F,** « Green synthesis of CuO nano flakes from $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ powder and H_2O_2 aqueous solution », Powder technology, vol 228, p 128–130, 2012.

[7] : **BENABBAS Khaled,** « Intensification de la sorption de colorants textiles par la biomasse sèche de lentilles d'eau- Effet de prétraitements chimique et mécanique du biosorbant », thèse Doctorat 3^{ème} Cycle, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2020.

[8] : **Zawlotzki Guivarch E.,** Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée, électro-fenton, application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de Doctorat, Université de Marne- La- Vallée, 24 septembre 2016.

[9] : **Florence DIEVAL, Jean-François FAFET,** « Colorants pour les matériaux textiles », Techniques de l'Ingénieur, juil. 2022.

[10] : **FEDDAL Imène,** « contribution à l'élimination d'un polluant organique, en milieu hydrique : bleu de méthylène (bm), sur des matériaux argileux modifiés » thèse doctorat, université djillali liables, Novembre 2016.

- [11] : **ROBERT, D; PARRA, S; PULGARIN, C; KRZTON, A; J.V. Weber,**
« Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface », Appl. Surf. Scien. , vol167, p. 51-58.(200).
- [12] : **GUILLARD, C; LACHHEB, H; HOUAS, A; KSIBI, M; ELALOUI, E; HERRMANN.** « Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂ », J. Photochem.Photobiol. A- Chem, vol158, p. 27-36, 2003.
- [13] : **AL-QODAH, Z,** « Adsorption of dyes shale oil ash », Water. Res, vol34 (17), p4295-4303, 2000.
- [14] : **MEENA, K; MISHRA, G.K; RAI, P.K; RAJAGOPAL, C; NAGAR, P.N,** « Removal of heavy meal ions from aqueous solutions using carbon aeogel as an adsorbent », J. Hazard. Mater, vol122, p 161–170, 2005.
- [15] : **ATTOUTI, S,** « Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants », Thèse de Doctorat en Science, 2013.
- [16] : **BARKA, N; QOURZAL, S; ASSABBANE, A; NOUNAH, A; AIT-ICHOU, Y.**
« Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxylapatite », J. Environ. Scien, vol 20 (10), p 1268-1278, 2008.
- [17] :**GUILLARD.C, DISDIER.J, MONNET.C, DUSSAUD.J, MALATO.S, BLANCO.J, MALDONADO. M.I, HERRMANN, J.M,** « Solar efficiency of a new deposited titania photocatalyst: chlorophenol, pesticide and dye removal applications », Appli. Catal. B : Environ, vol46, p. 319-332,2003.
- [18] : **RAY-CASTRO, C, LODEIRO, P,** « Propriétés acide-base de biomasse d'algue, Un modèle reflétant des effets électrostatiques et hétérogénéité chimique », Entour. Scien. Technol, vol37, p 5159-5167, 2003.
- [19] : **MAATHER, F; SAWALHA, R; PERALTA-VIDEA, J; ROMERO-GONZA´LEZ, J; DUARTE-GARDEA, M; JORGE, L; GARDEA, T,** « Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*) », J. Chem. Thermo. vol39, p 488–492, 2007.

- [20] **Fassi, S.** Elimination de deux colorants (Vert de Bromocrésol et Rouge de Crésol) de structure semblable, par des techniques photochimiques et sonochimiques en milieu aqueux homogène et hétérogène.2014.
- [21] **S.H. Huang , D.H. Chen.** Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 174-179, 163 .2009.
- [22] : **N. Barka.** «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté», thèse doctorat en science, Agadir, 2008.
- [23] **M. El Azzouzi.** «Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau», thèse de doctorat d'état, Université Mohammed V-Agdal Rabat-Maroc, 1999.
- [24] :**M. Mekaoui,** «Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau». Thèse de Doctorat d'Etat Université Mohammed V, 2001.
- [25] : **W.J. Weber,** «B.M. Vanvliet. In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase», Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1, 2010.
- [26] : **S. Lian-Ming SUN, M. Francis.** «Adsorption- aspects théoriques, procédés de traitement des eaux potables», industrielles et urbaines, techniques de l'ingénieur, (J 2730), 2003.
- [27] : **K.E. Noll, V. Gounaris, W.S. Hou.**« Adsorption technology for air and water pollution», Lewis, Chelsea,USA, p 1-22,1992.
- [28] : **Z. Marzougui.**« Elaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption, thèse de doctorat en chimie», université de Sfax, 2016.
- [29] : **Nordine Narimane,** «Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique», These De Doctorat, Universite Djillali Liabes, 2018.
- [30] : **TAZEROUTI, Nassima.** «Traitement des effluents liquides de l'industrie du cuir par adsorbant produit de la lignine sulfatée». thèse de magister en génie tannerie. Université M'Hamed Bougara De Boumerdes, p. 15, 2012.

[31] : **BOULKRAH, Hafida.** « Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants». Thèse De Magister en Pollution chimique et environnement. Université Du 20 Août 1955 Skikda, p. 60, (2008),

[32] : **ERRAIS, Emna.** « Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques». thèse de doctorat université Strasbourg, p. 60, 2011.

[33] : **SEDIRA, Nora.** « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes». Thèse de magister en Environnement et traitement des eaux. Université Souk Ahras, p. 32, 36, 45,2013.

[34] : **CHAOUCH Noura.** « Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées». thèse de doctorat. Université hadj Lakhdar–Batnap. 23, 41, (2014).

[35] : **AZIRI, Sabrina.** «Étude de l'adsorption du nickel par des biosorbants». thèse de Magister en chimie de l'Environnement université Tizi-Ouzou, p. 12, 20, 2012.

[36] : **YAHIAOUI, Nouara.** « Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif». Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, p. 35, 45, 2012.

[37] : **HILLEL, Maiza,** « Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain». Ingénieur d'état en Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p 4, 18, 2009.

[38] : **BOUCIF Assia Epouse Allam.** «Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Métribuzine) sur un charbon actif en poudre». thèse de Magister en Génie de l'Environnement Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, p. 11, 14, 2009.

[39] : **Y. Feng, J.L Gong, G.M. Zeng, Q.Y. Niu, H.Y. Zhang, C.G. Niu, J.H. Deng, M. Yan.** «Adsorption of Cd (II) and Zn (II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents», Chemical Engineering journal, vol 162,p487- 494, 2010.

[40] : **Y.T. Zhou, H.L. Nie, C.B. White, Z.Y. He, L.M. Zhu.** «Removal of Cu⁺² from aqueous solution by chitosan-coated magnetic nanoparticles modified with α -ketoglutaric acid », Journal of Colloid and Interface Science, vol 330 ,p 29-37,2009.

- [41] : **PIEROTTI, R., ROUQUEROL, JJPAC, et al.** «Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity». *Pure Appl Chem*, vol. 57, no 4, p. 603-619, 1985.
- [42] : **K. S. W. Sing.**« Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity», *Pure Appl. Chem.* Vol 54 , p2201-2218,1982, (1982)
- [43] : **J. Bonnefoy.** « Conception de nouveaux matériaux hybrides types MOFs bio-inspirés à fonctionnalités avancées pour la catalyse », thèse doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, Français.2016.
- [44] : **H. TALMOUDI** « Elaboration et caractérisations de nanofibres obtenues par l'électrofilage de mélanges polymère/nano-objet », thèse doctorat, UNIVERSITE DE MONASTIR Et UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE , Février 2018.
- [45] : **Anish Khan, Francis Verpoort, Abdullah M. Asiri, Md Enamul Hoque, Anwar L. Bilgrami, Mohammad Azam, K. Chandra Babu Naidu,** « Metal-Organic Frameworks for Chemical Reactions», p274-276, édité par (Susan Dennis), Elsevier, lieu d'édition (United Kingdom) ,2021
- [46] **Cotton, F. A., Wilkinson, G., &Gaus, P. L.** *Basic inorganic chemistry.* John Wiley & Sons. (1995).
- [47] **Kitagawa, S., Kitaura, R., &Noro, S. I.** Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(18), 2334-2375. . (2004).
- [48] **Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C. W., Everett, D. H., Haynes, J. M., Pernicone, N., ...& Unger, K. K.** Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 66(8), 1739-1758, (1994).
- [49] **Jbilou, F.** *Élaboration de matériaux à base de farine de maïs: évaluation et compréhension des relations entre structure et cinétique de biodégradation (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).* (2011).
- [50] **Fletcher, A. J., Thomas, K. M., &Rosseinsky, M. J.** Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(8), 2491-2510. (2005).

[51] **Rosseinsky, M. J.** Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility: metal-organic open frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73(1-2), 15-30. . (2004).

[52] : **Farid NOUAR, Georges MOUCHAHAM, Christian SERRE**, « Metal-Organic Frameworks (MOFs) - Fabrication, propriétés et applications », *Techniques de l'Ingénieur*, décembre p 6-11, 2021.

[53] : **Yujie ZHANG**, « Nouvelle génération de batteries Li-Air basées sur l'utilisation des MOFs flexibles (Metal-Organic Frameworks) », Thèse de doctorat, l'université Paris-Saclay, avril 2022.

[54] : **Abdulraheem Anumah, Hitler Louis, Saud-uz-Zafar , Adejoke T. Hamzat, Oluwatobi O. Amusan, Amos I. Pigweh , Ozioma U. Akakuru, Aderemi T. Adeleye, Thomas O. Magu** , « Metal-Organic Frameworks (MOFs): Recent Advances in Synthetic Methodologies and Some Applications », *Chemical Methodologies*,vol 3,p290-293, May 2019

[55] : **M. Damien Foucher**, « Impact de l'eau sur la flexibilité des MOFs », thèse de doctorat, L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY, septembre 2016.

[56] : **Sanju Soni, Parmendra Kumar Bajpai, Charu Arora**, « A review on metal-organic framework : Synthesis, properties and application », *Characterization and Application of Nanomaterials*, Volume 3 ,Issue 2,p 92-93. 2020,

Chapitre II

Technique expérimentales
et caractérisation

II.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes méthodes de préparations des MOFs (Fe-MOFs, Ni- MOFs et Cr- MOFs) et le colorant étudié. Nous allons définir aussi l'ensemble des techniques de caractérisation utilisée dans ce travail : la diffraction des rayons X (DRX) et la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF).

II.2. Produits utilisés

Les expériences menées dans le cadre de cette étude dans divers conditions ont nécessité les produits chimiques présentés dans le tableau suivant (Tableau II.1)

Tableau II.1 : Quelques propriétés des produits utilisés.

	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Température d'ébullition (°C)	Densité g/cm ³
Nitrate de chrome nanohydraté	Cr(NO ₃) ₃ 9H ₂ O	400.21	>100 se decompose	1.85
Fer(III) chlorure hexahydraté	FeCl ₃ 6 H ₂ O	270.33	280	1.82
Nitrate de Nickel hexahydraté	Ni(NO ₃) ₂ 6 H ₂ O	290.81	137	2.05
Acide téréphtalique	C ₈ H ₆ O ₄	166.1308	Se decompose	1.522
N, N diméthylformamide	C ₃ H ₇ NO	73,0938	153	944
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46,07	78,37	0,789
Bleu méthylène	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS	319,85	Se decompose	1.757
Hydroxide de sodium	NaOH	39.997	1388	2.13
Acid chlorhydrique	HCl	36.461	-85.05	0.00149

II.3. Synthèse des MOFs

II.3.1. Synthèse de Fe-MOFs

Dans une expérience typique (Figure II.1), 0,410 mg de l'acide téréphthalique a été dissous dans 60 ml de DMF pour donner une solution claire. Ensuite, 0,4 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été ajouté à la solution et mélangé pendant 10 min. Ensuite, 30 ml d'éthanol ont été ajoutés au volume égal de la solution préparée et le mélange a été transféré dans un autoclave à téflon et conservé à 100°C pendant 24 h. Après refroidissement à la température ambiante, le précipité orange a été obtenu par centrifugation lavée au DMF et séchée pendant la nuit à 50°C .

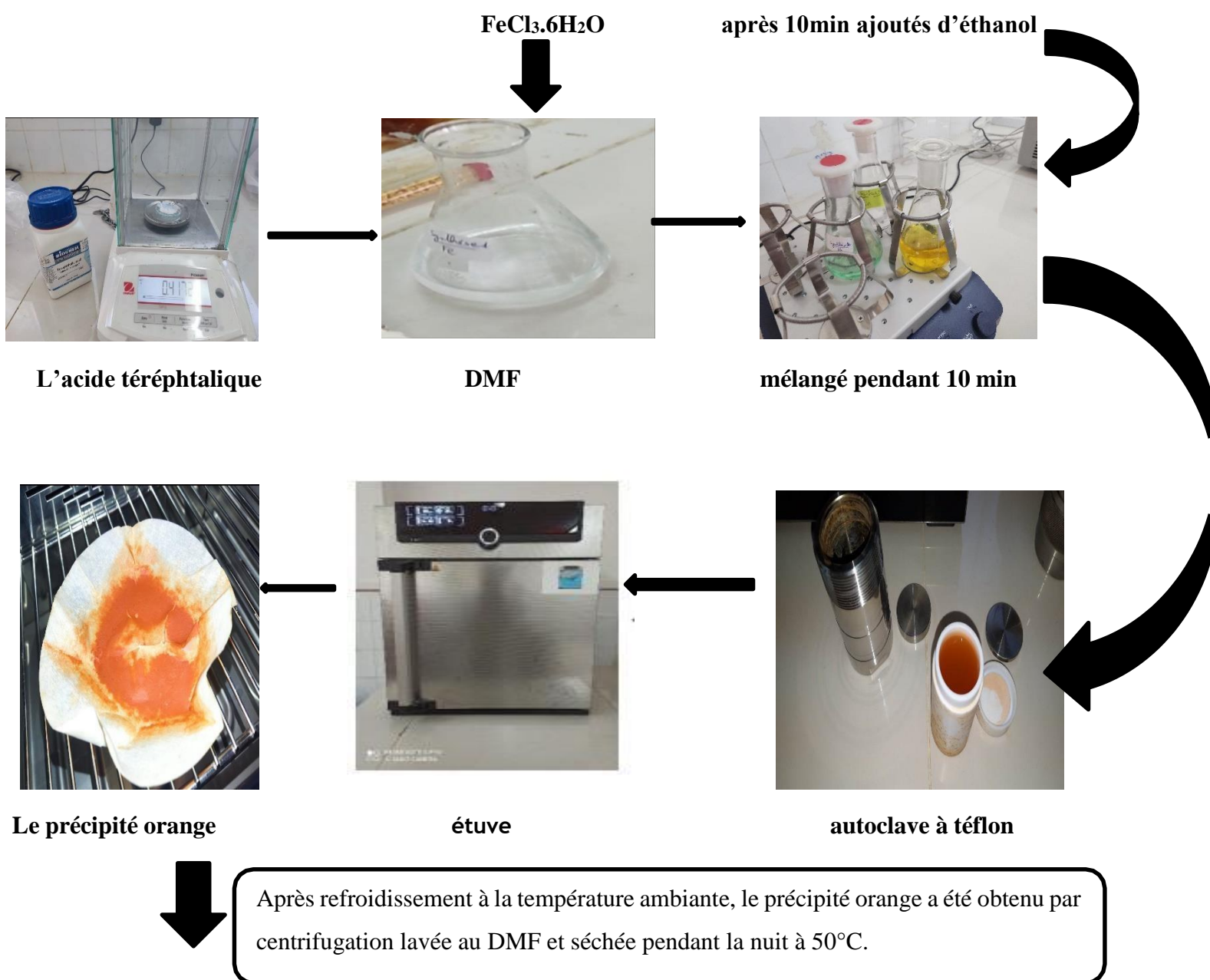


Figure II.1 : Les étapes de préparation de Fe-MOFs

II.3.2. Synthèse de Ni-MOFs

Pour la synthèse de Ni-MOFs (Figure II.2), 2 mmol de l'acide téréphtalique et 2 mmol de Ni (NO₃)₂.6H₂O ont été dissous dans un mélange de 35 ml de DMF, 2,5 ml d'éthanol et 2,5 ml d'eau Distillé. La solution claire a ensuite été chauffée à 100°C pendant 24 h dans un autoclave revêtu de téflon. Après refroidissement à température ambiante, le précipité vert a été obtenu par centrifugation, lavé avec du DMF frais et séché à 50°C (Yang et Bai, 2019).

On ajout éthanol et d'eau Distillé

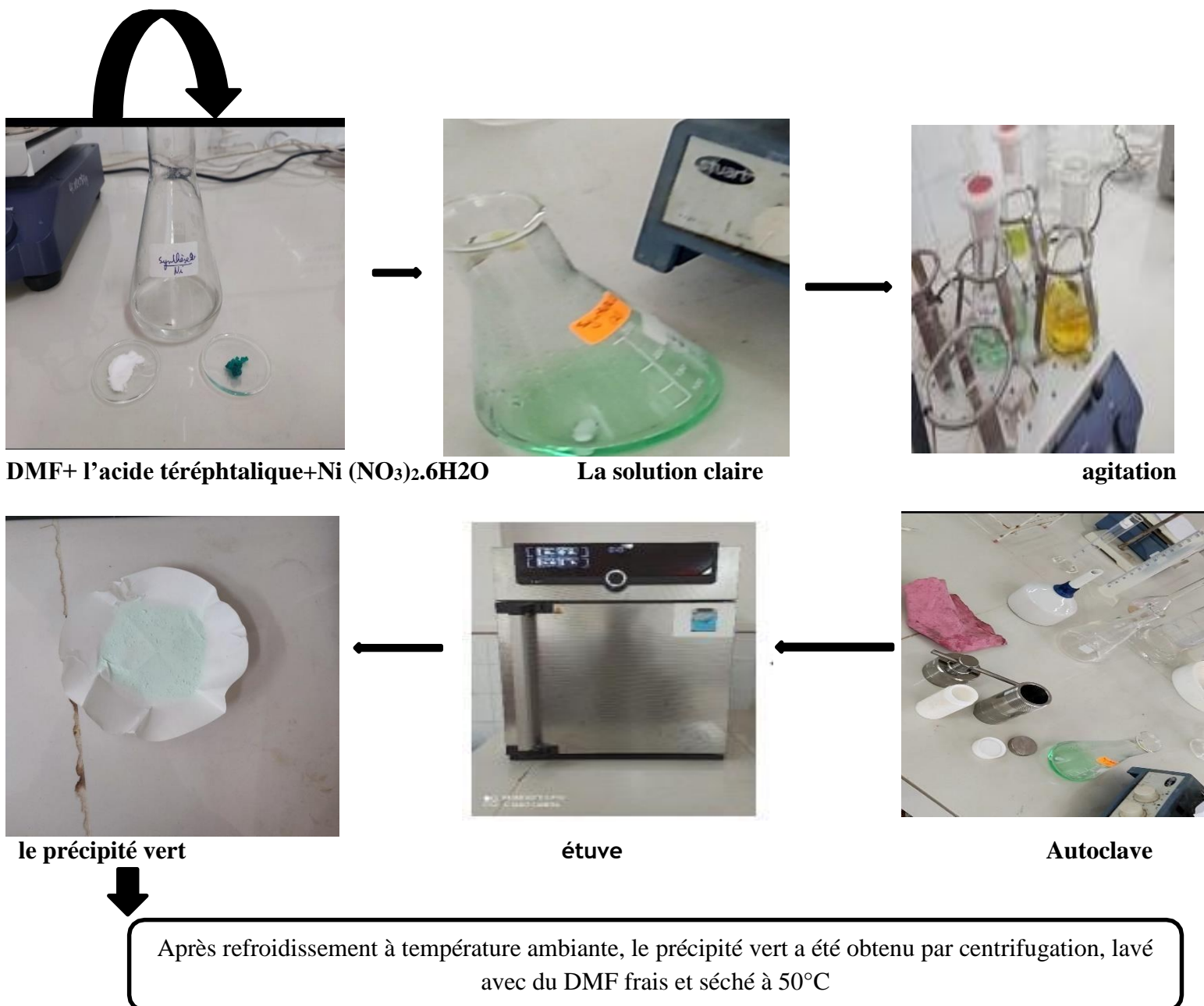


Figure II.2 : Les étapes de préparation de Ni-MOFs

II.3.3. Synthèse de Cr-MOFs

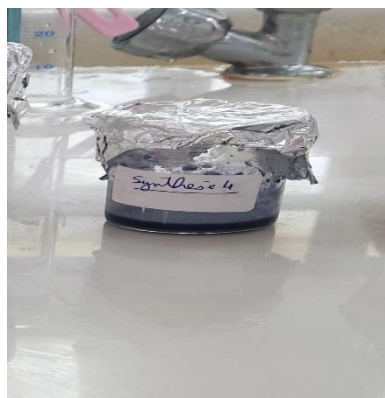
A. Synthèse de MIL-53 (Cr)

Le MIL-53 (Cr) a été synthétisé de façon hydrothermale [1] par la réaction du nitrate de chrome nanohydraté $\text{Cr}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O}$ (0.4g, 10^{-3} mol) avec l'acide téréphtalique H_2BDC (0.083g, $0.5 \cdot 10^{-3}$ mol) dans l'eau distillée (1.44g, 10^{-3} mol) sous agitation pendant 2 heures, la réaction a été effectuée dans un autoclave de 45ml. Ce dernier est resté dans un étuve pendant une nuit à 100°C . Après filtration et lavage avec le DMF, on obtient des cristaux Marron, (Figure II.3)

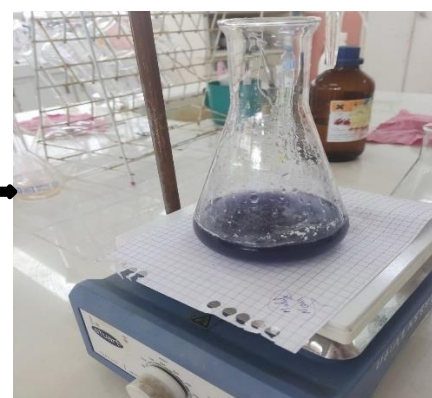


$\text{Cr}(\text{NO}_3)_9\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{BDC}$

Dans l'eau distillée



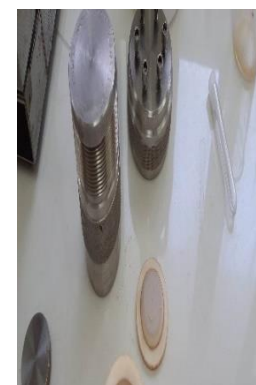
la solution



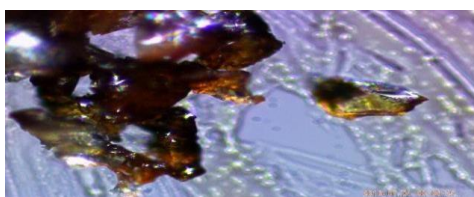
Agitation



étuve



autoclave



Des cristaux Marron

Figure II.3 : Les étapes de préparation de MIL-53 (Cr)

B. Synthèse de MIL-101 (Cr)

Le MOF-101 a été synthétisé selon la littérature.[2] 0.166 g de H₂BDC (1 mmol) et 0.4 g de nitrate de chrome nanohydraté (1mmol) ont été dissout dans 14.4 ml de H₂O sous agitation pendant 2h . La réaction a été effectuée dans un autoclave de 45ml. Après filtration et lavage avec de DMF et l'éthanol, on obtient une poudre Verte, (figure II.4).

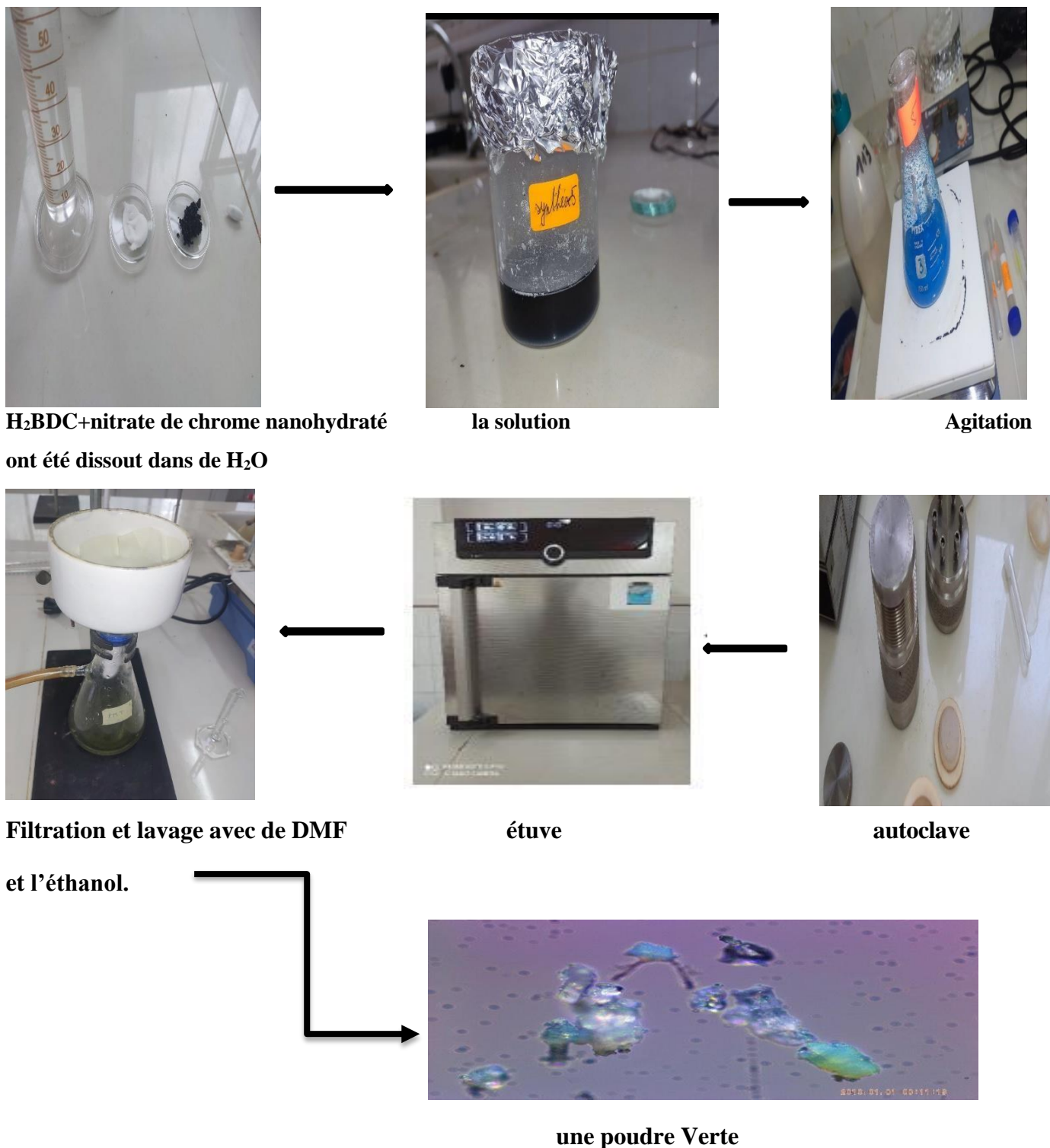


Figure II.4 : Les étapes de préparation de MIL-101 (Cr)

II.4. Méthodologie d'analyse du colorant étudié (L'adsorbat)

II.4.1. Généralités sur le bleu de méthylène (BM)

Le colorant utilisé dans cette étude est le bleu de méthylène (BM), c'est un colorant cationique couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et du papier [3,4]. C'est une poudre de couleur vert foncé qui existe sous la forme hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [5], mais la forme la plus courante est la forme trihydraté [6]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable, c'est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [7]. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne.

Le bleu de méthylène est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citons quelques usages de ce composé :

- ✓ Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques [8].
- ✓ Il accélère la réduction des méthémoglobines [8].
- ✓ Un antiseptique [8]
- ✓ Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [9].

Le bleu de méthylène peut provoquer des brûlures oculaires responsables de blessures permanentes aux yeux de l'homme et des animaux, son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion par la bouche produit une sensation de brûlure, provoque des nausées, des vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes [10].

La formule moléculaire du BM est $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ [11]. La structure moléculaire de ce colorant est représentée sur(la figure II.5).

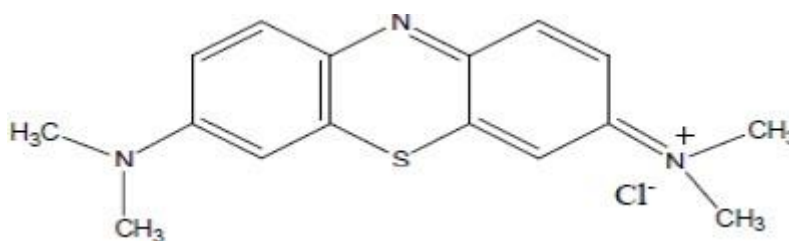


Figure II.5 : Structure moléculaire du bleu de méthylène [11].

II.4.2. Préparation des solutions du bleu de méthylène (BM)

Pour préparer une solution mère étalon le bleu de méthylène (BM) à 1000 mg/l, On dissout 1g du bleu méthylène dans 1000 ml d'eau distillée dans une fiole jaugé à l'aide d'un agitateur magnétique nous avons obtenu une solution homogène. Le pH des solutions est de 6,32. Les solutions filles étalons de ce colorant sont obtenues par dilution de la solution mère avec différents volumes d'eau distillée. A partir de solution mère déjà préparées nous avons pris les volumes suivants en ml (10, 20, 30, 40, 50, 100). Chaque volume de la solution est dilué jusqu'à (100 ml). Pour obtenir les concentrations des solutions préparées, nous avons utilisé l'équation de dilution suivante :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

Avec

C_1 : concentration de la solution mère

C_2 : concentration de la solution fille

V_1 : volume de la solution mère à prélever

V_2 : volume de la solution fille

II.4.3. Méthode d'analyse du bleu de méthylène (BM)

➤ Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique relativement récente qui doit son essor aux progrès de la mécanique quantique ; elle permet, entre autres d'identifier une substance chimique et de détermine la concentration d'un soluté dans une solution, par l'interaction des électrons des molécules du soluté (appelé chromophore) avec la lumière.

Lorsque celui-ci traverse la solution, une partie de son rayonnement est absorbée par les molécules présentes dans la solution, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert.

$$A = \log(I_0/I) = K \cdot C \cdot l$$

Avec :

A : absorbance ;

I : intensité du faisceau émergent(A) ;

I_0 : Intensité du faisceau incident (A) ;

K : coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ($\text{l.cm}^{-1}.\text{g}^{-1}$) ;

C : concentration massique du composé dosé (g/l) ;

l : épaisseur de la cuve (cm).



Figure II.6 : un spectrophotomètre

II.5. Les technique de caractérisation

II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse non destructive par diffraction des rayons X est une technique puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques dès lors que les matériaux considérés sont cristallins : elle peut être en effet utilisée pour le suivi de production dans une usine (contrôle de la qualité), dans les cimenteries, les fabriques de céramique, mais aussi dans l'industrie pharmaceutique. Cela sert notamment à vérifier que l'on a bien obtenu le produit sous la forme cristallographique désirée ou qu'on n'a pas fabriqué une autre molécule de même formule, mais de forme différente [12].

➤ Principe de fonctionnement

La poudre, constituée d'innombrables cristallites (cristallites), est bombardée par un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde connue provenant de la contre cathode de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes et de fenêtres situées devant et derrière l'échantillon. Ce dernier est placé sur un porte-échantillon qui tourne dans un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant

d'augmenter le nombre d'orientations possibles du plan de maillage (hkl). Les particules sont orientées aléatoirement et il y aura toujours une famille de plans qui provoquent la diffraction, c'est-à-dire vérifiant la relation de BRAGG (figure II.7) [13].

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

Où :

θ : est l'angle de diffraction.

λ : longueur d'onde des rayons X.

d_{hkl} : distance entre réticulaire caractérisant la famille de plans repérés par les indices h,k,l.

n : ordre de réflexion (nombre entier).

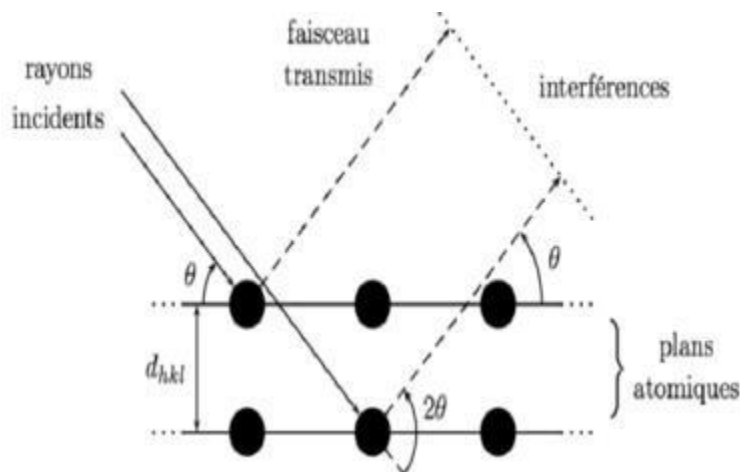


Figure II.7. Principe de diffraction des rayons X (DRX).

Une Analyse d'un diagramme de diffraction X sur poudre permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [14]

✓ La position : la détermination des positions des raies permet de remonter à la phase cristalline et à ses paramètres de maille.

✓ La forme : la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.

✓ L'intensité relative : la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline

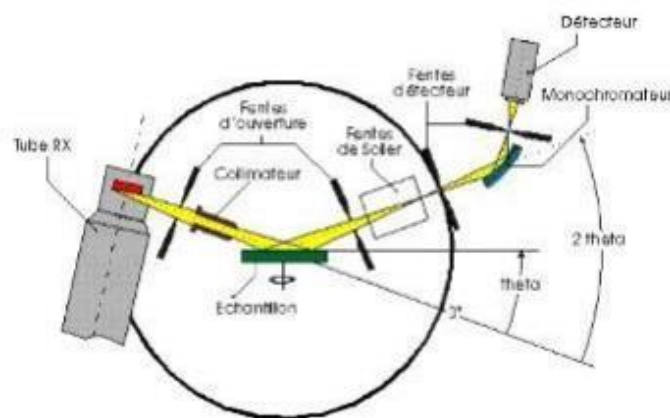


Figure II.8. Schéma de principe de diffractomètre

II.5.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [15]. (Figure II.9)

➤ Principe

Lorsque la longueur d'onde (énergie) fournie par le faisceau se rapproche de l'énergie vibratoire de la molécule, celle-ci va absorber le rayonnement et enregistrer une diminution d'intensité réfléchi ou transmise.

La gamme infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond à la gamme d'énergie vibratoire moléculaire.

L'analyse est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, qui envoie un rayonnement infrarouge à l'échantillon et mesure la longueur d'onde et l'intensité d'absorption par le matériau.

Le faisceau infrarouge de la source A est dirigé vers un interféromètre de Michelson, qui modulera chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans un interféromètre, le faisceau lumineux atteint un séparateur de faisceau. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers le séparateur de faisceau et est dirigé sur le miroir mobile.

Lorsque les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives se produisent selon la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est ensuite

réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon, où l'absorption se produit. Le faisceau atteint ensuite un détecteur pour être converti en un signal électrique.



Figure II.9 : Appareil de Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

II.6. Conclusion

Ce chapitre a pour but de présenter les différentes méthodes de préparation des MOFs et deux techniques de caractérisation qui ont été utilisées pour la détermination des propriétés structurales des différents composés synthétisés pendant ce travail.

Référence bibliographique

- [1]: **F. Millange, C. Serre, et F. Férey**, « Synthesis, structure determination and properties of MIL-53A and MIL-53Ht: the first Cr(III) hybrid inorganic-organic microporous solids: Cr(III) (OH). $\{O_2C-C_6H_4-CO_2\} \cdot \{HO_2C-C_6H_4-CO_2H\}_x$ », *Chem. Comm.*, 822-823, 2002.
- [2]: **M. Suresh, B. David Raju et K. S. Rama Rao**, « Metal organic framework MIL-101(Cr) for dehydration reactions », *J. Chem. Sci.*, 527–532, 2014.
- [3]: **M. Rafatullah, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad**. « Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177, 70–80 », 2010
- [4] **Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman**. « Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164, 53–60 », 2009.
- [5] **T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storey**. « The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 8074–8082 », 2012.
- [6] **R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa**. « Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue. Thieme », 2006.
- [7] **S. Tahiri**, Traitement et valorisation des déchets solides industriels, Thèse de Doctorat Faculté des Sciences Ain Choch, Casablanca.
- [8] **K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri**. « Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials B* 84, 57–71 », 2001.
- [9] **V. S. Sukumaran, A. Ramalingam**. « Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. *Journal of Quantum Information Science* 1, 69-72. 647- 670 », 2011.
- [10] **Ghosh D et K.G. Bhattacharyya**. « Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20, 295-300. », 2002
- [11] **Reffas Abdelbaki**, Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir de marc de café, thèse de Doctorat en Sciences en génie des procédés, université Mentouri-Constantine, 2010.

[12] **MONCEL, M.** Méthodes physiques d'analyse en métallurgie. Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques, (M260), M260-1 ,(1991).

[13] **Bouchaala, N.** Etude Des Propriétés Structurale et Physico-Chimique Des Systèmes Nd-Fe-Co. 2017.

[14] **Ajrouti, L.** Ferrites de Cobalt Nanostructurés; Élaboration, Caractérisation, Propriétés Catalytiques, Électriques et Magnétiques. 2011.

[15] **Wojtkowiak, B.; Chabanel, M.** Spectrochimie Moléculaire; Technique et documentation Paris, 1977.

Chapitre III

Résultats Et Discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons exposerons les résultats obtenus après la caractérisation des différents produit synthétisé (Fe- MOFs, Ni- MOFs et Cr- MOFs). Nous présenterons par la suite l'efficacité du MOFs que nous allons préparer pour l'élimination d'un polluant (Bleu de méthylène) par la méthode d'adsorption. Nous avons également étudié l'influence de différents paramètres opératoires tels que le pH, la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du BM.

III.2. Caractérisations des MOFs

III.2.1. Les MOFs à base de fer Fe-MOFs

A. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

La figure III.1 illustre le spectre FTIR du Fe- MOFs synthétisé. Les pics caractéristiques de ce dernier sont clairement identifiés et sont en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature. En effet, le pic localisé à 3133cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons C-H aliphatiques, le pic situé à 1581cm^{-1} est dû aux vibrations d'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique. On note par ailleurs la présence de deux pics caractéristiques du BDC situés à 1383cm^{-1} 1096cm^{-1} attribués respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique du groupe COO^- et une autre bande située à 746cm^{-1} due à la du cycle aromatique du BDC hors du plan traduisant la coordination réussie des cations Fe^{2+} avec le BDC [1].

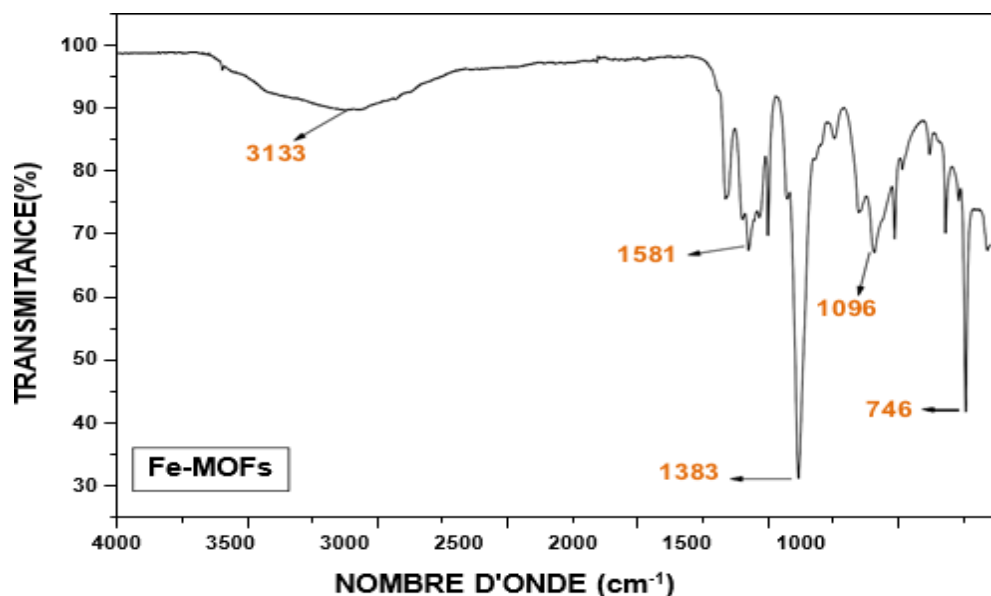


Figure III.1 : Spectre IRTF du Fe-MOFs.

B. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure III.2 représente le spectre DRX de Fe-MOFs et du MOF-2. Il présente plusieurs pics de diffraction à $2\theta = 10,31$; $19,34$; $27,22$; $34,14$ et $39,34^\circ$. L'intensité des pics traduit une cristallinité élevée du Fe-MOFs synthétisé. Les positions des pics sont cohérentes avec celles rapportées dans la littérature [2].

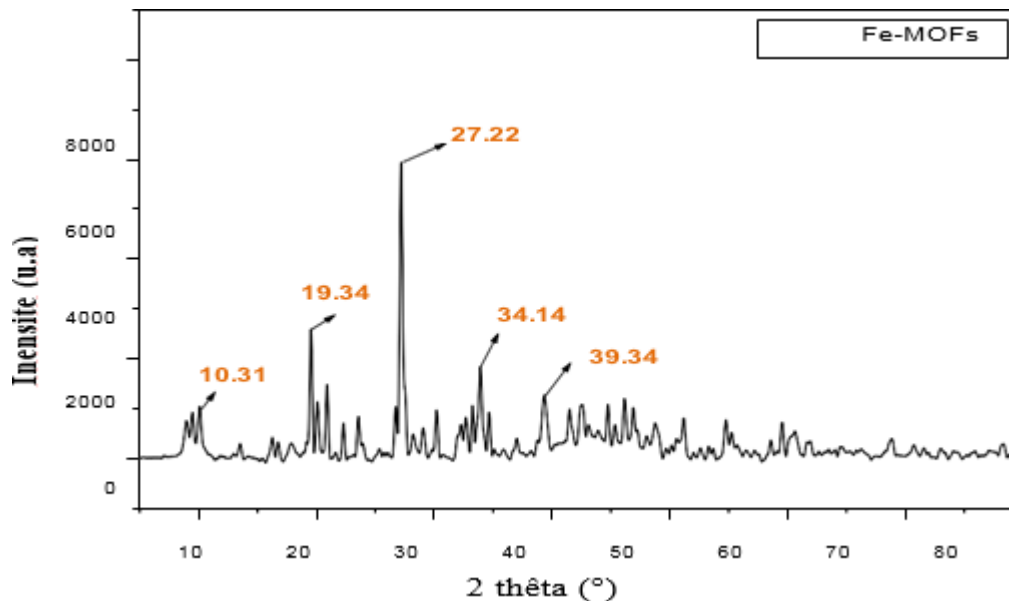


Figure III.2 : Spectre DRX du Fe-MOFs

III.2.2. Les MOFs à base de nickel Ni-MOFs

A. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Le spectre du Ni-MOFs synthétisé (figure III.3) est quasi identique au spectre du Ni-MOFs trouvé dans la littérature [1-3]. Il montre :

- ✓ Une bande large située à 3159 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons OH des molécules d'eau et des composés organiques non volatile (DMF) adsorbés.
- ✓ Une bande intense à 1374 cm^{-1} attribuée à l'élongation symétrique des liaisons C-O du groupement carboxylate
 - ✓ La bande située à 1545 cm^{-1} correspondant à la vibration de valence asymétrique de O=C-O
 - ✓ La bande située à 1016 cm^{-1} correspond aux liaisons de déformation C-O du

groupement carboxylate.

- ✓ Un groupement C-N est observé aux environs de 1266 cm^{-1} dû à la présence du solvant DMF.

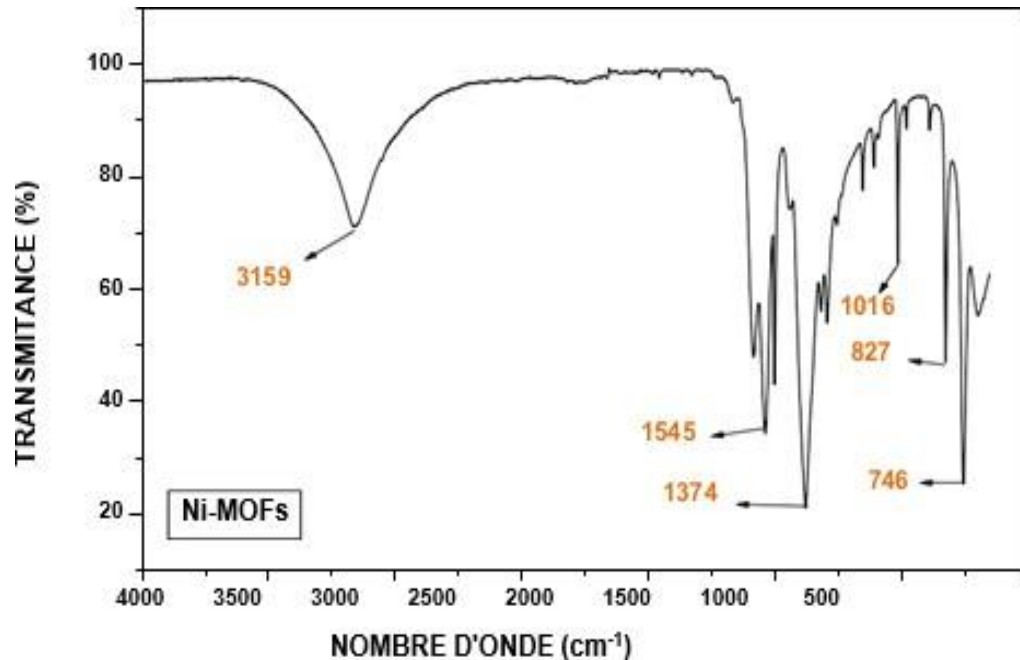


Figure III.3 : Spectre IRTF MOF-Ni.

B. Diffraction des rayons X (DRX)

Le spectre DRX du MOF-Ni obtenu (Figure III.4) est identique au spectre de la littérature caractérisé par l'apparition de pics $2\theta = 9,73^\circ$; $19,15^\circ$; $24,15^\circ$; $26,65^\circ$; $40,30^\circ$ [4] ce qui confirme sa pureté. La netteté et l'intensité des pics indiquent une cristallinité élevée du produit synthétisé.

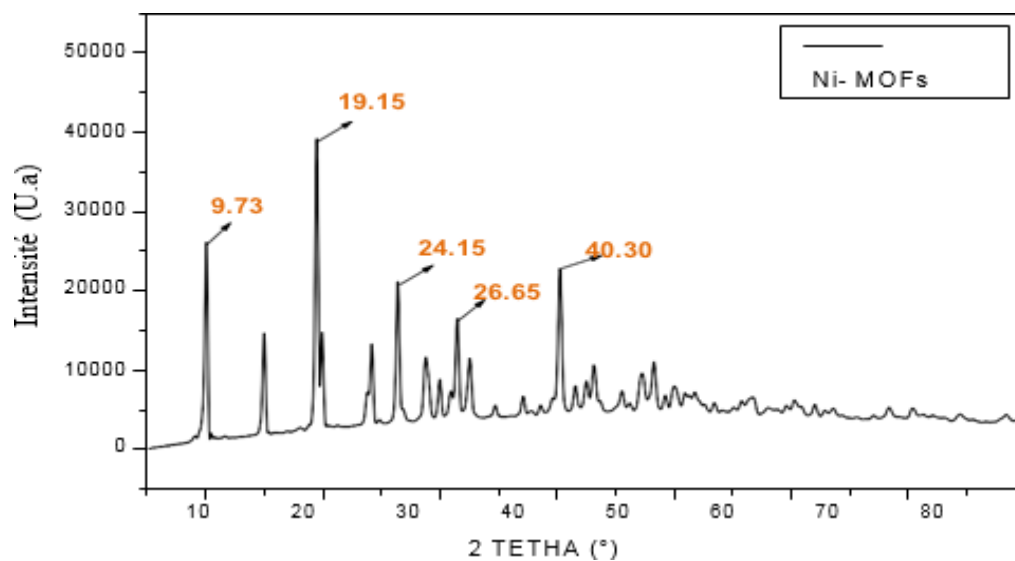


Figure III.4 : Spectre DRX MOF-Ni.

III.2.3. Les MOFs à base de Chrome Cr-MOFs

III.2.3.1. Caractérisation de MIL-53 (Cr)

A.

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Le spectre IR de MIL-53 synthétisé est donné dans la figure III.5.

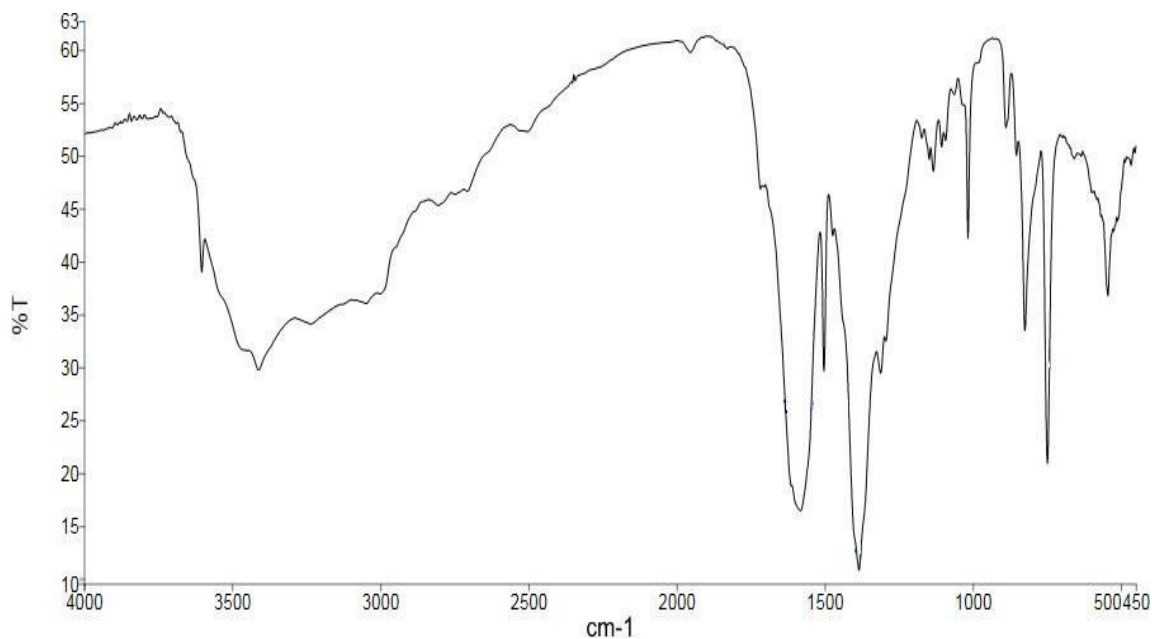


Figure III.5 : Spectre IR de MIL-53 synthétisé hydrothermale.

Les différentes fréquences des groupements caractéristiques de MIL-53 sont résumées dans le tableau suivant (tableau III.1).

Tableau III.1 : Les fréquences des groupements caractéristiques de MIL-53

Liaison	MIL-53
O-H	3413,99 (élongation, intense et large)
O=C-O ⁻ (asymétrique)	1503,95/1582,86 (élongation, m et F)
O=C-O ⁻ (symétrique)	1384,39 (élongation, F)
C-C (aromatique)	1017,09 (élongation, m)
C-H (aromatique)	824,73/748,65 (déformation, m)
C-N	1020 (élongation, f)

✓ L'absorption caractéristique du groupement O=C-O⁻ est observée à 1384,39 (élongation, F) qui correspond de groupement carboxylate de BDC.

✓ L'absorption caractéristique du groupement C-N est observée à 1020 cm⁻¹ due à la présence de solvant DMF dans les pores.

✓ Les deux bandes moyennes sont observées à 1503,95 cm⁻¹ et 1582,86 correspondent à la vibration de valence du groupement O=C-O⁻ de l'acide benzendicarboxylate de le BDC.

✓ On note la présence plusieurs bandes qui peuvent être assignées aux vibrations du groupement C-H de hors de plans de BDC dans la région 1300 et 700 cm⁻¹ [5].

B. Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure III.6 représente le spectre DRX de MIL-53 de la littérature [6]. Le spectre DRX du MIL-53 synthétisé dans notre laboratoire est présenté dans la figure III.7.

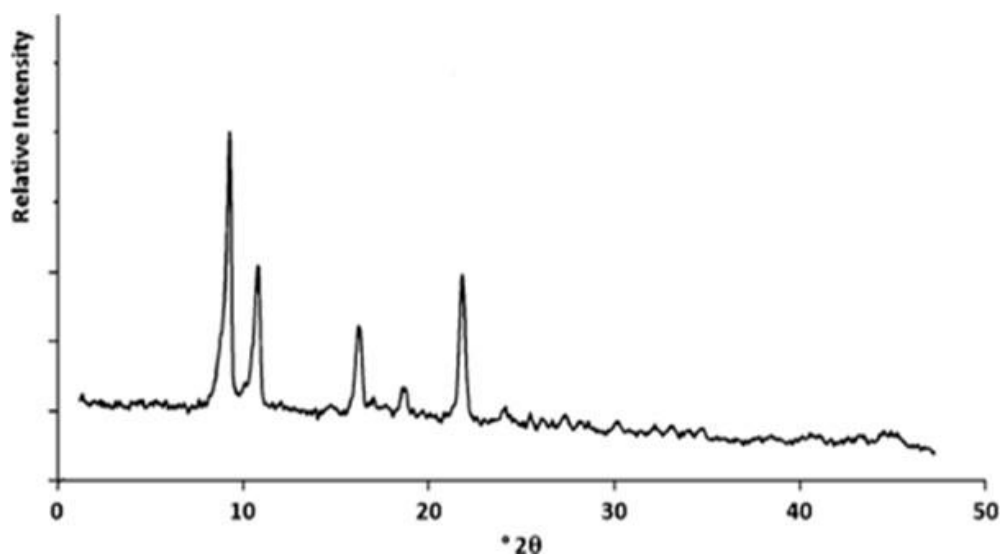


Figure III.6 : Spectre DRX de MIL-53 (Cr) de la littérature [6].

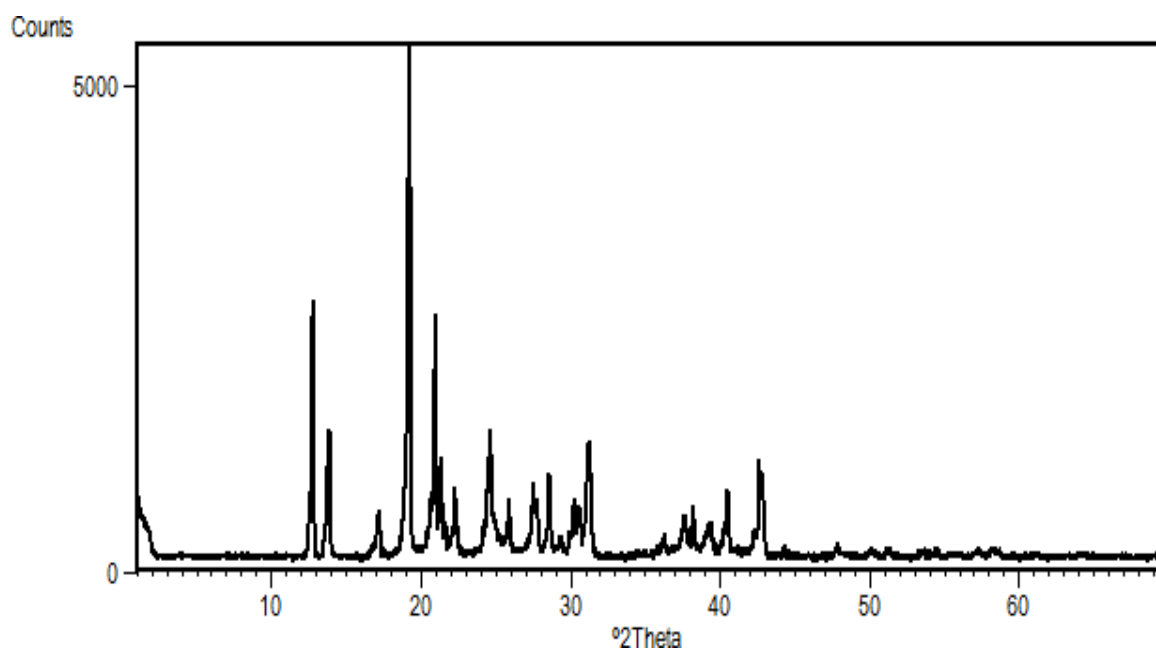


Figure III.7 : Spectre DRX de MIL-53 (Cr) .

La présence de pics supplémentaires par rapport au diffractomètre de référence, suggère une structure totalement différente sinon la présence d'une ou plusieurs phases supplémentaires. Ces résultats requièrent une investigation subséquente (consultation banques de données, recherche maille cristalline, indexation, résolution structurale...).

III.2.3.2. Caractérisation de MIL-101 (Cr)

A. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Le spectre IR de MIL-101 synthétisé est donné dans la figure III.8.

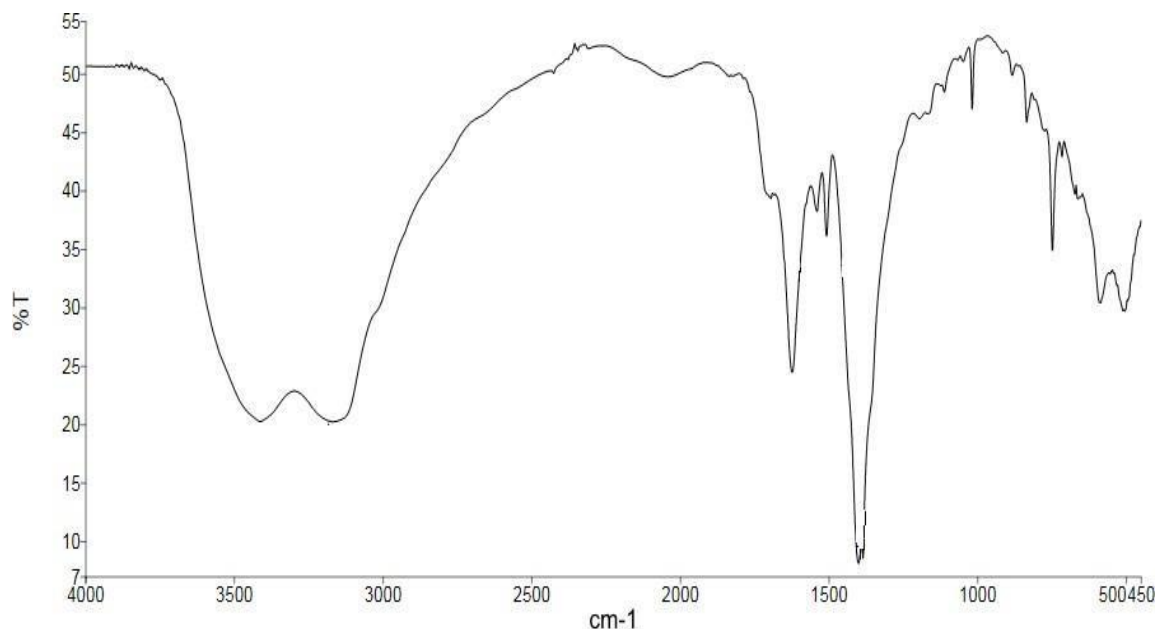


Figure III.8 : Spectre IR de MIL-101 (Cr).

Les différentes fréquences des groupements caractéristiques de MIL-101 (Cr) sont résumées dans le tableau suivant (tableau III.2).

Tableau III.2 : Les fréquences des groupements caractéristiques de MIL-101 (Cr).

Liaison	MIL-101
O=C-O ⁻ (symétrique)	1384,83 (élongation, F)
O=C-O ⁻ (asymétrique)	1619,17 (élongation, m)
O-H	3415,77 (élongation, F et large)
C-H (aromatique)	880 (déformation, f)
C-N	1020 (élongation, f)
C-C (aromatique)	1100 (élongation, f)
C-O	1220 (élongation, f)

✓ La bande qui se situe à $3415,77\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de valence du groupement OH de l'eau qui est liée au chrome.

✓ On note la présence d'une bande intense d'adsorption à $1384,83\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de valence symétrique du $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$ de ligand BDC.

✓ L'absorption caractéristique du groupement $\text{O}=\text{C}-\text{O}^-$ asymétrique est observée à $1619,17\text{ cm}^{-1}$.

✓ L'absorption caractéristique du groupement C-N est observée à 1020 cm^{-1} due à la présence de solvant DMF dans les pores.

✓ La bande qui se situe à 1220 cm^{-1} correspond à la vibration de valence de C-O du Groupement carboxylate.

✓ On note la présence d'une bande à 880 cm^{-1} (déformation, f) est due à Déformation de C-H aromatique de benzène [7].

B. Diffraction des rayons X (DRX)

La Figure III.9 représente le spectre DRX de MIL-101(Cr) synthétisés par M SURESHAJ [7].

Le spectre DRX de MIL-101 synthétisé dans notre laboratoire est présenté dans la (Figure III.10).

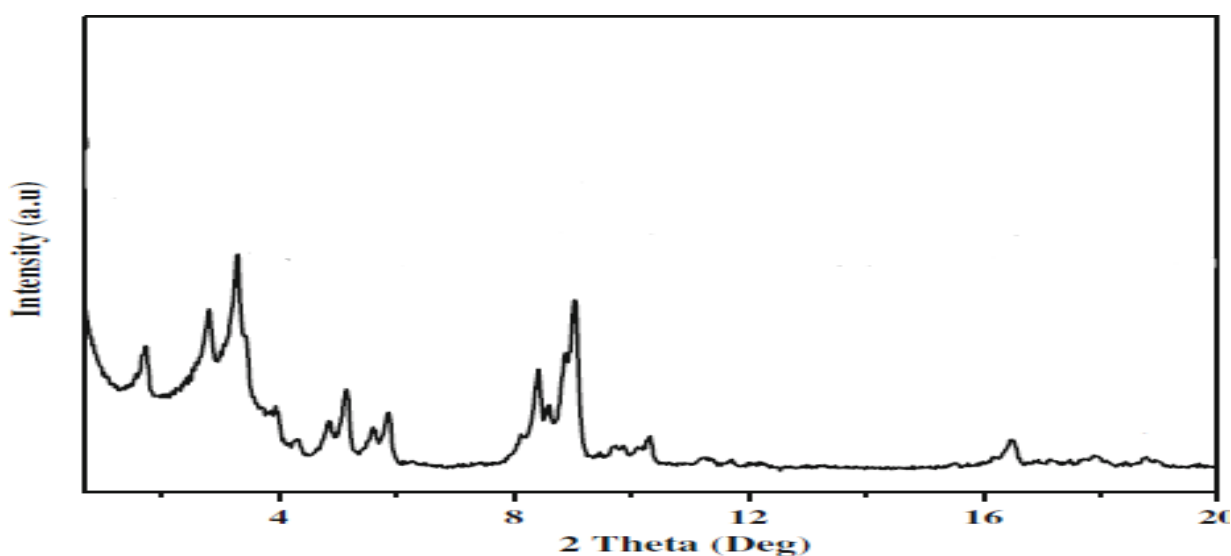


Figure III.9 : Spectre DRX de MIL-101 de la littérature [7].

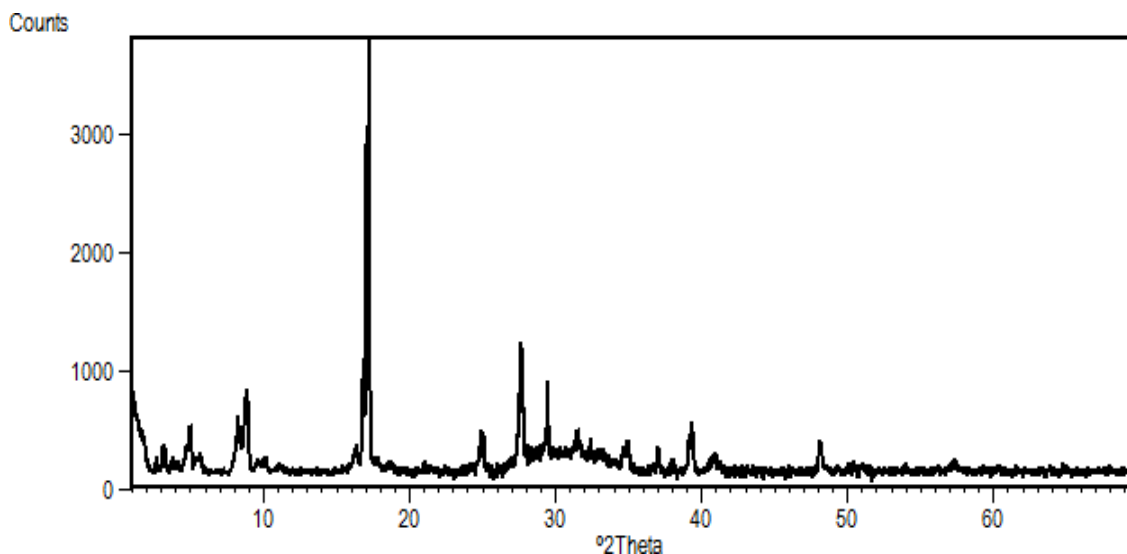


Figure III.10 : Spectre DRX de MIL-101 synthétisé.

La présence de plusieurs pics au-dessous de 10° suggère une porosité conséquente. La présence de pics supplémentaires par rapport aux diffractogramme de référence, bien qu'ils soient limités à 20° , suggère une structure totalement différente sinon la présence d'une ou plusieurs phases supplémentaires. Ces conclusions impliquent la nécessité d'une recherche plus approfondie (consultation banques de données, identification de phases, recherche maille cristalline, indexation, résolution structurale...).

III.3. Analyse spectrophotométrique du bleu de méthylène (BM)

III.3.1. Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale

Avant de débiter les études cinétiques de dégradation de ce colorant sur les MOFs synthétisé, il est nécessaire de déterminer λ_{\max} . Le spectre d'absorption d'une solution de bleu de méthylène (10 ppm) révèle l'existence de trois bandes d'absorption, une bande dans le domaine UV ($\lambda=290$ nm), et les deux autres bandes dans le domaine Visible ($\lambda=614$ nm, et $\lambda=664$ nm). La longueur d'onde caractéristique du bleu de méthylène est 664 nm

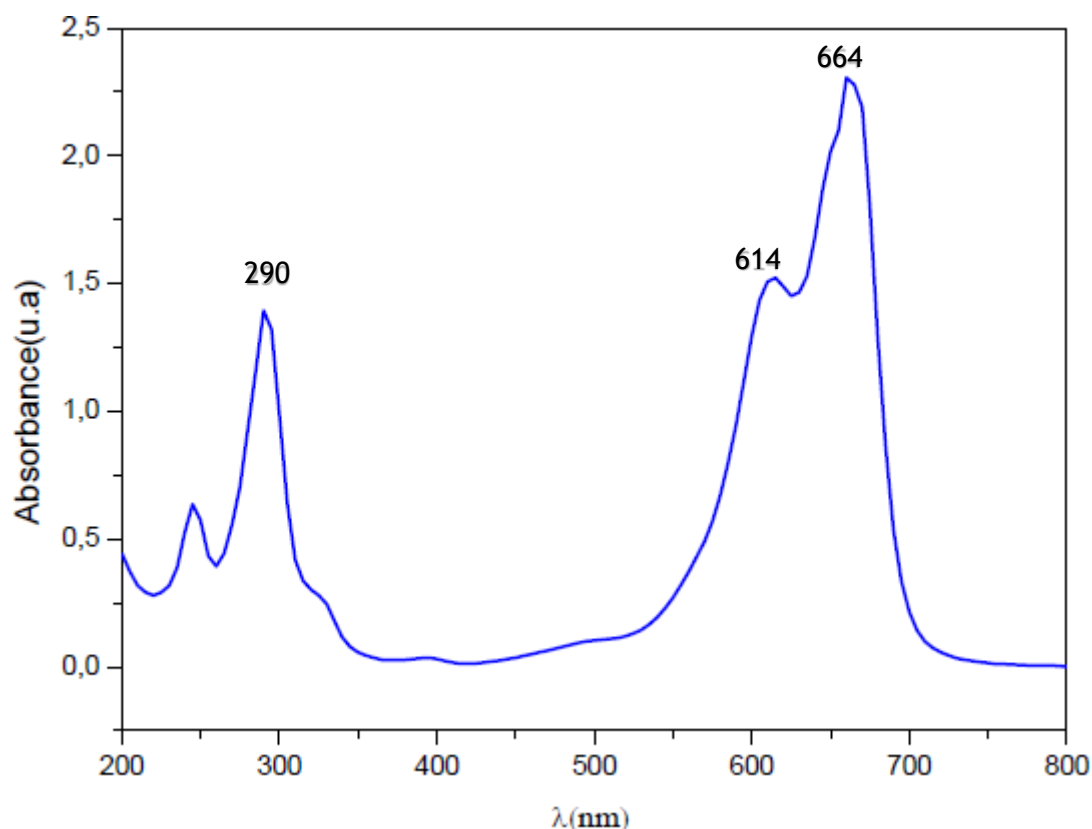


Figure III.11 : Le spectre d'absorption UV-visible de bleu de méthylène

III.3.2. Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène (BM)

Les solutions standards pour l'établissement de la courbe d'étalonnage ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les analyses ont été effectuées par spectrophotomètre UV-visible.

Le tracé de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène nous a permis de vérifier la loi de Beer-Lambert et de déterminer les domaines de concentrations pour lesquelles la loi de Beer-Lambert est respectée (Figure III.12).

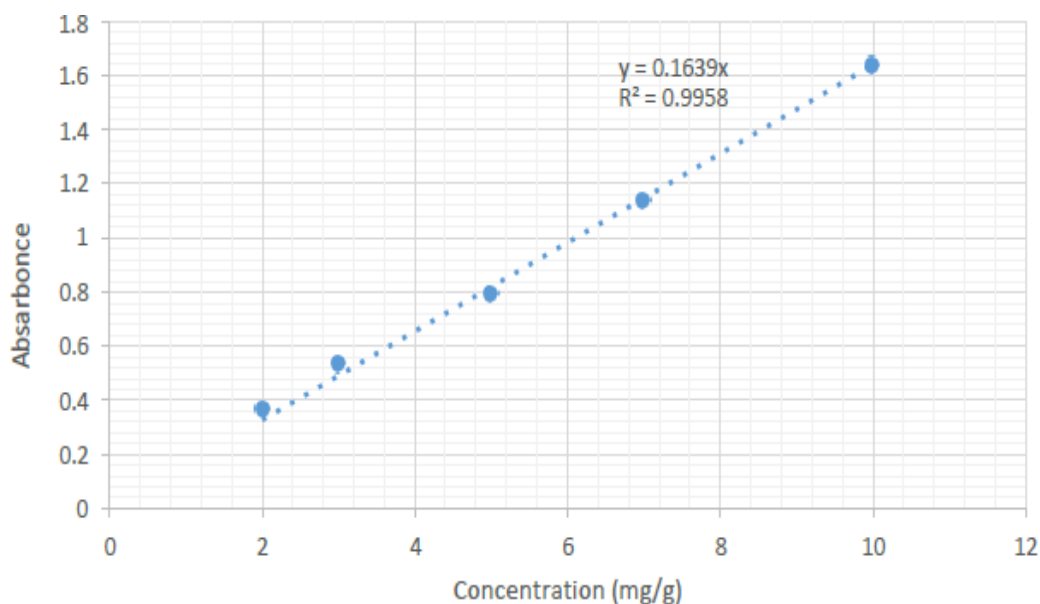


Figure III.12 : Courbe d'étalonnage du BM.

III.4. Dispositif expérimental utilisé pour l'adsorption

Les essais d'adsorptions du bleu de méthylène sur les différents précurseurs préparés ont été réalisés en régime statique en utilisant le dispositif expérimental représenté par la figure III.13. Ce dispositif est constitué d'un bécher d'une capacité de 500 ml et un agitateur magnétique.



Figure III.13 : Dispositif expérimental utilisé.

III.5. Essais d'adsorption

III.5.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Les résultats obtenus représentés dans le tableau III.3 et figure III.14 ci-dessous montrent la variation de la concentration de la solution du BM en fonction du temps pour une concentration initiale de 5 mg/l

Tableau III.3 : Variation de la concentration de la solution du BM en fonction du temps

t (min)	Ce (mg/l)	qe (mg/g)	R (%)
0	5.70	0	0
10	4.68	0.510	17.895
20	4.62	0.540	18.947
30	4.21	0.745	26.140
40	3.83	0.935	32.807
60	3.51	1.095	38.421
90	3.20	1.250	43.859
120	2.70	1.500	52.631
150	2.27	1.715	60.175
195	2.17	1.765	61.929
225	2.01	1.845	64.736
255	1.60	2.050	71.929
285	1.68	2.010	70.526
375	1.60	2.050	71.929
405	1.70	2.000	70.175

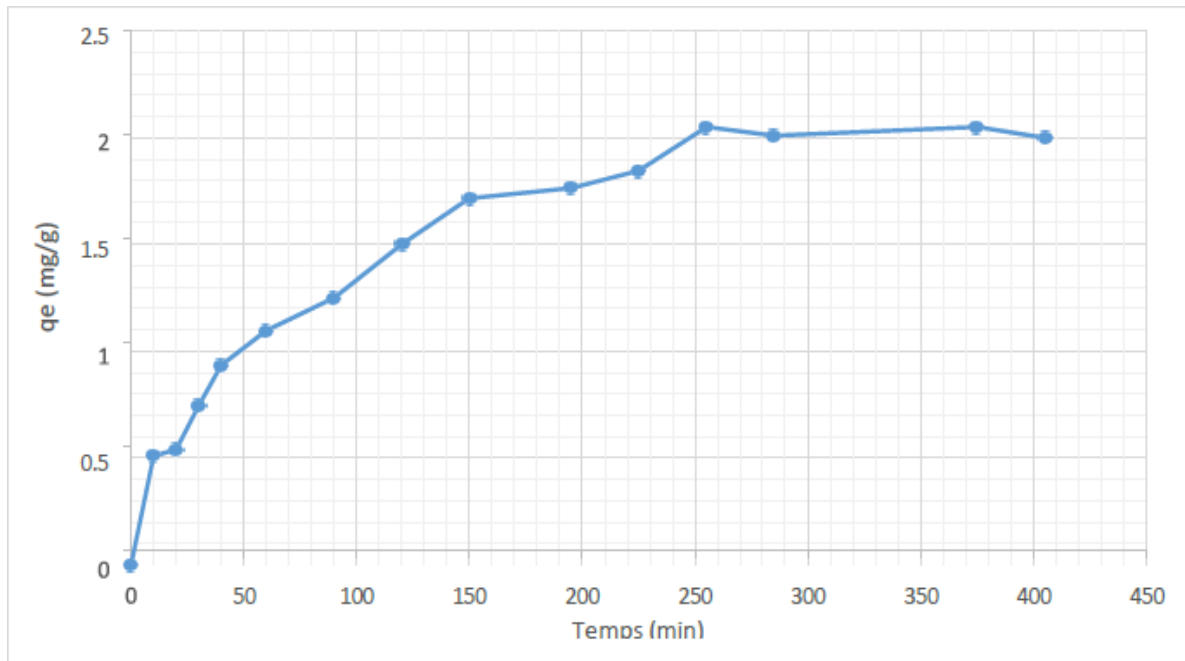


Figure III.14 : L'effet du temps de contact sur l'adsorption du BM sur le Mill-53

La figure III.14 montre que la courbe obtenue est une courbe croissante qui se termine par un palier, celui-ci indique que l'équilibre est atteint.

On observe que la capacité d'adsorption augmente avec le temps et atteint pratiquement l'équilibre après 255 minutes avec un pourcentage d'élimination d'environ 71.929 %.

En fait, pendant l'adsorption des colorants, le phénomène d'adsorption se produit en plusieurs étapes, tout d'abord les molécules du colorant peuvent atteindre la couche limite, ensuite, elles doivent diffuser dans les sites intérieurs du MOFs, et en enfin, l'adsorbat est adsorbé sur les sites actifs à l'intérieur de la particule de l'adsorbant.

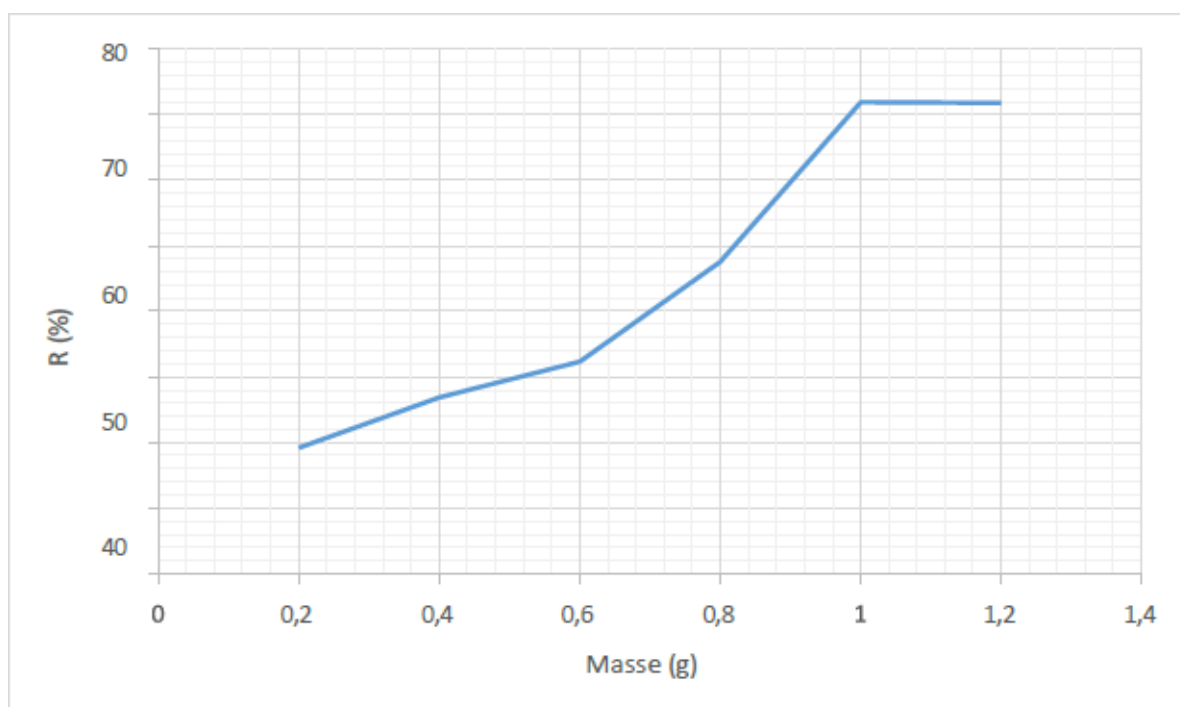
III.6. Paramètres affectant l'adsorption du (BM) sur le Mill-53

III.6.1. Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de la masse du Mill-53 sur l'adsorption du (BM) est représenté sur la figure III.15 et illustré dans le tableau III.4

Tableau III.4 : Variation du rendement d'élimination du (BM) en fonction de la masse.

Masse (g)	C ₀ (mg/l)	C _e (mg/l)	R (%)
0.2	5.89	4.76	19.185
0.4	5.41	3.96	26.802
0.6	5.79	3.92	32.297
0.8	5.53	2.90	47.558
1.0	5.70	1.60	71.929
1.2	5.32	1.50	71.804

**Figure III.15 :** Variation du pourcentage d'élimination du (BM) en fonction de la masse du MIL-53.

Les résultats montrent que l'adsorption augmente proportionnellement avec la masse du MIL-53 entre 0.2 et 1 g. En effet, le rendement d'élimination du (BM) augmente considérablement jusqu'à une valeur optimale avoisinant les 71.929 %. Au-delà de 1 g un palier est obtenu avec une adsorption qui continue d'une manière constante, pouvant atteindre les 71.804 % pour une masse de 1.2 g de MIL-53. L'adsorption rapide et croissante dans le premier intervalle de masse est due à la disponibilité de sites actifs sur la surface de l'adsorbant qui

facilite la fixation de (BM). Quand le palier est atteint, l'adsorption du colorant sur les sites actifs de (MIL-53) reste presque constante, car l'équilibre d'adsorption est atteint.

III.6.2. Effet du pH initial de la solution du BM

Le tableau III.5 et la figure III.16 ci-dessous présentent les résultats de la variation du rendement d'élimination du BM en fonction du pH.

Tableau III.5 : Variation du rendement d'élimination du (BM) en fonction du pH.

pH	C ₀ (mg/g)	C _e (mg/g)	R (%)
4	5.00	3.10	38.000
6	5.70	1.60	71.929
8	5.71	2.00	64.973
10	5.56	1.90	65.827
12	5.43	2.10	61.326

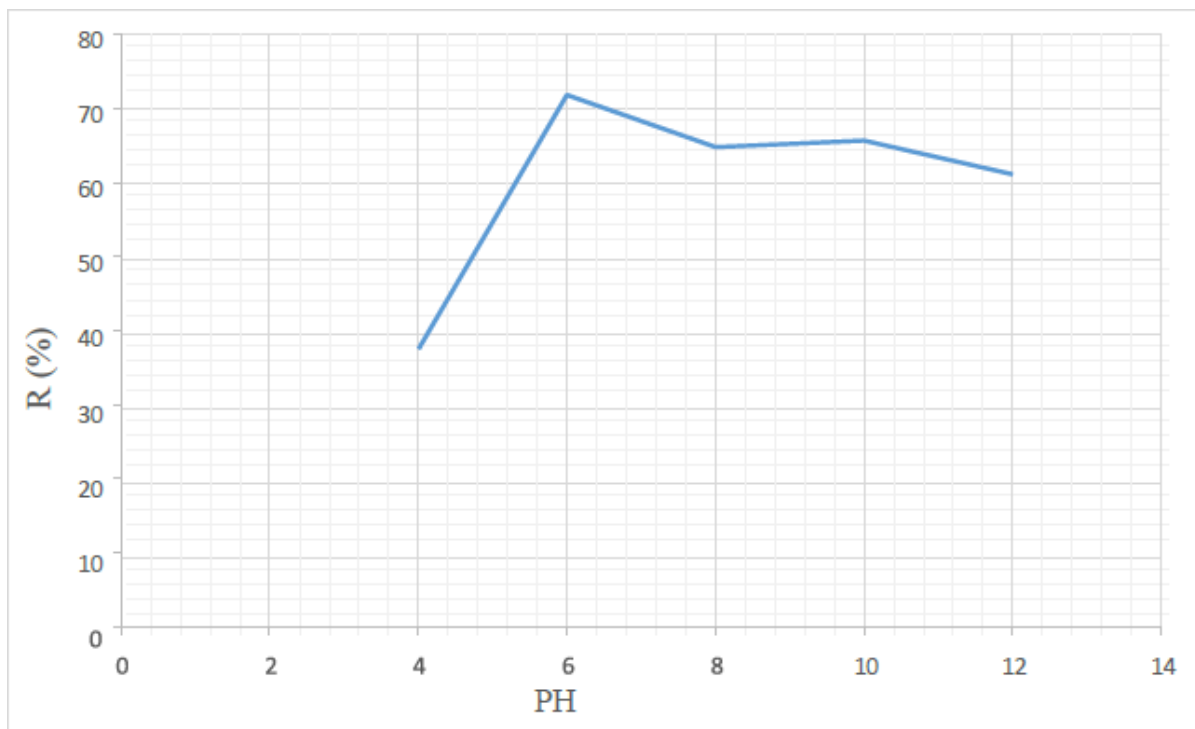


Figure III.16 : Effet du pH sur l'adsorption du (BM) sur MIL-53.

La figure III.16 montre une augmentation de la quantité adsorbée de BM entre pH = 4-6 de 38 % à 71.929 %. Pour le domaine du pH=6-12 on remarque une diminution de la quantité adsorbée pour atteindre un minimum de 61.326 %. Cela peut être expliqué par le fait qu'à des faibles valeurs du pH, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H⁺ ce qui diminue l'interaction des ions du BM (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant et empêche la formation de liaisons entre le BM et le site actif, en raison de la répulsion électrostatique et la compétition entre les ions H⁺ et le colorant cationique pour les sites d'adsorption. Par contre au pH élevé, la concentration en H⁺ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface.

III.7. Conclusion

D'après les résultats d'optimisation des paramètres affectants l'adsorption du (BM) sur le MIL-53 on peut conclure que, à la température ambiante (25 °C), un pH égale à 6, et une masse de 1 g de MIL-53, suffisaient à réduire la concentration initiale en colorant avec un taux considérable de l'ordre de 71,929% à un temps d'équilibre égale 255 min.

Référence bibliographique

[1] : **LOU, Xiaobing, HU, Huiping, LI, Chao**, et al. Capacity control of ferric coordination polymers by zinc nitrate for lithium-ion batteries. RSC advances, vol. 6, no 89, p.86126-86130,2016.

[2] : **Lou, X., Hu, H., Li, C., Hu, X., Li, T., Shen, M., ...& Hu, B.** Capacity control of ferric coordination polymers by zinc nitrate for lithium-ion batteries. RSC advances, 6(89), 86126-86130,2016

[3] : **GETACHEW, Negash, CHEBUDE, Yonas, DIAZ, Isabel, et al.** Room temperature synthesis of metal organic framework MOF-Ni. Journal of Porous Materials, vol. 21, no 5, p. 769-773,2014

[4] : **NegashGetachew, YonasChebude, Isabel Diaz, et Manuel Sanchez-Sanchez**, « Room temperature synthesis of metal organic framework MOF-Ni », J Porous Mater., 21, 769–773,2014.

[5] : **F. Millange, C. Serre, et F. Férey**, « Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first CrIII hybrid inorganic-organic microporous solids: CrIII(OH). {O₂C-C₆H₄-CO₂}·{HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x », Chem. Comm., 822-823,2002.

[6] : **Michael Maes, Stijn Schouteden, Luc Alaerts, Diederik Depla et Dirk E. De Vos**, « Extracting organic contaminants from water using the metal–organic-framework CrIII(OH)_{O₂C-C₆H₄-CO₂} », Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 5587–5589,2011.

[7] : **M. Suresh, B. David Raju et K. S. Rama Rao**, « Metal organic framework MIL-101(Cr) for dehydration reactions », J. Chem. Sci., 527–532,2014.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de notre étude était de synthétiser divers supports poreux (MOFs), afin d'obtenir un adsorbant spécifique applicable pour le traitement des eaux, et notamment pour la dépollution des eaux contaminées par les colorants. Le bleu de méthylène a été choisi comme modèle de polluant organique.

En premier lieu, nous avons discuté diverses méthodes de préparation de MOFs, notamment les MOFs à base de Fe, Ni, et Cr, ainsi que le colorant qui a été étudié (BM).

En deuxième lieu Nous avons décrit également l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées dans le cadre de cette étude, telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).

A la fin, nous avons présenté les résultats obtenus après la caractérisation des produits synthétisés (MOFs à base de Fe, Ni et Cr). Et Nous avons ensuite évalué l'efficacité des MOFs que nous avons préparés pour éliminer un polluant (le Bleu de méthylène) en utilisant la méthode d'adsorption. Nous avons également étudié l'impact de divers paramètres opératoires, tels que le pH et la masse de l'adsorbant, sur l'adsorption du BM.

L'ensemble des résultats ont montré que le MOFs joue un rôle efficace dans l'élimination des polluants par adsorption sur BM.

Résumé

La pollution de l'eau pose des problèmes sérieux au cours des dernières décennies. Pour cela les efforts de recherche se sont concentrés sur le développement des matériaux efficaces pour l'élimination des polluants. L'objectif de cette étude est la Synthèse et caractérisation des nouveaux matériaux poreux pour l'appliqué dans l'élimination des polluants (BM). La première étape consiste à préparer les matériaux adsorbants en utilisant l'acide téréphtalique et le DMF. L'effet de quelques paramètres expérimentaux a été étudié en utilisant une technique d'adsorption en mode statique. Les résultats ont montré que la rétention de bleu de méthylène atteint l'équilibre au bout de 255 min avec un pourcentage d'élimination du BM de 71,929 % à la température ambiante (25 °C), un pH égale à 6 et une masse de 1 g de MIL-53. Les résultats obtenus au cours de cette étude sont prometteurs pour la synthèse MOFs pour l'élimination des polluants organique par adsorption.

Mots-clés : Cadre métallique organique, Diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, adsorption, bleu de méthylène.

Abstract

Water pollution has been a serious problem in recent decades. For this, research efforts have focused on the development of effective materials for the elimination of pollutants. The objective of this study is the synthesis and characterization of new porous materials for application in the elimination of pollutants (BM). The first step is to prepare adsorbent materials using terephthalic acid and DMF. The effect of some experimental parameters was studied using a static adsorption technique. The results showed that methylene blue retention reached equilibrium after 255 min with a BM removal percentage of 71.929% at room temperature (25°C), a pH of 6 and a mass of 1 g MIL-53. The results obtained in this study are promising for the synthesis of MOFs for the removal of organic pollutants by adsorption.

Keywords: Metal -Organic Framework, X-ray diffraction, infrared spectroscopy, adsorption, methylene blue.

ملخص

كان تلوث المياه مشكلة خطيرة في العقود الأخيرة. ولهذا، ركزت جهود البحث على استحداث مواد فعالة للقضاء على الملوثات. الهدف من هذه الدراسة هو تحضير المواد المسامية الجديدة لتطبيقها في القضاء على الملوثات (المثيلين الأزرق). الخطوة الأولى هي تحضير مواد ادمصاصية باستخدام حمض التيريفثاليك وديياماف. تمت دراسة تأثير بعض المعلمات التجريبية باستخدام تقنية ادمصاص ثابتة. أظهرت النتائج أن الاحتفاظ بالمثيلين الأزرق وصل إلى التوازن بعد 255 دقيقة مع نسبة إزالة المثيلين الأزرق التي بلغت 71.929% في درجة حرارة الغرفة (25 درجة مئوية)، ودرجة حموضة 6 وكتلة 1 غرام. النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة واعدة لتوليف الأطر العضوية المعدنية لإزالة الملوثات العضوية عن طريق الامصاص

الكلمات الرئيسية: إطار المعدن العضوي، حيود الأشعة السينية، التحليل الطيفي لأشعة تحت الحمراء، المتزاز، المثيلين الأزرق