



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : Chimie Inorganique et Environnement

Par :

M^{lle} SAIDI Meryem

Sur le thème

Synthèse et caractérisation de MOFs dérivés d'acides dicarboxyliques, applications à l'élimination de polluants organiques

Soutenue publiquement le 18/06/2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^r BENABADJI Ismet	Professeur	Univ. de Tlemcen	Président
M ^{me} BOUKLI HACENE Leila	Professeur	Univ. de Tlemcen	Directrice de thèse
M ^r KARMAOUI Mohamed	MCA	Univ. d'Oran-USTO	Examineur
M ^r TRENS Philippe	Professeur	Univ. Montpellier, France	Examineur
M ^{me} MOKHTARI Malika	Professeur	Univ. de Tlemcen	Examinatrice

Laboratoire Chimie Inorganique et Environnement (L.C.I.E)

BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie

Remerciements

Tout d'abord je remercie le bon **DIEU**, le tout puissant et miséricordieux, qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Cette thèse de doctorat a été réalisée au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement "**LCIE**" de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

En premier lieu, j'adresse mes sincères remerciements à ma directrice de thèse Madame **BOUKLI HACENE Leila** professeur à l'université de Tlemcen, qui m'a donné l'opportunité de travailler sur un sujet riche qui présente un grand défi dans la recherche scientifique, sachez madame que c'est un honneur pour moi de vous avoir eu comme encadrante, je vous suis infiniment reconnaissante pour votre immense aide et soutien, j'ai énormément appris avec vous tout au long de ces années.

Je tiens à remercier chaleureusement, Monsieur **Philippe TRENS** professeur à l'université de MONTPELLIER, ICGM, CNRS, ENSCM d'avoir accepté d'examiner mon travail, et de m'avoir accueilli au sein du laboratoire de l'institut Charles Gerhardt ICGM, pour un stage de deux mois, et qui a été directement impliqué dans toutes les particularités de mon travail. J'ai beaucoup apprécié sa confiance et sa gentillesse, ainsi que ses précieux conseils scientifiques. Quelques mots ou quelques lignes ne suffiront jamais pour vous remercier mais tout simplement, merci. C'est vraiment un honneur de vous avoir parmi nous. Cette expérience m'a permis de rencontrer des nouvelles personnes et j'ai pu profiter pour visiter un nouveau pays. J'adresse mes remerciements à toute l'équipe du laboratoire ICGM. Spécialement à Monsieur **Phuouc Hoang HO** qui m'a accompagnée tout le temps et m'a aidée dans la réalisation du présent travail, j'ai vraiment beaucoup bénéficié de son expérience et appris énormément avec lui.

J'adresse mes remerciements à Monsieur **BENABADJI Ismet** professeur à l'université de Tlemcen de nous avoir honoré de sa présence en tant que président du jury.

Je remercie également Madame **MOKHTARI Malika**, professeur à l'université de Tlemcen, pour sa présence, sa générosité, sa patience, sa gentillesse, et ces précieux conseils, j'ai énormément appris avec vous madame, merci à vous.

Je remercie également Monsieur **KARMAOUI Mohamed**, MCA à l'université d'Oran usto, merci à vous d'avoir accepté d'examiner mon travail, c'est un honneur de vous avoir parmi nous.

Mes remerciements les plus sincères vont aussi à tous mes professeurs qui m'ont suivi durant mon cursus universitaire, et spécialement à madame **BEDJAOUI Lamia** professeur à l'université de Tlemcen, qui a cru en moi, m'a guidé, m'a conseillé, a toujours été présente et à l'écoute.

Je suis reconnaissante chèrement à toutes les personnes, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler au cours de ces années dans une ambiance très agréable et amicale, en particulier Mme **Benomara Amina**, c'était vraiment un grand plaisir de travailler avec toi.

Je suis spécialement reconnaissante envers **Monsieur BOUZIANI Mohammed** pour sa disponibilité et sa gentillesse ainsi qu'à Madame **GUETTAIA Djallila** et bien évidemment tous les membres du laboratoire LCIE.

Dédicace

A mes chers parents

A ma Famille

A ma belle Famille

A mon mari

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographie	
1. Solides hybrides inorganique-organiques poreux cristallins (MOFs)	6
1.1 Introduction générale.....	6
1.2 Concept d'unité secondaire SBUs.....	8
1.3 Nomenclatures des MOFs.....	10
1.4 Synthèses des MOFs.....	11
a. La méthode d'évaporation lente.....	12
b. La méthode hydro / solvothémale.....	12
c. Synthèse assistée par micro-ondes.....	12
d. Synthèse sonochimique.....	13
e. Synthèse électrochimique.....	13
f. Synthèse mécano-chimique.....	13
1.5 Applications potentielles.....	16
2. Les colorants et leurs dangers pour l'environnement.....	17
2.1 Introduction générale.....	17
2.2 Le méthyl violet 2B.....	19
2.3 Le rouge télon.....	19
3. Les procédés d'oxydation avancée	20
3.1 Introduction générale.....	20
3.2 La photocatalyse hétérogène.....	22
3.3 Les MOFs comme photocatalyseurs.....	23
4. Adsorption.....	29
4.1 Introduction générale.....	29
4.2 Les MOFs comme adsorbants	31
4.3 Adsorption des colorants par les MOFs	33
4.4 Adsorption des COVs et du CO ₂ par les MOFs.....	34
5. Les MOFs à base de zirconium	36
5.1 Introduction générale.....	36
5.2 MOF Zr-fumarate.....	38
5.3 MOF Mip-202.....	39
5.4 MOF Zr-Trans muconique.....	39
Chapitre II : Partie Expérimentale	
1.Introduction.....	43
2.Produits chimique utilisés.....	43
3.Dispositifs expérimentaux	43
3.1 Dispositif photochimique	43
3.2 Lampe.....	44
3.3 Dispositif pour la capture du CO ₂ et l'élimination de l'éthanol.....	45
4. Méthodes d'analyses.....	47

4.1 Analyse par spectrophotométrie UV-Visible	47
4.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	48
4.3 Analyse thermogravimétrique.....	48
4.4 Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF)	49
4.5 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote.....	50
4.6 Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB)	51
4.7 Simulation moléculaire.....	52
5. Description des essais d'adsorption	54
6. La cinétique d'adsorption.....	55
7. Les différentes synthèses réalisées.....	55
7.1 Préparation du MOF-801 par ultrasons.....	55
7.2 Synthèse réalisée pour le Mip-202.....	55
7.3 Synthèse réalisée pour le MOF Zr-tmuc.....	56
8. Caractérisations des trois MOFs-Zr.....	56
8.1 Analyse par DRX	56
8.2 Analyse thermogravimétrique.....	57
8.3 Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF)	59
8.4 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote.....	60
8.5 Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB)	62
Chapitre III : Résultats et discussions	
1. Introduction.....	64
2. Dégradation photocatalytique du méthyl violet 2B par le MOF Zr-Fum (MOF-801)	65
2.1 Effet de la température d'activation sur le MOF-801.....	66
2.2 Effet de la concentration du MOF Zr-fum	67
2.3 Cinétique de la dégradation du colorant par le catalyseur Zr-fum MOF.....	68
2.4 Effet du pH	69
3. Adsorption du rouge télon.....	70
3.1 Adsorption du rouge télon par le MOF-801.....	70
3.1.1 Recherche des conditions optimales d'adsorption.....	70
a. Effet du temps de contact.....	70
b. Effet de la masse.....	71
c. Effet de la concentration initiale du colorant.....	72
d. L'effet du pH.....	73
e. L'effet de la température.....	74
f. L'effet de la vitesse d'agitation.....	75
g. Etude de la cinétique.....	76
3.1.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	76
a. Le modèle pseudo-premier-ordre.....	76
b. Le modèle pseudo-second-ordre.....	77
3.1.3 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	78
a. Modèle de Langmuir.....	78
b. Modèle de Freundlich.....	79

c. Modèle de Temkin.....	80
3.1.4 Etude de l'isotherme d'adsorption.....	81
3.1.5 Détermination des paramètres thermodynamiques.....	81
3.2 Adsorption du rouge télon par le MOF Mip-202.....	84
3.2.1 Recherche des conditions optimales d'adsorption	84
a. Effet du temps de contact.....	84
b. Effet de la masse de l'adsorbant	84
c. Effet de concentration initiale du colorant	85
d. L'effet du pH	86
e. L'effet de la température	87
f. L'effet de la vitesse d'agitation	87
g. Etude de la cinétique	88
3.2.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption	89
a. Le modèle pseudo-premier-ordre	89
b. Le modèle pseudo-second-ordre	90
3.2.3 Modélisation des isothermes d'adsorption	90
a. Modèle de Langmuir.....	91
b. Modèle de Freundlich	91
c. Modèle de Temkin	92
3.2.4 Etude de l'isotherme d'adsorption	93
3.2.5 Détermination des paramètres thermodynamiques	93
3.3 Adsorption du rouge télon par le MOF Zr-muc.....	94
3.3.1 Recherche des conditions optimales d'adsorption	94
a. Effet du temps de contact	94
b. Effet de la masse de l'adsorbant.....	95
c. Effet de la concentration initiale du colorant.....	96
d. L'effet du pH	97
e. L'effet de la température.....	98
f. Etude de la cinétique.....	98
3.3.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption	99
a. Le modèle pseudo-premier-ordre.....	99
b. Le modèle pseudo-second-ordre	99
3.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption	100
a. Modèle de Langmuir.....	100
b. Modèle de Freundlich	100
c. Modèle de Temkin	101
3.3.4 Etude de l'isotherme d'adsorption	101
3.3.5 Détermination des paramètres thermodynamique.....	102
a. Représentation des différentes quantités adsorbées par les trois MOFs Zr.....	102
4. L'étude comparative de la capture du dioxyde de carbone et des vapeurs d'éthanol.....	103
4.1 La capture du CO ₂	104
a. Etude de la chaleur iso stérique d'absorption	107
4.2.L'adsorption de l'éthanol	110
a. Etude de la chaleur isostérique d'adsorption.....	111

Conclusion générale.....	113
Références.....	116
Résumé	

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Acides organiques polytopiques potentiels comme agents de liaison dans les MOF. (i) acide oxalique (ii)acide téréphtalique (iii) acide trimésique (iv) acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique (v)acide fumarique (vi) acide 4,5-imidazoledicarboxylique.	7
Figure 2: Géométries de coordination des ions de métaux de transition.	8
Figure 3: Exemples de SBU: (a) triangle, (b) carré planaire, (c) tétraèdre, (d) octaèdre, et (e) prisme trigonal .	9
Figure 4: Structures de différents MOF avec le téréphtalate (BDC) comme ligand .	9
Figure 5: Structure de MOFs courantes.	10
Figure 6: Aperçu schématique de la synthèse des MOFs, ainsi que leurs propriétés et applications.	14
Figure 7: Résumé indicatif du pourcentage de MOF synthétisés avec différentes méthodes.	14
Figure 8: Synthèse hydrothermale du Cu MOF.	16
Figure 9: Un schéma de la méthode mécano-chimique.	16
Figure 10: Recherches bibliographiques chronologiques sur les MOF.	17
Figure 11: La structure du méthyl violet 2B.	19
Figure 12: La structure du rouge télon.	20
Figure 13: Les différentes catégories des procédés d'oxydation avancées.	21
Figure 14 : Nombre de publications sur les AOP entre 2000 et 2018, obtenu à partir des bases de données Google Scholar et Scopus.	22
Figure 15: (a) Valeurs calculées de la bande interdite et position des bandes de conduction et de valence pour MOF-5 par rapport à celles de TiO ₂ . (b) Graphiques de conversion temporelle de la disparition du phénol (c)Une proposition mécanistique pour la photodégradation du phénol utilisant le MOF-5.	24
Figure 16 : (a) Principales voies proposées pour le méthylorange photodégradé par UTSA-38 sous irradiation UV-visible ou lumière visible. (b) Courbes d'absorbance de la solution d'orange de méthyle dégradée par UTSA-38 en fonction du temps.	25
Figure 17: Un modèle simplifié du mécanisme de réaction photocatalytique de X3B sur [Mn ₃ (btc) ₂ (bimb) ₂].4H ₂ O et [Co ₃ (btc) ₂ (bimb) ₂].4H ₂ O.	28
Figure 18 : Différents types d'adsorbants: (a) Zéolites, (b) Charbon actif, (c) Silice mésoporeuse, (d) Nanotubes de carbone, (e) Cyclodextrines et (f) Billes de chitosane.	31
Figure 19: Schéma des différents mécanismes d'adsorption pour l'adsorption des polluants de l'eau par les MOF.	32
Figure 20: Mécanismes d'adsorption du colorant Methyl orange.	34
Figure 21: Le MOF-801.	38
Figure 22: Structure de l'acide fumarique.	38
Figure 23: Le MOF Mip-202.	39
Figure 24: Structure de l'acide L-aspartique.	39
Figure 25: MOF Zr –tmuconique.	40
Figure 26: structure de l'acide trans muconique.	40
Figure 27: Dispositif expérimental utilisé pour la dégradation photocatalytique du méthyl violet 2B.	44
Figure 28: Appareil pour l'étude d'adsorption de l'éthanol.	46
Figure 29: Appareil pour la capture du CO ₂ .	46
Figure 30: Spectre d'adsorption du méthyl violet 2B en solution aqueuse.	47
Figure 31: Spectre d'adsorption du rouge télon en solution aqueuse.	48
Figure 32: Charges partielles extraites des optimisations géométriques DFT pour Muc-Zr (a) et MOF-801 (b).	53
Figure 33: Diagrammes de diffraction des rayons X des MOF synthétisés : (en haut) MOF muc-Zr ; (au milieu) MIP-202 et (en bas) MOF-801.	57
Figure 34: Thermogrammes des MOF : (vert) MOF-801, (bleu) MIP-202 et (rouge) Muc-Zr MOF.	58
Figure 35 : Spectres infrarouges de transmittance des matériaux préparés. (rouge) MOF Zr-muconique, (bleu), MOF MIP-202 et (vert) MOF-801.	59

Figure 36: (À gauche) Isothermes de sorption d'azote (vert) MOF-801, (rouge MOF Zr-muc, (bleu) MIP-202. Les symboles vides correspondent aux branches de désorption des isothermes de sorption. (Droite) Distribution de la taille des pores de (rouge) muc-Zr, (vert) MOF-801,(bleu) MIP-202.	61
Figure 37: (À gauche) MIP-202, (au milieu) MOF-801 et (à droite) MOF Zr-muc).	61
Figure 38: Image MEB des MOFs : (à gauche) MOF801 (au milieu)MOF Zr-muc(à droite) MIP-202.	62
Figure 39: Courbe d'étalonnage du méthyl violet 2B.	64
Figure 40: Courbe d'étalonnage du colorant rouge télon.	65
Figure 41: Schéma de mécanisme pour la photodégradation du violet de méthyle 2B utilisant le Zr-fum MOF comme photocatalyseur.	66
Figure 42: Le taux de dégradation du MV2B en utilisant différentes températures d'activation MOF (MV2B] = 10 mg/L ; pH = 7 ; V = 500 mL, [MOF Zr-fum] = 0,125 g/L).	67
Figure 43: Effet de [Zr-fum MOF] sur la dégradation du MV2B, en utilisant différentes concentrations de Zr-fum MOF, (MV2B] = 10 mg/L ; pH = 7 ; V = 500 ml, température d'activation = 180°).	68
Figure 44: Cinétique de la dégradation du colorant par le catalyseur MOF.	69
Figure 45: La dégradation photocatalytique du MV2B sous différentes valeurs de pH, (MV2B] = 10 mg/L ; [Zr-fum MOF] = 0,125 g/L V = 500 mL, température d'activation = 180°).	70
Figure 46: Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps d'agitation.	71
Figure 47 : L'effet de la masse d'adsorbants sur le rendement d'adsorption du colorant.	72
Figure 48 : L'effet de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption du colorant.	73
Figure 49 : Influence du pH sur l'adsorption du colorant.	74
Figure 50 : L'influence de la température sur le rendement d'adsorption.	75
Figure 51 : L'effet de la vitesse d'agitation sur la décoloration.	75
Figure 52 : La cinétique d'adsorption du colorant.	76
Figure 53 : Graphes cinétiques de l'adsorption du RT par le modèle pseudo premier ordre.	77
Figure 54 : Graphes cinétiques de l'adsorption du RT par le modèle pseudo second ordre.	78
Figure 55 : Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.	78
Figure 56 : Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.	80
Figure 57 : Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin.	80
Figure 58 : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption.	81
Figure 59 : Représentation graphique de la thermodynamique d'adsorption.	82
Figure 60: Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps.	84
Figure 61: Effet de masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption du colorant.	85
Figure 62: Evaluation de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption.	85
Figure 63: L'influence du pH sur l'adsorption du colorant Rouge Téton..	86
Figure 64: Influence de la température sur le rendement d'adsorption.	87
Figure 65: Effet de la vitesse d'agitation sur la décoloration.	88
Figure 66: La cinétique d'adsorption du colorant.	88
Figure 67: Graphe cinétique de l'adsorption du RT par le modèle pseudo premier ordre.	89
Figure 68: Graphe cinétique de l'adsorption du RT par le modèle pseudo second ordre.	90
Figure 69: Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.	91
Figure 70: Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.	91
Figure 71: Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin.	92
Figure 72: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption.	93
Figure 73: Représentation graphique de la thermodynamique d'adsorption.	93
Figure 74: Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps.	95
Figure 75: L'effet de la masse d'adsorbants sur le rendement d'adsorption du colorant.	96
Figure 76: L'effet de de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption du colorant.	97

Figure 77: L'influence du pH sur l'adsorption du colorant Rouge Téton.	97
Figure 78: Influence de la température sur le rendement d'adsorption.	98
Figure 79: La cinétique d'adsorption du colorant.	98
Figure 80: Graphe cinétique de l'adsorption du RT par le modèle pseudo premier ordre.	99
Figure 81: Graphes cinétiques de l'adsorption du RT par le modèle pseudo second ordre.	99
Figure 82: Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.	100
Figure 83: Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.	100
Figure 84: Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin.	101
Figure 85: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption.	101
Figure 86: Représentation graphique de la thermodynamique d'adsorption.	102
Figure 87: Les différentes quantités adsorbées par les trois MOF Zr en fonction du temps.	103
Figure 88: Isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone à 298 K par les MOF préparés. (rouge) Muc-Zr MOF, (vert) MOF-801, (bleu) MIP-202, données expérimentales.	104
Figure 89: Isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone à 298 K par les MOF préparés. (rouge) Muc-Zr MOF, (vert) MOF-801, (bleu) MIP-202, Données expérimentales rapportées par mètre carré.	105
Figure 90: Isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone à 298 K par les MOF préparés. (rouge) Muc-Zr MOF, (vert) MOF-801, (bleu) MIP-202, données simulées.	106
Figure 91: Isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone à 298 K par les MOF préparés. (rouge) Muc-Zr MOF, (vert) MOF-801, (bleu) MIP-202, Données simulées rapportées par mètre carré.	106
Figure 92: Chaleur isostérique d'adsorption du CO ₂ par les trois MOF obtenus à des températures de 273 K et 298 K.	108
Figure 93: Instantanés obtenus à partir de simulations Monte Carlo et correspondant aux sites d'adsorption les plus probables pour le CO ₂ et l'EtOH respectivement dans MIP-202 (a et b), MOF-80 (c et d) et Muc Zr (e et f). Les couleurs des différents atomes sont C (gris),O(rouge),H(blanc),Cl(vert),Zr(cyan),N(bleu).	110
Figure 94: Isothermes d'adsorption d'éthanol à 303 K par les MOFs préparés. (Rouge) Muc-Zr MOF, (vert) MOF-801, (bleu) MIP-202. (Gauche) Données expérimentales (Droite) données simulées.	111
Figure 95: Profils enthalpiques obtenus par microcalorimétrie lors de l'adsorption d'éthanol par les trois MOF à 303 K.	112

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Exemples de noms MOF typiques et leur composition.	11
Tableau 2: Polluant, MOFs et leurs interactions dominantes avec, Q_m représente le paramètre de Langmuir pour la capacité d'adsorption maximale et b est la constante de Langmuir.	33
Tableau 3: Paramètres de texture après adsorption d'azote à 77 K.	60
Tableau 4: Valeurs théoriques de la surface spécifique pour N_2 et du volume poreux pour les solides étudiés.	62
Tableau 5: Résultats cinétiques de la dégradation du colorant.	69
Tableau 6: Les différents paramètres obtenus par le modèle cinétique.	77
Tableau 7: Les différents paramètres obtenus par le modèle cinétique.	78
Tableau 8: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption.	83
Tableau 9 : Les différents paramètres obtenus par le modèle cinétique pseudo premier ordre.	89
Tableau 10: Les différents paramètres obtenus par le modèle cinétique pseudo second ordre.	90
Tableau 11: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption.	94
Tableau 12: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption.	102
Tableau 13: Enthalpies d'adsorption du CO_2 par les trois MOF.	109
Tableau 14: Enthalpies d'adsorption de l'éthanol par les trois MOFs.	115

Liste des abréviations

A_t : Absorbance à l'instant t.

A₀ : Absorbance à l'instant t = 0.

C₀ : Concentration initiale du polluant en mg/l.

BDC : Bis-(9-Octylamino(2-diméthylaminoéthyl)acridine-4-carboxamide.

C_e : Concentration du polluant à l'équilibre en mg/l.

COV: Composé organique volatile.

CB : Bande de conduction.

DRX : Diffraction des rayons X.

DMF : N,N- Diméthyl formamide.

E_g : Energie de gap.

FUM: Acide Fumarique.

h⁺ : Trou positif.

HO₂ : Radicaux d'hydroperoxyde.

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

K₁ : La constante de vitesse de modèle pseudo premier ordre (mn⁻¹).

K₂ : La constante de vitesse de modèle pseudo-second ordre (g/mol.mn).

K F, n : Les constantes thermodynamiques de l'équilibre de l'adsorption du modèle de Freundlich.

K_T: Constante de Temkin (L.mg⁻¹).

K : Kelvin.

MOFs: Metal-organic frameworks.

MEB : Microscope Electronique à balayage.

MV2B : Methyl violet 2B.

m₀ : La masse initiale de l'adsorbant utilisée (g).

m : La masse d'adsorbant utilisé en gramme.

m₁ : La masse finale après le séchage (g).

mn : Minute.

·OH : Groupes hydroxyles.

·OH : Radicaux hydroxyles.

pH : potentielle d'hydrogène.

POA : Procédés d'oxydation avancée.

PZC: Point Zéro Charge.

Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre en (mg/g).

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t.

RT : Rouge télon.

R : Rapport de [H₂O₂]/ [MV2B].

SBU: Secondary Building Uni.

Tmuc : acide trans,muconique.

UV : Ultraviolet fournie par la lampe UV.

UV-Visible : Ultraviolet- Visible.

UIO: University of Oslo.

UV : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.

VB : Bande de Valence.

V : Volume de la solution du polluant en L.

ZIF: Zéolitic Imidazolate Frameworks.

ΔH° : L'enthalpie libre.

ΔQ : Variation d'énergie d'adsorption en (J.mol⁻¹).

ΔG° : L'énergie libre.

ΔS° : L'entropie.

λ: La longueur d'onde du faisceau incident.

θ: L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

ρ : la masse volumique (g/ml).

Introduction générale

Introduction générale :

L'eau est considérée, comme étant la source naturelle la plus importante, non seulement pour l'être humain, mais aussi pour la faune et la flore, elle est tellement vitale qu'il faut en prendre le plus grand soin. Malheureusement ce n'est pas évident, vu les graves et innombrables problèmes de pollution qui la menacent, ces derniers sont causés par les grands progrès de l'homme en matière d'industrialisation, engendrant ainsi, des déchets toxiques tel que ; les colorants synthétiques, qu'on trouve essentiellement dans les industries de papiers , textiles, agroalimentaires....., ces derniers sont cancérigènes, chimiquement stables , non biodégradables, et persistants dans l'eau [1].

La qualité de l'air représente aussi une préoccupation mondiale majeure, En 2016, la pollution de l'air était responsable de 7,5% de tous les décès. Une qualité de l'air inférieure est souvent attribuée aux émissions de composés organiques volatils (COV) qui ont des effets notoires sur la santé, tels que des problèmes respiratoires (asthme)[2], des symptômes neurologiques (nausées, léthargie, maux de tête, et dépressions) [3-4], et les cancers (leucémie) [5]. L'émission du gaz anthropique, le dioxyde de carbone CO₂, représente aussi un vrai danger. La combustion soutenue de combustibles fossiles depuis le début de la révolution industrielle a augmenté la concentration de CO₂ atmosphérique de 280 ppm à 400 ppm [6]. Les centrales électriques d'aujourd'hui émettront 300 milliards de tonnes de CO₂, suffisamment pour apporter 20 ppm de CO₂ supplémentaires dans l'atmosphère. Le CO₂ atmosphérique n'est pas seulement pertinent pour le changement climatique, il devient un problème de santé majeur car des concentrations aussi faibles que 600 ppm peuvent entraîner des maladies respiratoires [7]. Les réglementations en matière de santé et de sécurité au travail imposent que les concentrations de CO₂ dans les espaces confinés soient limitées à 0,5 % de CO₂[8, 9].

L'adsorption et les procédés d'oxydation avancée (POA) représentent des meilleures techniques qui permettent de remédier à ces graves problèmes qui touchent l'humanité.

L'adsorption est considérée comme une technologie efficace pour la décontamination de l'eau, Cette technique présente plusieurs avantages tels qu'un coût relativement bas, une conception simple, et un fonctionnement facile pour les processus d'adsorption, et sans produits secondaires nocifs, L'adsorption est aussi la clé de l'élimination des COVs, et la capture du CO₂ [10].

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont apparus aussi comme des stratégies alternatives prometteuses pour le traitement de l'eau, en particulier pour les contaminants persistants et non biodégradables tels que les colorants synthétiques avec la photocatalyse hétérogène en utilisant des photocatalyseurs adéquats [11].

En tant que classe de matériaux poreux polyvalents, les MOFs ont montré un énorme potentiel dans la photocatalyse et l'adsorption pour le traitement des eaux polluées [12-18], et aussi pour la capture du CO₂ et des COVS [19-27].

Une série de MOFs-Zr constituées de trois MOFs : le MOF-801, le Mip-202, le MOF Zr-tmuc. Ont été choisis pour notre étude, Ces MOFs sont connus pour être des matériaux robustes, notamment en atmosphère humide, ce qui est un net avantage par rapport aux MOFs classiques comme le CuBTC ou le MOF-5. En termes d'efficacité pour les applications visées, l'influence de deux paramètres a été évaluée, à savoir la nature des ligands et la taille des cavités.

Le Méthyl Violet 2B un colorant basique, ainsi que le rouge télon un colorant acide, ont été choisis comme des colorants cibles pour cette étude, Ils sont très largement utilisés dans l'industrie textile et causent de graves dommages au corps humain ainsi qu'à la vie aquatique [1, 28].

L'objectif général de ce travail est divisé en trois catégories

- L'étude de la dégradation photocatalytique du méthyle violet 2B en utilisant le MOF-801 comme photocatalyseur.
- L'adsorption du rouge télon, en utilisant les trois différents MOFs-Zr comme adsorbants.
- Une étude comparative pour l'adsorption de l'éthanol et la capture du CO₂ par les trois différents MOFs-Zr.

Ce travail est divisé en trois grands chapitres.

- ✚ Le premier chapitre est consacré à un aperçu sur les solides hybrides inorganiques-organiques poreux cristallins (MOFs), notamment leurs nomenclatures, les différentes synthèses possibles, et éventuellement leurs différentes applications en mettant l'accent sur les deux applications choisies : les procédés d'oxydation avancée et l'adsorption présenté en détails. Un aperçu sur les colorants ainsi que les deux colorants modèles choisis pour notre étude ont également été mis en évidence,

Et bien évidemment en dernier lieu , une présentation de la série des trois MOFs-Zr choisis.

- ✚ Le deuxième chapitre, décrit les méthodes et les dispositifs expérimentaux, ainsi que les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude. Une description de l'étude de la simulation moléculaire réalisée pour les trois MOFs-Zr a été présentée dans ce chapitre, ainsi qu'une description des différents essais d'adsorption du rouge télon par les différents MOFs, Au final une présentation détaillée, des protocoles de synthèses réalisées pour les trois MOFs-Zr conclura cette partie.
- ✚ Le dernier chapitre représente la partie résultats et discussions sur :
 - L'élimination du méthyl violet 2B par la photocatalyse hétérogène en utilisant le MOF-801 comme photocatalyseur.
 - L'adsorption du rouge télon, par les trois différents MOFs-Zr à savoir : le MOF-801, le Mip-202, et le MOF Zr-tmuc.
 - L'adsorption de l'éthanol, et la capture du CO₂, par les trois différents MOFs choisis.

Chapitre I: Synthèse bibliographique

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1. Solide hybrides inorganique-organiques poreux cristallins (MOFs)

1.1 Introduction générale

Les solides poreux sont classés en fonction de la taille des pores, microporeux (5-20 Å), mésoporeux (20-500 Å), macroporeux (>500 Å), parmi ces derniers, il ya les zéolithes microporeuses inorganiques (naturelles et synthétiques) qui sont construites, à partir d'aluminosilicates, ils ont été largement étudié dans diverses applications, de sorte que : (la zéolite 4 Å ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_4$) est utilisée dans le commerce comme agent de séchage et la zéolite ZSM-5 sert d'agent de craquage. De même la silicalite-1 qui est utilisée pour l'élimination de l'essence de l'eau...) cependant leurs inconvénients ne peuvent être ignorés tels qu'une difficulté à contrôler les conditions de synthèse, de même elles présentent un nombre très restreint de caractéristiques topographiques et de structures [29].

Récemment une nouvelle classe de matériaux poreux hybrides inorganique-organique, appelé MOFs (metal organic frameworks) à vu le jour, avec d'excellentes propriétés tels que : une très grande surface spécifique, un grand volume de pores, et une stabilité thermique remarquable...

Les MOFs sont considérés comme des analogues organiques des zéolithes inorganiques, dans lequel les atomes d'oxygènes sont remplacés par des ligands organiques rigides reliés avec les ions inorganiques et caractérisés spécialement par des cadres (framework) à une deux et trois dimensions [30].

En 1995 Omar yaghi et al [31], ont donné naissance aux MOFs lorsqu'ils ont découvert, une structure en forme de diamant, construite à partir de bipyridine relié aux coins métalliques simple Cu(I). Cependant cette structure n'était pas assez rigide, d'où la découverte en 1998, d'une autre structure cristalline plus rigide par Omar yaghi et al [32], construite par des amas multi-métaux, appelée MOF-2, contenant du $\text{Zn}(\text{BDC}) (\text{H}_2\text{O})$, de sorte que, les courbes isothermes d'adsorption de CO_2 et N_2 sur le MOF-2 sont de type 1, comme les zéolithes, prouvant que les MOFs peuvent être synthétisés avec stabilité. Cette découverte a donné naissance, au développement de structure 3D, avec des centaines de possibilités de combiner des SBU (Secondary-Building Unit) avec les ligands organiques. Et à partir de là, les grappes métalliques polynucléaires (unités de construction secondaires (SBU)) liées par des ligands organiques, ont été appelées charpentes métal-organiques ou MOF. En 1999 Omar yaghi et al [33], ont proposé une structure appelée MOF-5 en raison de la ressemblance avec la zéolite ZMS-5, cette structure est hautement poreuse construite à partir de $\text{ZN}_2(-\text{COO})_4$ liés par des ligands BDC

Chapitre I : Synthèse bibliographique

avec une topologie pcu, structure rigide 3D avec une grande stabilité thermodynamique, et possède une très grande surface spécifique égale à 2800m²/g et avec des volumes poreux de 0.54-0.61cm³/cm³ [34].

Pour ce qui est, de la conception des MOFs, ces derniers peuvent être développés, en reliant les ions métalliques ou oxydes métalliques, aux ligands organiques possédant des fonctionnalités différentes (Figure1), et pour déduire le cadre structurel il est important de connaître la coordination et la géométrie du métal (figure2) [35].

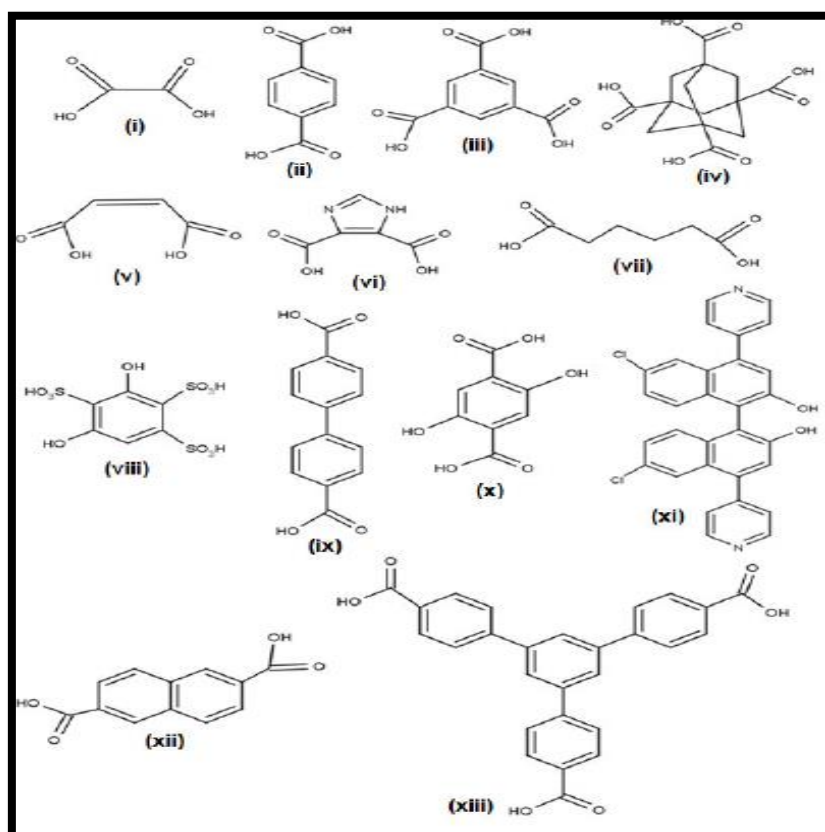


Figure 1 : Acides organiques polytopiques potentiels comme agents de liaison dans les MOFs. (i) acide oxalique (ii)acide téréphtalique (iii) acide trimésique (iv) acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique (v)acide fumarique (vi) acide 4,5-imidazoledicarboxylique..

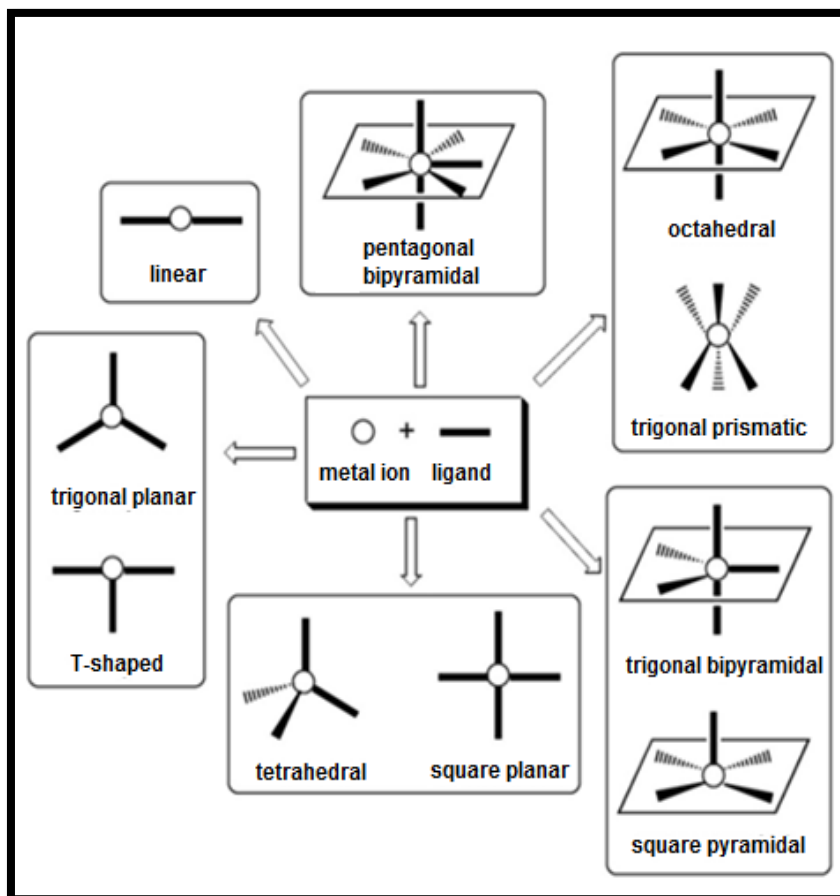


Figure 2: Géométries de coordination des ions de métaux de transition[35].

1.2 Concept d'unité secondaire SBUs

Le concept des unités de construction secondaires (SBU), a été mis en place, pour décrire la structure des MOFs car, c'est justement difficile de prédire simplement la structure en se basant seulement sur le type des ions métalliques et ligands organiques utilisés. Tous les matériaux MOFs comprennent des unités de construction secondaires (SBU), construites à partir d'ions métalliques et d'atomes d'oxygène, Ce sont des entités géométriques simples constituées de grappes inorganiques qui sont jointes par des composants organiques pour former un produit de charpente, Ils sont générées in situ en réaction dans des conditions précisément définies. la (figure 3) représente les SBU possibles définies par Yaghi et ses collaborateurs. Le développement des MOFs a apporté une nouvelle dimension à l'illustration structurale, selon laquelle, les matériaux cristallins sont assemblés à travers des amas moléculaires, tels que des SBU sous la forme de triangles, de carrés, de tétraèdres et octaèdres. Différents types d'attachement de SBU avec un ligand organique conduisent à la synthèse de milliers de MOFs chaque année[35], 131 variantes de la géométrie du secondaire les unités de construction avaient été déposées auprès du Cambridge Centre de données cristallographiques depuis 2007, De plus

Chapitre I : Synthèse bibliographique

il ya une possibilité de varier l'unité de construction secondaire, et garder le même ligand, et cela peut conduire à des MOFs assez différents, comme le représente la (Figure 4) avec comme ligand l'acide téréphthalique[36]. La (Figure 5) représente des structures de MOFs courantes.

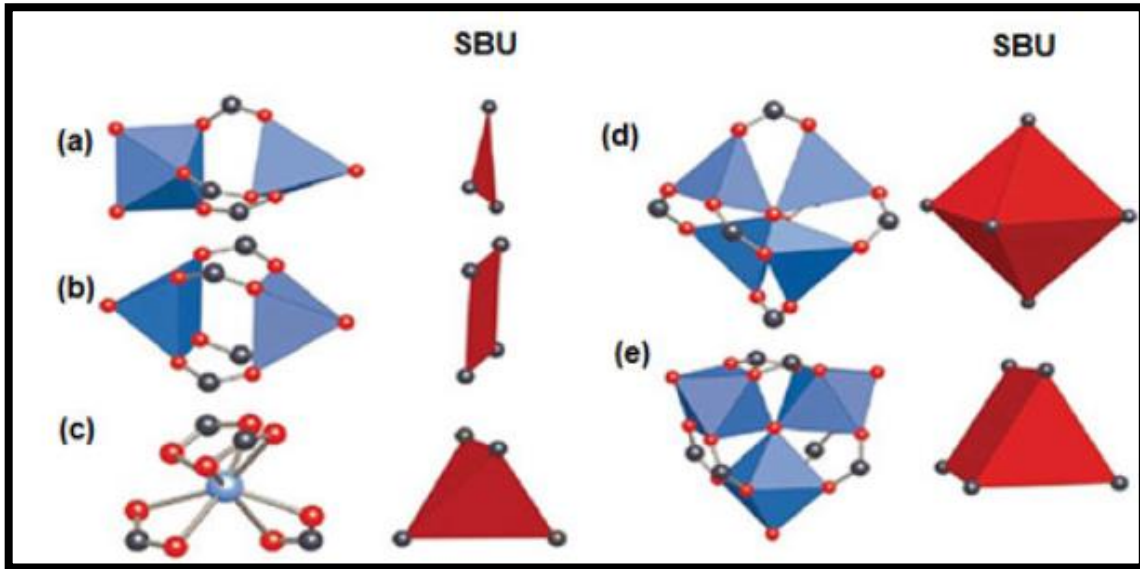


Figure 3:Exemples de SBU: (a) triangle, (b) carré planaire, (c) tétraèdre, (d) octaèdre, et (e) prisme trigonal [35].

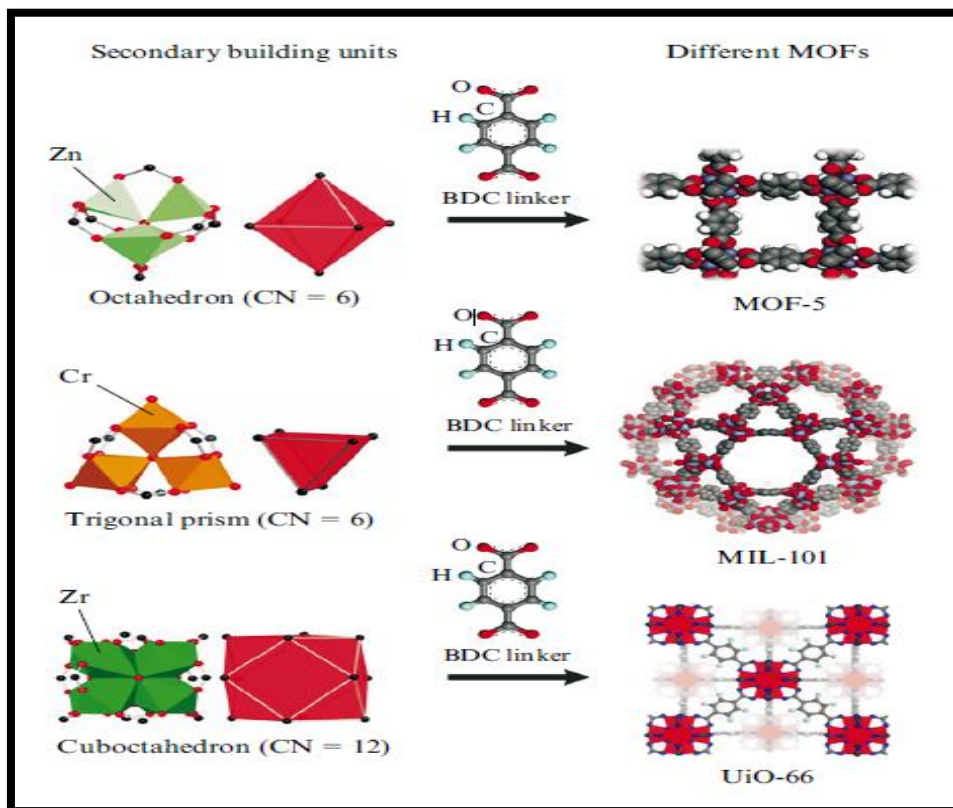


Figure 4: Structures de différents MOF avec le téréphthalate (BDC) comme ligand [36].

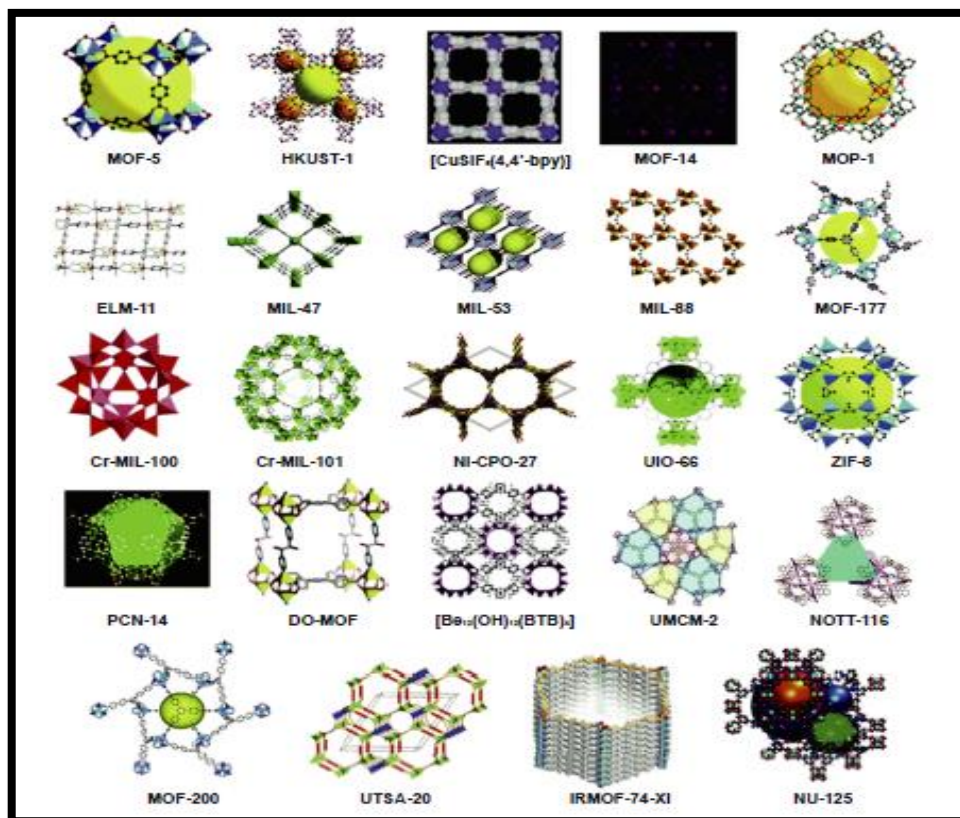


Figure 5: Structure de MOFs courantes[37].

1.3 Nomenclatures des MOFs

Les matériaux construits à partir des ions métalliques et de ligands organiques possèdent différents dénominatifs tels que : cadres organométalliques, polymères de coordination, polymères organométalliques, matières hybrides organiques inorganiques et analogues organiques de zéolites.

Le terme MOF est le plus utilisé et représente le nom général attribué à cette classe de matériaux, il définit une structure poreuse bien rigide, construite avec des liaisons fortes. Lorsqu'il est suivi d'un nombre bien défini, il correspond à une charpente métallique-organique particulière comme le représente (tableau 1, lignes 1 ± 5), sinon il existe plusieurs autres désignations tels que :

- La famille des MOFs de même symétrie comme IRMOF-1 ± IRMOF-16 (isoréticulaire métal-organique cadres) (voir tableau 1, lignes 6, 7).
- Les différentes familles classées par rapport au lieu de leurs découverte exemple UiO, MIL, HKUST, LIC, etc. (voir tableau 1, lignes 8 ± 19).

Chapitre I : Synthèse bibliographique

- La famille de MOFs avec la même topologie des zéolites désignés par l'abréviation ZIF (zéolite imidazolate framework) avec un numéro (voir tableau 1, lignes 20, 21)[36].
- Des désignations par rapport à la classification des groupes de recherches qui synthétisent ces MOFs exemple : CPL, F MOF-1 et MOP-1 (voir tableau 1, lignes 22 ± 24).

Tableau 1: Exemples de noms MOF typiques et leur composition[36].

No.	Designation	Formula	Abbreviation interpretation
1	MOF-74	Zn ₂ DOT	Metal-Organic Frameworks
2	MOF-101	Cu ₂ (BDC-Br) ₂ (H ₂ O) ₂	
3	MOF-177	Zn ₄ O(BTB) ₂	
4	MOF-235	[Fe ₃ O(BDC) ₃ (DMF) ₃][FeCl ₄](DMF) ₃	
5	MOF-253	Al(OH)(BPYDC)	
6	IRMOF-1 (MOF-5)	Zn ₄ O(BDC) ₃ ·7 DEF·3 H ₂ O	IsoReticular Metal-Organic Frameworks
7	IRMOF-16	Zn ₄ O(TPDC) ₃ ·17 DEF·2 H ₂ O	
8	UiO-66	Zr ₆ O ₄ (BDC) ₆	Universitetet i Oslo
9	UiO-67	Zr ₆ O ₄ (BPDC) ₆	
10	UiO-68	Zr ₆ O ₄ (TPDC) ₆	
11	MIL-53	Al(OH)(BDC)	Materials of Institut Lavoisier
12	MIL-53(Al)-NH ₂	Al(OH)(BDC-NH ₂)	
13	MIL-88A	Fe ₃ O(MeOH) ₃ (O ₂ CCH=CHCO ₂) ₃ ·MeCO ₂ ·n H ₂ O	
14	MIL-88-Fe	Fe ₃ O(MeOH) ₃ (O ₂ C(CH ₂) ₂ CO ₂) ₃ ·AcO·(MeOH) _{4,5}	
15	MIL-88B-4CH ₃	2 Fe ₃ O(OH)(H ₂ O) ₂ (BDC-Me ₂) ₃	
16	MIL-100-Fe	Fe ₃ ^{II} O(H ₂ O) ₂ F·(BTC) ₂ ·n H ₂ O	
17	MIL-101	Cr ₃ O(H ₂ O) ₂ F·(BDC) ₃ ·n H ₂ O	
18	HKUST-1 (MOF-199)	Cu ₃ (BTC) ₂	Hong Kong University of Science and Technology
19	LIC-1	Gd ₃ (BDC-NH ₂) ₃ (DMF) ₄	Leiden Institute of Chemistry
20	ZIF-8	Zn(MIM) ₂	Zeolite Imidazolate Framework
21	ZIF-90	Zn(FIM) ₂	
22	CPL-2	Cu ₂ (PZDC) ₂ (4,4'-BPY)	Coordination Polymer with pillared Layer structure
23	F-MOF-1	[Cu(HFBBA)(phen) ₂][H ₂ HFBBA) ₂ (H ₂ O)(HCO ₂)	Fluorinated Metal-Organic Framework
24	MOP-1	Cu ₂₄ (m-BDC) ₂₄ (DMF) ₁₄ (H ₂ O) ₁₀	Metal-Organic Polyhedra

Note. DOT is 2,5-dihydroxyterephthalate, BPYDC is 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate, DEF is *N,N*-diethylformamide, TPDC is *p*-terphenyl-4,4'-dicarboxylate, BPDC is biphenyl-4,4'-dicarboxylate, MIM is 2-methylimidazolate, FIM is 2-formylimidazolate, PZDC is pyrazine-2,3-dicarboxylate, 4,4'-BPY is 4,4'-bipyridine, phen is 1,10-phenanthroline, HFBBA is 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)dicarboxylate, m-BDC is *m*-benzenedicarboxylate (for BDC, BDC-Br, BDC-NH₂, BDC-Me₂, BTB, BTC, see Fig. 1).

1.4 Synthèses des MOFs

Il existe différentes méthodes pour obtenir les MOFs comme le montre la figure 6 [38], la méthode la plus simple et la plus utilisée est la méthode solvothémale (figure 7)[39], mais Chaque méthode peut conduire à des composés possédant différentes tailles de particules,

Chapitre I : Synthèse bibliographique

distributions de tailles et morphologies, qui conduisent à différentes applications [39, 40] on peut citer :

a. La méthode d'évaporation lente

La méthode d'évaporation lente est une méthode qui est souvent utilisée pour la synthèse de MOFs. Elle est basée sur l'évaporation lente de solvant d'une solution réactionnelle, et elle ne nécessite aucune alimentation externe en énergie. C'est un procédé simple utilisé à température ambiante mais qui nécessite plus de temps comparé à d'autres méthodes classiques bien connues. Parfois, le processus implique un mélange de solvants, ce qui peut augmenter la solubilité des réactifs et peut accélérer le processus par une évaporation plus rapide des solvants à bas point d'ébullition[39, 40].

b. La méthode hydro / solvothemale

Ce procédé de synthèse s'effectue dans des récipients fermés tels que des autoclaves revêtus de Téflon, à des températures supérieures à 100°C et sous pression pendant plusieurs heures ou jours. Des solvants organiques polaires à point d'ébullition élevé sont utilisés tels que diméthylformamide, le diéthylformamide, l'acétone, l'acétonitrile, H₂O, le méthanol, l'éthanol, etc. Parfois, un mélange de ces solvants est utilisé lorsque la solubilité des matières premières est différente. L'avantage majeur de cette méthode est qu'elle offre une solubilité élevée des précurseurs et la formation de cristaux MOFs de bonne qualité, adaptée à la caractérisation structurale.

La méthode hydrothermale, a été utilisée avec succès, pour la synthèse d'un nombre énorme de composés inorganiques et matériaux hybrides organiques inorganiques[39, 40].

c. Synthèse assistée par micro-ondes

La synthèse assistée par micro-ondes est une méthode très rapide et très économe en énergie, Elle permet d'obtenir des oxydes métalliques nanométriques avec une grande pureté et une morphologie unique avec une distribution très uniforme, Cette méthode utilise un récipient en Téflon ou une solution est chauffée à l'intérieur pendant, il se produit une conversion de l'énergie électromagnétique en énergie thermique c'est-à-dire lorsque des micro-ondes sont appliquées, le moment dipolaire des précurseurs dans un récipient en Téflon tourne pour s'aligner avec ce champ. En conséquence, une collision d'alignement fréquente entre les molécules se produit, ce qui entraîne une augmentation de l'énergie cinétique ou un

Chapitre I : Synthèse bibliographique

échauffement dans l'échantillon. Elle a été appelée « synthèse solvothermique assistée par micro-ondes » l'avantage c'est qu'elle est plus rapide que les procédés solvothermiques réguliers et présente une large plage de températures[39, 40].

d. Synthèse sonochimique

La synthèse sonochimique est une méthode rapide, en raison d'application de rayonnement ultrasonique (20 kHz à 10 MHz) elle est efficace pour raccourcir le temps de cristallisation, Cette méthode améliore les changements chimiques ou physiques dans un milieu liquide grâce à un processus appelé cavitation, la croissance et l'effondrement instantané de bulles dans un liquide, crée des points chauds locaux d'une durée de vie courte avec une température et une pression élevée. Il s'agit d'une méthode économe en énergie et respectueuse de l'environnement pour générer des centres de nucléation homogènes car il n'y a pas d'interaction directe entre les ultrasons et les molécules[39, 40].

e. Synthèse électrochimique

La synthèse électrochimique permet la production rapide et continue de grandes quantités de cristaux MOF, ce procédé est un avantage majeur dans un procédé industriel. Le principe de base repose sur la fourniture de l'ion métallique par dissolution anodique dans des mélanges de synthèse qui comprennent des liants organiques et des électrolytes. Des poudres et films microcristallins peuvent être obtenus par ce procédé continu [39, 40].

f. Synthèse mécanochemique

La synthèse mécanochemique sans solvant est une méthode qui présente plusieurs avantages : le solvant organique est épargné, la réaction se fait à température ambiante, les produits secondaires formés sont inoffensifs, la réaction se fait en un temps court. Ce procédé simple consiste, à appliquer une force mécanique pour broyer le mélange de sel métalliques et ligands organiques ensemble dans un broyeur à boulets mécaniques, cette méthode est employée pour la synthèse à grande échelle de matériaux MOFs. Récemment, des synthèses mécanochemiques ont été utilisées efficacement pour la synthèse rapide de MOF en utilisant le broyage assisté par liquide (LAG), où une petite quantité de solvant est ajoutée dans un mélange réactionnel solide. Friscic et ses collaborateurs ont montré qu'en faisant varier le solvant ajouté dans un procédé LAG, ils pouvaient obtenir des polymères de coordination unidimensionnels, bidimensionnels et tridimensionnels à partir du même mélange réactionnel. Cette stratégie a été appliquée davantage pour la synthèse de certains cadres d'imidazolate zéolithiques [39, 41].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

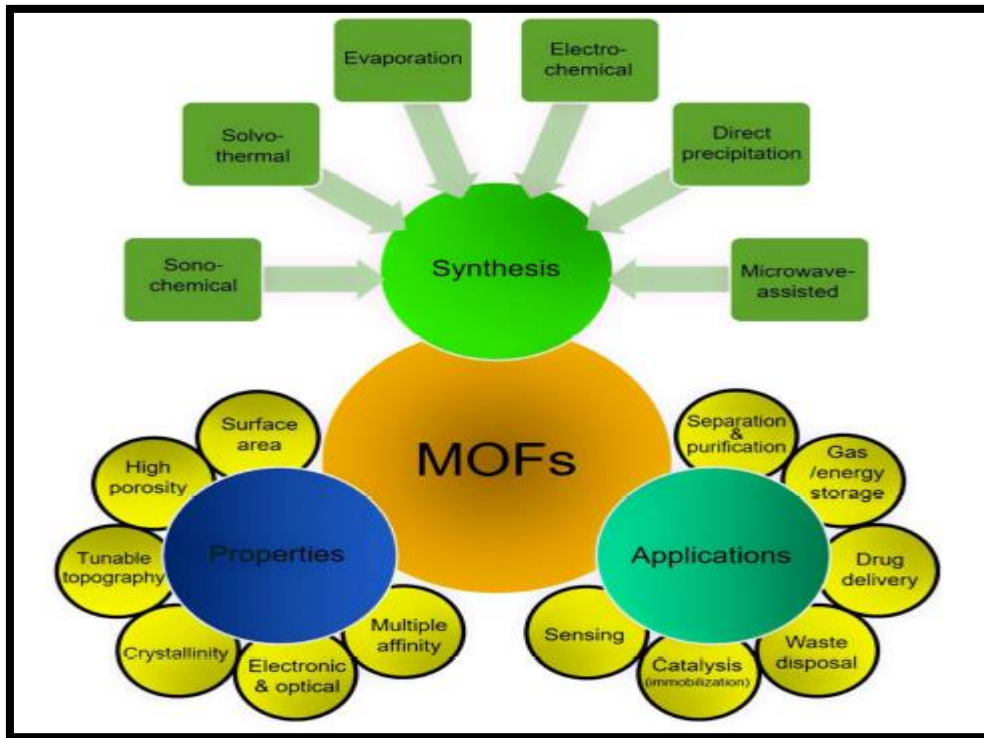


Figure 6: Aperçu schématique de la synthèse des MOFs, ainsi que leurs propriétés et applications [38].

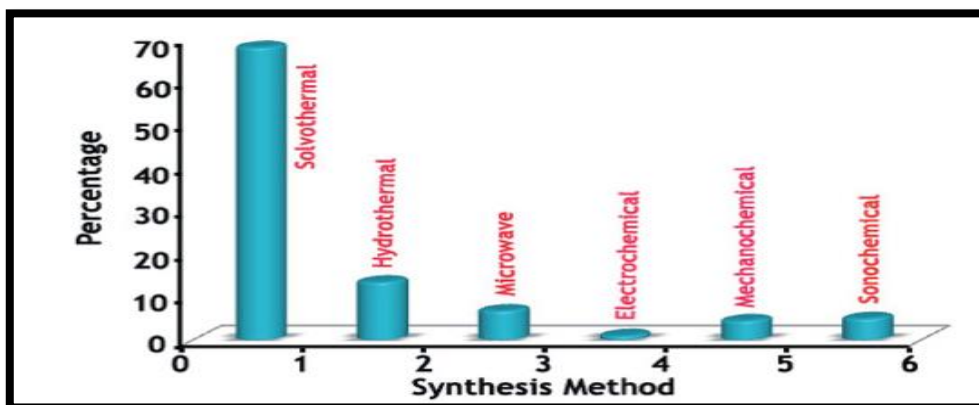


Figure 7: Résumé indicatif du pourcentage de MOF synthétisés avec différentes méthodes[39].

La flexibilité des MOFs et leurs différents avantages ont poussé les scientifiques à faire des efforts importants pour exploiter ces matériaux hybrides à l'échelle industrielle, l'un des points le plus important est les techniques de synthèse utilisées pour fabriquer des cadres métalliques-organiques. La méthode la plus conventionnelle pour synthétiser des MOFs est des techniques de synthèse hydrothermale et solvothermique avec des temps de réaction longs de plusieurs heures à plusieurs jours. La limitation des approches mentionnées a incité les scientifiques à découvrir de nouvelles stratégies pour surmonter les inconvénients des méthodes conventionnelles. Malheureusement, chaque technique a ses propres aspects positifs et négatifs.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Plusieurs facteurs importants contribuent au processus d'évaluation des méthodes synthétiques. Le temps de réaction, la capacité de contrôler les propriétés du produit, la température de synthèse, la pression de vapeur du solvant et la création de points chauds sont quelques facteurs les plus critiques à prendre en compte,[34, 42-45].

M.Ghazvini et al, ont discuté récemment quelques approches de synthèses telles que la synthèse hydrothermale conventionnelle, en prenant Cu BTC comme exemple. Les étapes de synthèse hydrothermale de Cu BTC sont représentées dans (la figure 8). En général, le composé organique (ici, BTC) est dissous dans un solvant, suivi d'une agitation (volume 50:50 d'éthanol et d'eau désionisée). Après cela, le composé inorganique (ici, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) sera ajouté à la solution, ce qui donne une solution bleue. L'étape suivante est le processus de cristallisation, qui se produit dans un autoclave en acier inoxydable revêtu de téflon à haute température. Le réacteur est refroidi à température ambiante pour créer une poudre cristalline bleue. Ensuite, la poudre est lavée et filtrée avec le solvant, suivie d'une activation sous vide. La durée de la réaction, la température de réaction, la surface, la morphologie et le rendement sont des critères importants à prendre en compte lorsque l'approche hydrothermale est utilisée [34].

M.Ghazvini et al, ont discuté aussi la méthode mécano-chimique (figure 9) qui a également attiré l'attention, le produit est obtenu en un temps court (10 à 60 minutes de temps de réaction)[43]. Cette approche consiste en une rupture mécanique des liaisons intermoléculaires, suivie d'une transformation chimique à température ambiante sans consommer de solvants organiques [43], A. Pichon et SL James[46], suggèrent une synthèse mécano-chimique de HKUST-1, qui conduit à la production de HKUST-1 avec $1084 \text{ m}^2/\text{g}$ de surface BET sans utilisation de solvant, et avec l'aide de LAG (broyage assisté par liquide) , une surface de $1364 \text{ m}^2/\text{g}$ BET avec un motif XRD plus net. Mais cette méthode présente des inconvénients elle est spécifique à certains types de MOFs. De plus, le contrôle des propriétés du produit est difficile dans ce procédé, et l'obtention d'une grande quantité de produit est très difficile [34]. Mais par rapport aux autres techniques elle reste la méthode qui pourrait être une solution prometteuse pour aborder la stabilité thermique des MOFs et nous rapprocher de l'utilisation des MOFs au niveau industriel [34].

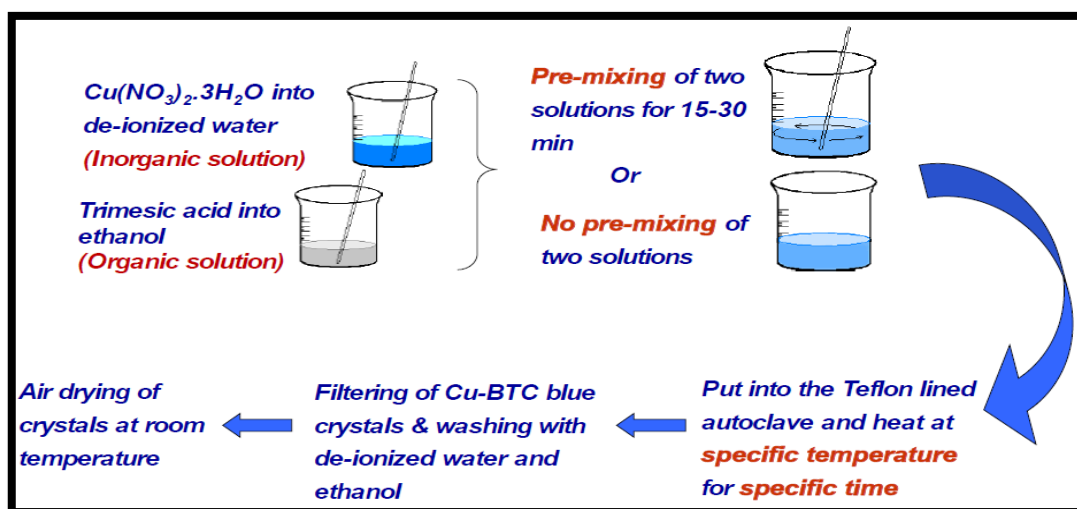


Figure 8: Synthèse hydrothermale du Cu MOF [34].

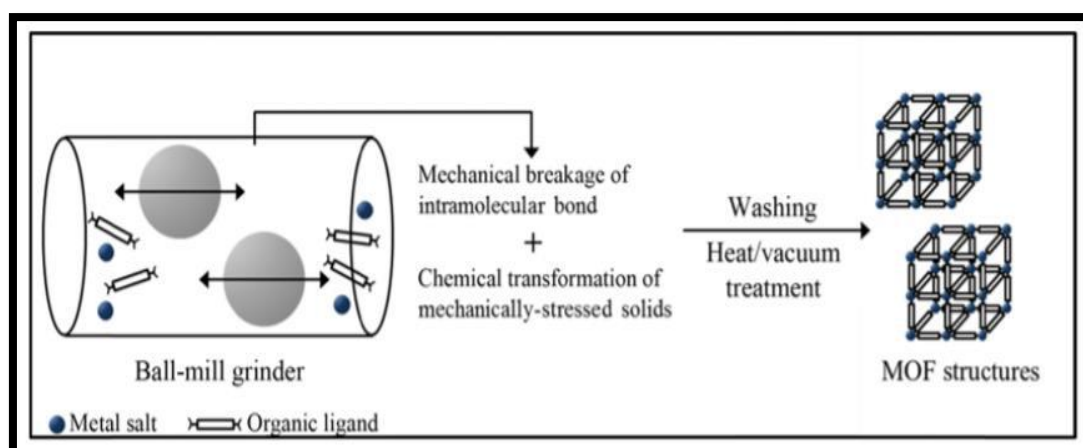


Figure 9: Un schéma de la méthode mécano-chimique [34].

1.5 Applications potentielles

Les MOFs sont caractérisés par une grande surface de pores, avec des micro- et mésopores, et une conception très élevée de la forme des pores, de la taille des pores et de la fonctionnalité de surface. Ces propriétés sont très prometteuses pour répondre à diverses applications dans différents domaines, notamment le traitement des contaminants émergents par adsorption et catalyse. Actuellement, la synthèse MOFs est un sujet très pertinent. En 2019, la Cambridge Structural Database (CSD) rapporte 75.600 structures différentes, les types de MOFs doublant tous les 3,9 ans. Une recherche dans la base de données Scopus d'articles sur les MOFs donne l'intérêt récent accru pour ce sujet, comme le montre la figure 10.

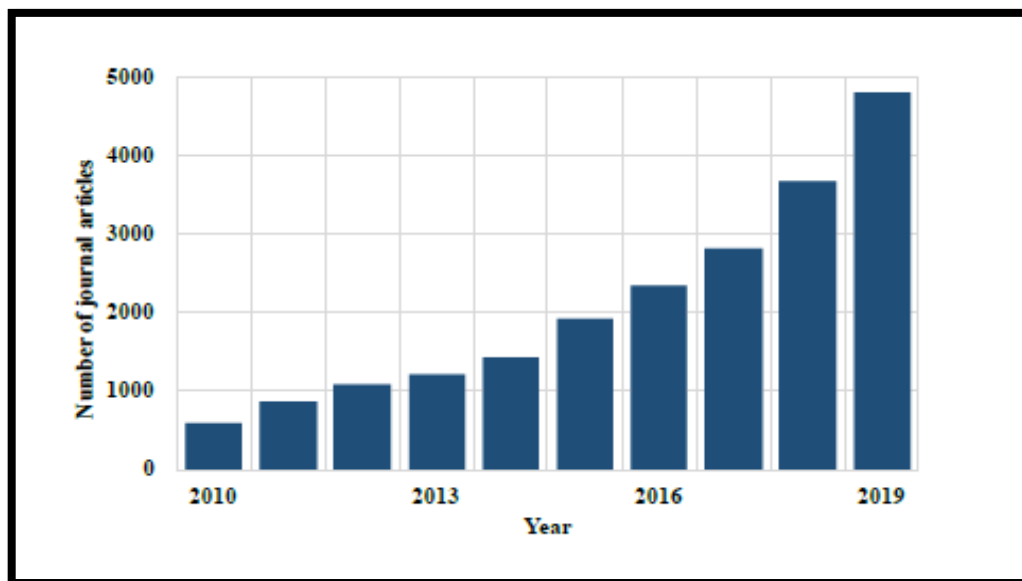


Figure 10: Recherches bibliographiques chronologiques sur les MOF. [47].

Les MOFs sont appliqués dans différents domaines : en adsorption[12-15], en catalyse et photocatalyse[16-18, 48], séparation[49-51], stockage de gaz[16, 52-55], électrochimie, fluorescence.....ect (la Figure 6) illustre les différentes applications des MOFs.

Dans notre présent travail, on s'intéresse aux applications des MOFs dans les processus d'adsorption, et de dégradation photocatalytique des polluants organiques dans le traitement des eaux polluées, et de l'adsorption du CO₂ et des COVs.

2. Les colorants et leurs dangers pour l'environnement

2.1 Introduction générale

L'eau est essentielle et primordiale pour la vie sur terre, celle-ci doit être sans produits chimiques, et micro-organismes nocifs. Des activités industrielles partout dans le monde, sont responsables de la pollution des ressources en eau par la production de divers contaminants organiques et inorganiques. Selon divers rapports, la pollution de l'eau entraîne la mort de près de 14 000 personnes au quotidien. En Inde seulement, 580 personnes par jour perdent la vie à cause de la maladie diarrhéique. Afin de remédier à ces problèmes, de nombreux pays ont conçu des législations environnementales strictes, et imposent de lourdes sanctions aux émetteurs de polluants [56].

Les colorants résiduels représentent, le contaminant majeur présent dans les effluents de nombreuses industries telles que la teinture, les cosmétiques, l'alimentation, la coloration des

Chapitre I : Synthèse bibliographique

cheveux, les encres, le tannage du cuir, l'emballage, le papier et la pâte à papier, les produits pharmaceutiques, les plastiques, l'impression, le caoutchouc, le textile et d'autres qui donnent de la couleur. Par conséquent ces derniers sont l'une des principales sources de contamination de l'eau, ils possèdent des structures très complexes, principalement à base de composés aromatiques, azoïques et hétérocycliques ; par exemple, les groupes amines aromatiques ($C_6H_5-NH_2$), phényle ($C_6H_5CH_2$), azo ($-N=N-$) et naphthyle ($C_{10}H_7CH_2$).

Chaque année, plus de 100 000 types différents et près de 700 000 tonnes de colorants synthétiques sont utilisés commercialement, partout dans le monde, dont environ 10 à 15 % de ces colorants ne se lient pas aux tissus et se retrouvent par conséquent dans les flux d'eaux usées industrielles [57, 58]. Ces colorants sont bien connus pour conférer une charge organique et une couleur intense aux eaux usées.

Les eaux usées colorées ont de graves effets néfastes sur l'écosystème récepteur et ont également des effets notables sur la santé humaine, soit en raison de la consommation directe d'eau contaminée, soit à travers la chaîne alimentaire de l'écosystème particulier [56].

Divers systèmes de classification existent pour les colorants. Sur la base de la charge ionique, les colorants industriels sont généralement divisés en 3 grandes catégories : les colorants anioniques, les colorants cationiques et les colorants dispersés non ioniques [59]. Alors que, sur la base de la structure chimique, les chercheurs ont classé les colorants en colorants anthraquinoniques, colorants azoïques, colorants indigo, colorants nitrés, colorants nitro, colorants phtaléine et colorants triphényle [60]. La plupart de ces colorants sont stables, toxiques et ont des fractions inorganiques et organiques non biodégradables. S'ils sont rejetés dans les effluents en tant que tels, ils peuvent causer de graves problèmes environnementaux comme une diminution de la transparence de l'eau, une détérioration de l'environnement aquatique et l'arrêt de la photosynthèse [61-63]. Les colorants présents dans les flux d'eaux usées peuvent également subir des modifications chimiques et biologiques, les rendant parfois encore plus nocifs [56].

Une concentration de colorant aussi faible que 1,0 mg/L donne une couleur aux eaux usées et est considérée comme impropre à la consommation humaine. Il peut causer plusieurs problèmes de santé, notamment la toux, la diarrhée, l'eczéma, l'irritation des yeux, des infections de la peau et du tractus gastro-intestinal et des vomissements [61]. Beaucoup de ces colorants sont potentiellement cancérigènes, toxiques, pouvant provoquer des mutations génétiques. L'eau contaminée si elle est consommée sans traitement représente un vrai danger

Chapitre I : Synthèse bibliographique

pour l'être humain. Ainsi, l'utilisation de techniques de purification et de raffinage efficaces et économiques est indispensable avant le rejet de ces effluents dans les plans d'eau[56].

2.2 Le méthyl violet 2B

Le méthyl violet 2B est un colorant qui appartient à la famille des colorants triphénylméthanés, cette famille dérive du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure posé dans trois cycles phényle, liés à un carbone central [64], la figure 11 représente la structure du MV 2B. C'est un colorant basique, il possède une couleur et une intensité très brillantes, il est largement utilisé dans les industries textiles comme colorant violet, dans la peinture et l'encre comme violet foncé. Cependant ce dernier affecte la croissance bactérienne, et la réaction de la photosynthèse par la plante aquatique. Il est aussi cancérigène, mutagène et peut provoquer une irritation de la peau et des yeux chez l'homme. On constate que les propriétés nocives du colorant MV 2B peuvent causer des dommages à la vie humaine et aquatique, par conséquent, l'élimination complète du colorant MV 2B des effluents industriels avant son rejet dans la rivière est nécessaire[65, 66].

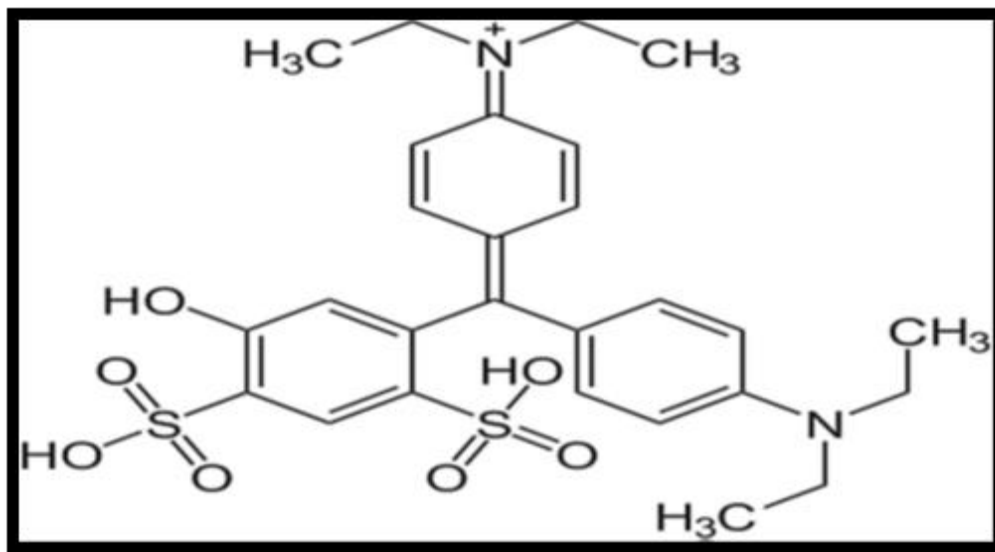


Figure 11: La structure du méthyl violet 2B

2.3 Le rouge télon

Le rouge télon est un colorant acide, anionique, donc chargé négativement, ce dernier est très soluble dans l'eau et possède des groupements réactifs capables de former des liaisons covalentes entre le colorant et la fibre, il est largement utilisé dans l'industrie textile pour teindre des tissus, tels que la laine, le nylon et la soie... cependant il cause de grave dommages au corps

Chapitre I : Synthèse bibliographique

humain et également à la vie aquatique, C'est pour cela, qu'il faut absolument traiter, et éliminer les colorants des eaux usées, avant qu'ils ne soient mis en contact avec des plans d'eau naturels non pollués, ce qui est actuellement ,l'un des problèmes majeurs rencontrés par l'industrie de la teinture textile[28, 67]. La figure 12 représente la structure du rouge télon.

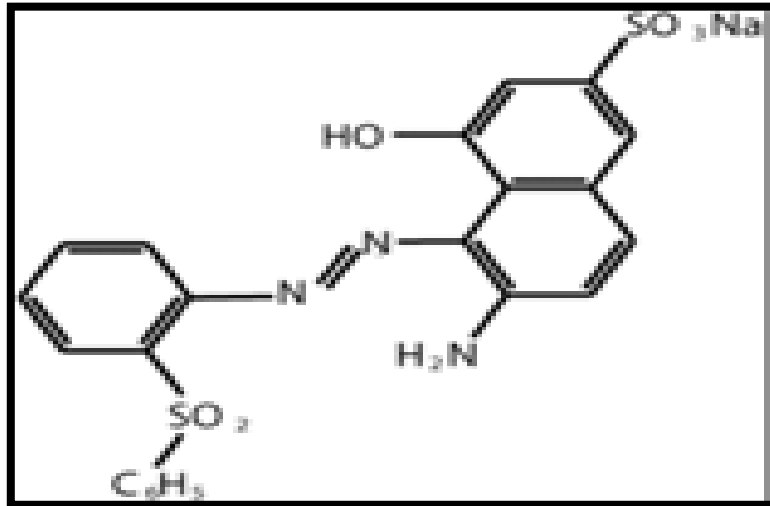


Figure 12:La structure du rouge télon

3. Procédés d'oxydation avancée

3.1 Introduction générale

Les procédés d'oxydation avancée sont des technologies très efficaces qui permettent d'éliminer les polluants à faible biodégradabilité, réfractaires, inhibiteurs ou à haute stabilité chimique, tels que les colorants... ils fonctionnent à température et à pression ambiantes.

Les mécanismes des POA reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) espèces oxydantes très réactives, avec une durée de vie très courte, une fois formés ils donnent lieu à plusieurs réactions élémentaires. Ils sont très puissants, possèdent un potentiel redox de 2,8 V, qui accélèrent l'oxydation et la dégradation d'un large éventail de contaminants dans les eaux usées.

Les radicaux hydroxyles attaquent les polluants organiques par différentes voies :

- Addition électrophile.
- Abstraction d'hydrogène,
- Transfert d'électrons et la combinaison de radicaux[68, 69].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Il y'a aussi d'autres radicaux qui sont générés dans les POA telle que les radicaux superoxyde O_2^- , les radicaux hydroperoxydes HO_2^- , les radicaux sulfate (SO_4^-) et les radicaux peroxydes organiques ($ROO\cdot$). Ces radicaux sont formés à partir d'un oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou l'ozone (O_3). La génération de ces agents réactifs peut être obtenue au moyen de plusieurs procédés, dont la sonolyse, l'ozone, irradiation ultraviolette (UV), oxydation Fenton, ultrasons, photocatalyse, et diverses combinaisons de ces technologies telles que : photo-Fenton ($H_2O_2/UV/Fe^{2+}$), peroxydation combinée à la lumière ultraviolette (H_2O_2/UV), peroxone (O_3/H_2O_2), peroxone combinée à la lumière ultraviolette ($O_3/H_2O_2/UV$), le système O_3/UV , $O_3/TiO_2/H_2O_2$ et $O_3/TiO_2/UV$ [68], La Figure 13 représente les différentes catégories des procédés d'oxydation avancées.

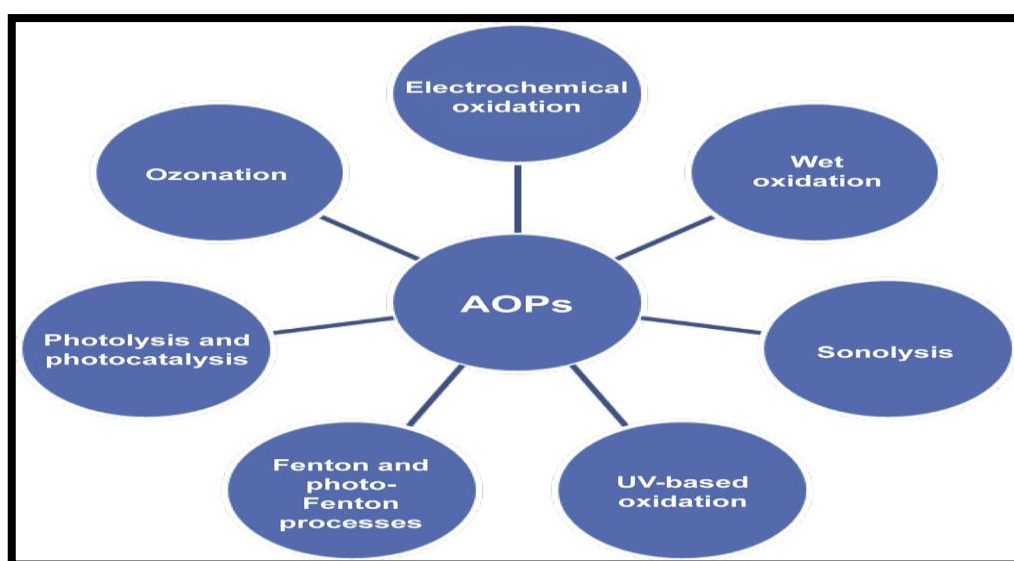
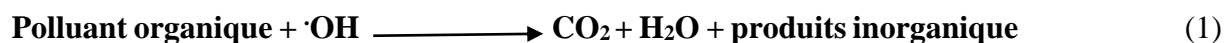


Figure 13: Les différentes catégories des procédés d'oxydation avancées

Les POA sont des méthodes de traitement qui respectent l'environnement de sorte qu'ils visent la minéralisation des composés organiques en composés inorganiques stables plus simples tels que l'eau, le dioxyde de carbone et les sels avec peu ou pas de production de boues comme le montre la réaction (1).



Les POA attirent de plus en plus l'attention de sorte que sur les bases de données Google Scholar et Scopus, une augmentation du nombre annuel de publications sur les POA est observée. Au cours de la période de 18 ans allant de 2000 à 2018, le nombre de publications sur les POA a été multiplié par plus de quatre (Figure 13). Ceci est remarquable, car il montre un intérêt croissant pour la recherche POA en raison de la nécessité d'éliminer les contaminants

Chapitre I : Synthèse bibliographique

préoccupants émergents des eaux usées urbaines et les polluants récalcitrants des eaux usées industrielles[70].

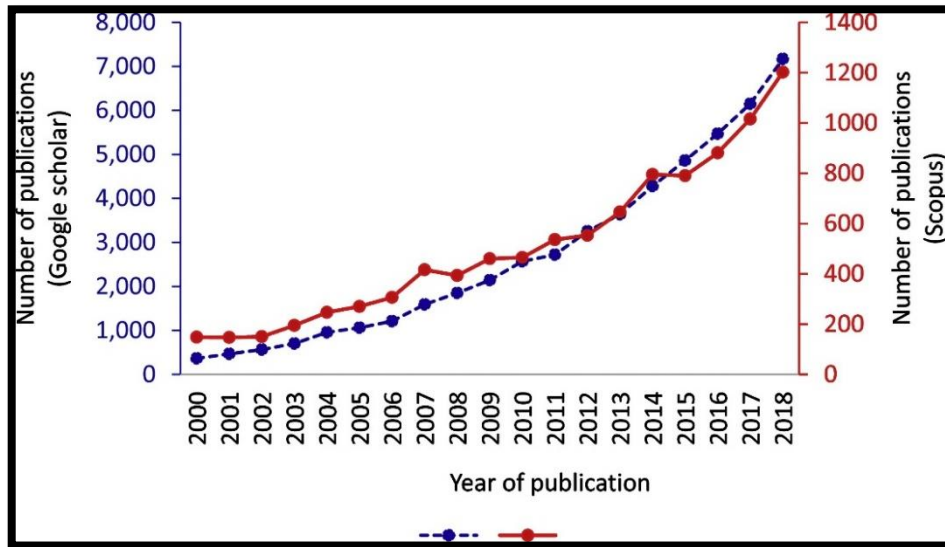


Figure 14 : Nombre de publications sur les AOP entre 2000 et 2018, obtenu à partir des bases de données Google Scholar et Scopus[70].

Parmi les différents procédés d'oxydations avancées on s'intéresse dans notre éventuel travail à la photocatalyse hétérogène.

3.2 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène joue un rôle crucial dans la dégradation des polluants organiques elle peut être définie comme un changement de vitesse des réactions chimiques ou de leurs étapes d'initiations sous l'influence de la lumière, en présence d'un photocatalyseur, telle que l'oxyde de zinc ($ZnO, 3.2eV$), le dioxyde de titane ($TiO_2, 3.2eV$), le titanate de strontium ($SrTiO_3, 3.4eV$), l'oxyde de fer ($Fe_2O_3, 2.2eV$), le sulfure de cadmium ($CdS, 2.5eV$) ...ect

Cette méthode de traitement a été largement étudiée, elle permet de dégrader une large gamme de polluants organiques en composés organiques moins toxiques ou biodégradables, elle présente aussi certains avantages tels qu'un faible coût, et des conditions de réaction ambiantes [71, 72].

La base de la photocatalyse est la photo-excitation d'un semi-conducteur, en raison de l'absorption de rayonnement électromagnétique, souvent mais pas exclusivement dans le spectre proche UV.

Sous une irradiation dans le proche UV, un matériau semi-conducteur approprié peut être excité par des photons possédant des énergies d'une amplitude suffisante pour produire des

Chapitre I : Synthèse bibliographique

électrons de bande de conduction (e^-) et des trous de bande de valence (h^+). Les paires électron-trou (e^-/h^+) migrent de leurs bandes respectives vers la surface du semi-conducteur. Ils réagissent avec une espèce redox appropriée dans l'environnement, ce qui pourrait conduire à la formation de radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}_2^-$. Ces radicaux sont capables de dégrader une large gamme de composés organiques récalcitrants. Les résultats obtenus ces dernières années montrent que les technologies basées sur des approches photochimiques et photocatalytiques, semblent très prometteuses en tant qu'alternatives pour le traitement des eaux usées [68].

Néanmoins, il existe certains inconvénients associés à la photocatalyse hétérogène :

- Certains photocatalyseurs semi-conducteurs ne sont pas stables dans des conditions de travail car ces catalyseurs subissent une photocorrosion lorsqu'ils sont éclairés par des photons lumineux dans un milieu aqueux. Pour cette raison, l'ion métallique du photocatalyseur migre dans la solution aqueuse, ce qui entraîne finalement la dissolution du catalyseur. Les photocatalyseurs semi-conducteurs, tels que les sulfures métalliques et certains oxydes métalliques, sont sujets à la photocorrosion.
- La faible efficacité de séparation des photocatalyseurs semi-conducteurs est également l'un des inconvénients majeurs qui lui sont associés. Par exemple, la séparation de certains oxydes métalliques, comme le TiO_2 , est très difficile.
- La très petite taille des particules du photocatalyseur semi-conducteur conduit à l'agglomération en raison de son rapport surface/volume élevé, et de son énergie de surface élevée et diminue ainsi l'activité.

Ce qui nous amène à dire qu'il est indispensable de chercher d'autres photocatalyseurs avec plus de performances [71].

3.3 MOFs comme photocatalyseurs

Récemment, les chercheurs scientifiques se sont beaucoup intéressés à la dégradation photocatalytique des contaminants organiques en utilisant les MOFs comme photocatalyseurs [10, 73-78].

Le MOF-5 a été proposé pour la première fois comme un photocatalyseur [79]. Ce MOF possède une large bande d'absorption située dans la gamme 500-840 nm, qui peut être affectée à des électrons délocalisés vivant à l'échelle des microsecondes, et occupant très probablement des bandes de conduction (CB). La valeur réelle de l'énergie du potentiel rédox a été estimée à

Chapitre I : Synthèse bibliographique

0,2 V par rapport à la ENH (électrode normale à hydrogène), avec une bande interdite de 3,4 eV, comme l'illustre la figure 14(a). Il a présenté une activité comparable dans la dégradation du phénol dans des solutions aqueuses à celle du TiO₂ commercial (Degussa P-25) (figure14(b)) L'état de charge-séparation, avec des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence (VB), fait que le MOF-5 se comporte comme un photocatalyseur efficace. La proposition du mécanisme possible est illustrée dans la figure 14c, suggère que, comme dans le cas du TiO₂, la photodégradation du phénol pourrait se produire à travers un réseau de réactions comprenant la formation initiale d'un cation radicalaire par transfert d'électron du phénol au MOF-5, et la génération d'espèces actives d'oxygène par la réaction des électrons photo-éjectés avec l'oxygène[80].

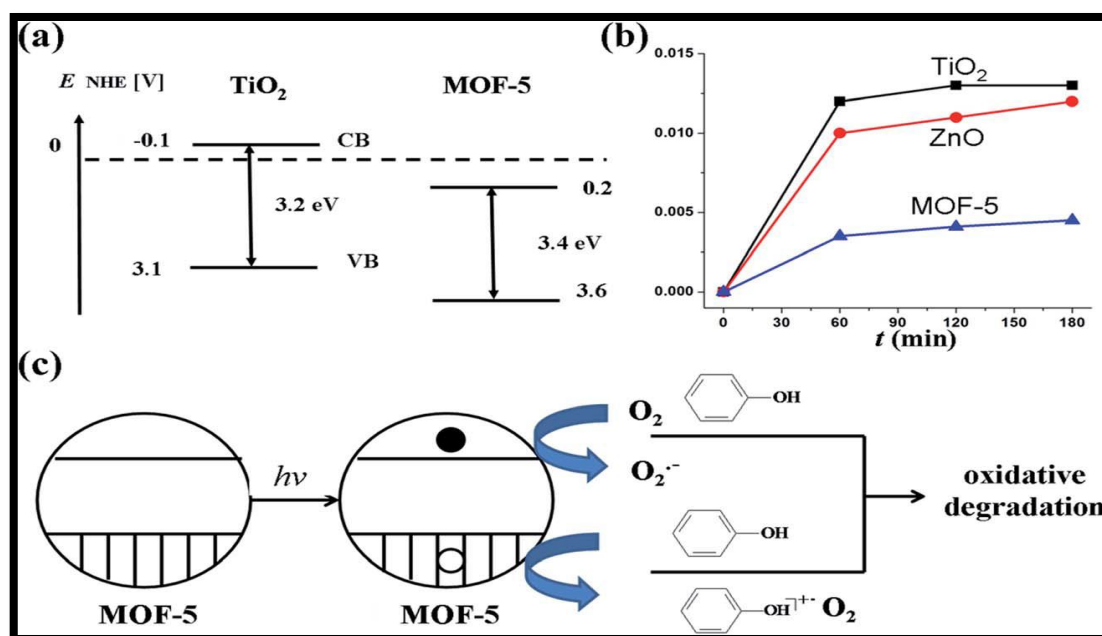


Figure 15:(a) Valeurs calculées de la bande interdite et position des bandes de conduction et de valence pour MOF-5 par rapport à celles de TiO₂. (b) Graphiques de conversion temporelle de la disparition du phénol (c) Une proposition mécanistique pour la photodégradation du phénol utilisant le MOF-5[79].

Une irradiation visible utilisant une lumière altérée (seuil de coupure > 380 nm) défavoriserait l'activité du TiO₂ et du ZnO en raison de leur manque d'absorption aux longueurs d'onde > 350 nm mais pour le MOF-5 le spectre d'absorption s'étend à 400 nm, ce qui signifie qu'il pourrait atteindre une meilleure efficacité de photocatalyse, par rapport aux autres photocatalyseurs[80].

Motivés par la découverte du MOF-5, en tant que photocatalyseur efficace pour dégrader les polluants organiques, Chen et ses collègues[81] ont exploré un MOF poreux [Zn₄O(2,6-ndc)3(DMF)1,5(H₂O)0,5]·4DMF·7,5H₂O (UTSA-38), avec une bande interdite de 2,85 eV, qui

Chapitre I : Synthèse bibliographique

présente une activité photocatalytique pour la dégradation du méthylorange (MO) en solution aqueuse (figure 16). On constate que sous l'irradiation de la lumière visible, la concentration de MO dans l'eau diminue progressivement en fonction de l'augmentation du temps et que Lorsque la lumière UV a été utilisée pour initier une telle réaction photocatalytique, la décomposition de MO était significativement plus rapide. MO a pu être complètement décomposé en petites molécules incolores en 120 min, indiquant clairement que la lumière UV était plus efficace pour cette réaction photocatalytique que la lumière visible. En ce qui concerne les voies principales proposées pour la dégradation du MO par l'UTSA-38 Il a été considéré que le processus initial de photocatalyse était la génération de paires électron-trou dans l'UTSA-38, Après absorption de l'énergie égale ou supérieure à la bande interdite de l'UTSA-38 ($h\nu \geq 2,85$ eV), les électrons (e^-) ont été excités de la bande de valence (VB) et entrés dans la bande de conduction (CB), laissant les trous (h^+) dans le VB, Les électrons et les trous ont migré vers la surface de l'UTSA-38: les électrons ont réduit l'oxygène (O_2) en radicaux oxygène ($\cdot O_2^-$), Et ils se sont transformés en radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) par la suite ; à leur tour, les trous oxydent (H_2O) en radicaux hydroxyle ($\cdot OH$) et au final Les radicaux hydroxyle ($\cdot OH$) étaient capables de décomposer MO efficacement[80].

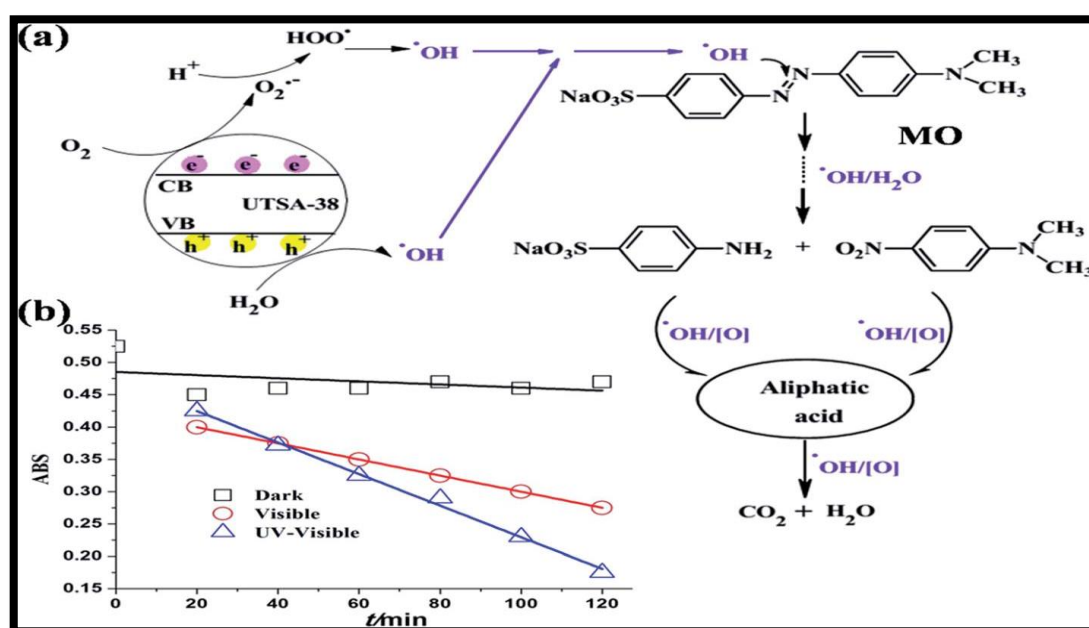


Figure 16:(a) Principales voies proposées pour le méthylorange photodégradé par UTSA-38 sous irradiation UV-visible ou lumière visible. (b) Courbes d'absorbance de la solution d'orange de méthyle dégradée par UTSA-38 en fonction du temps[81].

Pour étudier la relation entre l'efficacité de la dégradation de différents colorants organiques et les valeurs de bande interdite, Natarajan et ses collègues[82] ont utilisé une série de MOF, $[Co_2(4,40-bpy)](4,40-obb)_2$, $[Ni_2(4,40-bpy)_2](4,40-obb)_2 \cdot H_2O$ et $[Zn_2(4,40-bpy)]$

Chapitre I : Synthèse bibliographique

(4,40-obb)₂ avec des valeurs de bande interdite de : 3,11, 3,89 et 4,02 eV , respectivement, pour dégrader différents colorants organiques, comme l'orange G (OG), la rhodamine B (RhB), le remazol bleu brillant R (RBBR) et le bleu de méthylène (MB). La cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) a été utilisée avec succès pour la dégradation photocatalytique hétérogène, afin de déterminer la relation entre le taux de dégradation initial et la concentration initiale du substrat organique, qui pourrait s'écrire $r_0 = k_0 C_0 / (1 + K_0 C_0)$, où r_0 était le débit initial, C_0 était la concentration initiale des colorants, k_0 était la constante de vitesse cinétique et le paramètre K_0 représentait le coefficient d'adsorption équivalent. Il a été trouvé que toutes ces réactions donnaient de très faibles valeurs de K_0 . Comme le paramètre K_0 représente le coefficient d'équilibre d'adsorption, la faible valeur de K_0 peut être attribuée à une faible adsorption. Les performances photocatalytiques de [Co₂ (4,40-bpy)] (4,40-obb)₂, [Ni₂ (4,40-bpy)₂] (4,40-obb)₂.H₂O, et [Zn₂ (4,40-bpy)] (4,40-obb)₂ ont également été confirmés comme étant meilleurs que le TiO₂ commercial (Degussa P-25) dans les mêmes conditions. Les valeurs de bande interdite de ces MOF suivaient une séquence de [Co₂ (4,40-bpy)] (4,40-obb)₂ < [Ni₂ (4,40-bpy)₂] (4,40-obb)₂. H₂O < [Zn₂ (4,40-bpy)] (4,40-obb)₂, mais les vitesses cinétiques et les efficacités de dégradation de ces trois catalyseurs de MOF suivent un ordre inverse par rapport à leurs valeurs de bande interdite[80].

Afin de mieux comprendre la dégradation photocatalytique des colorants organiques dans [Co₂ (4,40-bpy)] (4,40-obb)₂, [Ni₂ (4,40-bpy)₂] (4,40-obb)₂.H₂O, et [Zn₂ (4,40-bpy) (4,40-obb)₂], un mécanisme simple basé sur, l'orbitale moléculaire la plus occupée (HOMO) et l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (LUMO) a été proposé. L'état de transfert de charge, en l'absence de lumière UV, a deux électrons dans le HOMO, et pas d'électrons dans le LUMO. Une fois en présence de lumière UV, un électron transfère du HOMO au LUMO. Le HOMO demande fortement à un électron de revenir à son état stable. Par exemple, pour RhB dans ce cas, un atome d'hydrogène du groupe méthylène lié à un atome d'azote dans RhB donnerait son électron aux espèces métalliques (MOF ici) et formerait simultanément H⁺. Cela aboutit finalement au clivage de la liaison C-N, le HOMO est alors réoccupé, l'électron excité doit rester dans le LUMO jusqu'à ce qu'il soit capturé par des substances électronégatives telles que l'oxygène moléculaire en solution, qui se transformerait en anion peroxyde hautement actif et par la suite accomplirait l'oxydation et la dégradation totale de RhB[80].

Le fait que l'efficacité de dégradation des photocatalyseurs suit un ordre inverse par rapport à leurs valeurs de bande interdite a également été prouvé. Deux MOF isostructuraux, [Mn₃ (btc)₂ (bimb)₂].4H₂O et [Co₃ (btc)₂ (bimb)₂].4H₂O, ont été utilisés pour dégrader un

Chapitre I : Synthèse bibliographique

colorant organique anionique X3B, par Wen et ses collaborateurs[83].ils ont constaté que bien que, les deux MOFs aient les mêmes structures topologiques, ils possèdent cependant différents ions métalliques centraux qui donnent des tailles de bande interdite bien distinctes (4,04 et 3,72 eV, respectivement) Par conséquent, l'efficacité photocatalytique de $[\text{Co}_3(\text{btc})_2(\text{bimb})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sous la lumière UV ou visible était plus élevée que celle de $[\text{Mn}_3(\text{btc})_2(\text{bimb})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. la différence d'activité catalytique entre $[\text{Mn}_3(\text{btc})_2(\text{bimb})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Co}_3(\text{btc})_2(\text{bimb})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ peut être attribuée, à leurs différentes propriétés d'absorption UV / vis, et en outre aux différents atomes métalliques centraux des deux MOFs[80].

Pour étudier en détail le mécanisme de la réaction photocatalytique, ils ont étudié la photodégradation de X3B en présence d'alcool t-butyle (TBA), un capteur de $\cdot\text{OH}$ largement utilisé. Il a été constaté que la présence de TBA diminuait fortement la vitesse de dégradation X3B dans $[\text{Mn}_3(\text{btc})_2(\text{bimb})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Co}_3(\text{btc})_2(\text{bimb})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Les expériences d'extinction de $\cdot\text{OH}$ ont suggéré, que la photodégradation de X3B dans les deux catalyseurs de MOF était principalement due à l'attaque de radicaux $\cdot\text{OH}$, plutôt qu'à une oxydation directe par trou. Sur la base de ces résultats, un modèle simplifié du mécanisme de réaction photocatalytique a été proposé comme représenté sur la figure 17, dans lequel le HOMO est principalement contribué par les orbitales de liaison oxygène et (ou) azote 2p (bande de valence) et le LUMO par des orbitales Mn (Co) vides (bande de conduction). Le transfert de charge a eu lieu de l'oxygène et (ou) de l'azote à Mn (Co) lors de la photoexcitation. Dans ce cas, le HOMO demande fortement à un électron de revenir à son état stable. Par conséquent, un électron a été capturé à partir de la molécule d'eau, qui a été oxygéné dans les espèces actives de $\cdot\text{OH}$. Pendant ce temps, les électrons (e^-) dans le LUMO, combinés avec l'oxygène adsorbé sur les surfaces du MOF pour former du $\cdot\text{O}_2^-$, sont ensuite transformés en $\cdot\text{OH}$. Enfin, ces radicaux $\cdot\text{OH}$ formés ont clivé efficacement X3B pour achever le processus photocatalytique[80].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

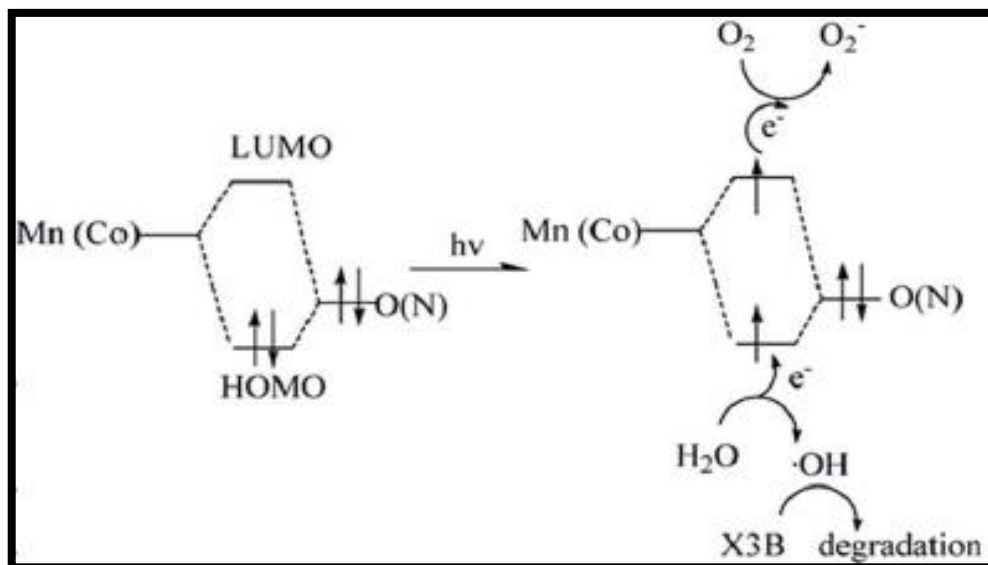


Figure 17: Un modèle simplifié du mécanisme de réaction photocatalytique de X3B sur $[\text{Mn}_3(\text{btc})_2(\text{bimb})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $[\text{Co}_3(\text{btc})_2(\text{bimb})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [83].

L'idée principale d'utiliser les MOFs comme photocatalyseurs est principalement basée sur les considérations suivantes :

- Certains MOFs comme MOF-5 peuvent se comporter comme des semi-conducteurs.
- Les MOFs peuvent présenter une activité catalytique en conséquence de leurs atomes métalliques insaturés ou de leurs ligands organiques catalytiquement actifs, ils se comportent comme des matériaux semi-conducteurs lorsqu'ils sont irradiés à la lumière, car leurs ligands organiques peuvent absorber la lumière et activer les sites métalliques via la transition de charge du ligand-métal LMCT[71].

De plus, il est possible de fonctionnaliser les structures des MOFs, permettant l'introduction de sites extra actifs. Comparés aux semi-conducteurs inorganiques traditionnels, il convient de noter que les structures et les fonctionnalités des MOFs peuvent être facilement ajustées par la modification de leurs ligands organiques, ou de leurs centres métalliques, ce qui représente un avantage significatif par rapport aux semi-conducteurs traditionnels, et ouvre la possibilité passionnante, de pouvoir contrôler les propriétés chimiques et physiques des photocatalyseurs au niveau moléculaire. De plus, les structures cristallines bien définies des MOFs sont bénéfiques pour la caractérisation et l'évaluation des relations structure-propriété de ces photocatalyseurs, et offrent donc des possibilités, d'examiner les détails mécaniques de base de la chimie de la photocatalyse. Donc Sur la base de leurs propriétés uniques, les MOFs sont très prometteurs pour le développement de photocatalyseurs hétérogènes[84].

4. Adsorption

4.1 Introduction générale

L'adsorption est considérée, comme une bonne technique pour le traitement des eaux polluées, elle présente beaucoup d'avantages tels que : son faible coût, sa large gamme d'applications, sa simplicité de conception, sa facilité d'utilisation, son insensibilité aux polluants toxiques, sa faible teneur en produits secondaires nocifs, et de la régénération facile des adsorbants.

Cette technique est particulièrement efficace si des adsorbants ayant des caractéristiques appropriées sont utilisés. Pour cette raison, l'étude de la texture, de la physico-chimie, de la morphologie des propriétés des adsorbants, est très importante afin de fournir des informations utiles pour la sélection des adsorbants appropriés pour les applications futures.

L'adsorption peut être considérée comme un processus chimique ou physique selon la nature des interactions entre adsorbats et adsorbants. L'adsorption chimique ou la chimisorption se produit par réaction chimique qui entraîne la formation de liaisons primaires (y compris des liaisons covalentes, datives et ioniques) entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'adsorption chimique est généralement irréversible ou l'équilibre chimique favorise fortement l'adsorption. Dans ce cas, la régénération est effectuée avec traitement chimique ou calcination. En cas d'adsorption physique, les adsorbats sont attachés aux pores des adsorbants solides par des liaisons secondaires comprenant une liaison hydrogène, un dipôle-dipôle et une interaction de van derWaals. Par conséquent, l'adsorption physique est réversible dans la plupart des cas, et l'adsorbant peut être récupéré par des méthodes simples telles que l'échange de solvants ou des traitements physiques tels que la variation de température[85].

L'efficacité de l'adsorption est généralement décrite par des isothermes d'équilibre d'adsorption ainsi que par des modèles cinétiques[86].

L'isotherme d'adsorption montre la quantité de matière adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration d'équilibre de l'adsorbat. Dans les expériences d'adsorption, une masse spécifiée d'adsorbant atteint l'équilibre par un certain volume de solution à une concentration spécifique d'un adsorbat, et le bilan massique est introduit dans l'équation (1).

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Où C_0 et C_e représentent la concentration initiale et à l'équilibre de l'adsorbat en solution, V est le volume de la solution et m représente la masse d'adsorbant tandis que Q_e est la quantité d'adsorption à l'équilibre. Le maximum de Q_e mesuré en solution saturée est la capacité d'adsorption de l'adsorbant pour le soluté.

Parmi plusieurs isothermes d'adsorption qui ont été utilisées pour le processus d'adsorption, les modèles de Langmuir et Freundlich [87], sont considérés comme les plus courants en raison de leur simplicité et de leur capacité à décrire les résultats expérimentaux dans une large gamme de concentrations.

Des études cinétiques sont réalisées pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption. Les études cinétiques déterminent le taux d'adsorption, Un taux d'adsorption lent montre des limitations et des problèmes importants pour les applications pratiques[86].

En ce qui concerne le mécanisme d'adsorption il comprend trois étapes, à savoir la diffusion du film, la diffusion des pores et l'adhésion des molécules de soluté à la surface de l'adsorbant. La diffusion de film comprend la diffusion de la molécule d'adsorbat à travers les films entourant la surface de la particule. La diffusion dans les pores implique la pénétration des molécules dans les pores jusqu'au site d'adsorption. Lorsque la molécule d'adsorbat atteint la surface du pore, l'adhésion se produit et la molécule se fixe à la surface[86, 88].

La capacité d'adsorption des différents adsorbants dépend d'un certain nombre de paramètres. Ces paramètres incluent les caractéristiques de l'adsorbat telles que la taille moléculaire, les groupes fonctionnels, la polarité et la solubilité, ainsi que les propriétés de l'adsorbant telles que la surface, la structure des pores, la taille des particules et la chimie de surface [89]. Il convient de noter que les conditions du procédé telles que le pH de la solution, la température et le temps de contact jouent également un rôle clé dans le processus d'adsorption [86, 90].

Les adsorbants les plus couramment utilisés sont le charbon actif, les zéolites, les nanomatériaux de carbone, la silice mésoporeuse, les cyclodextrines et les billes de chitosane [91], comme le montre la Figure 18, néanmoins ils présentent des inconvénients de sorte que leurs applications restent limitées par une faible surface spécifique, des fonctionnalités confinées et non flexibles pour être modifiées davantage[10].

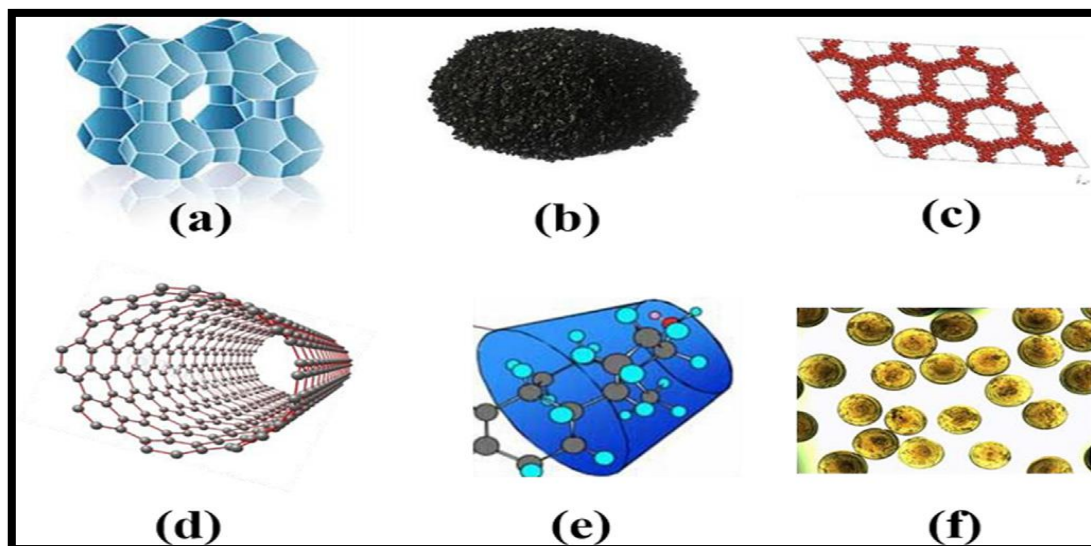


Figure 18: Différents types d'adsorbants : (a) Zéolites, (b) Charbon actif, (c) Silice mésoporeuse, (d) Nanotubes de carbone, (e) Cyclodextrines et (f) Billes de chitosane[91].

La recherche actuelle sur les matériaux d'adsorption se concentre principalement sur la production d'adsorbants spécialisés, avec un faible coût afin de les optimiser pour l'application dans divers flux de déchets industriels, agricoles.... Néanmoins, parmi tous les matériaux, les MOFs ont sans doute suscité le plus d'intérêt pour la recherche ces dernières années en raison de leurs propriétés uniques[86]. Récemment, il y a eu de nombreuses revues sur la synthèse et l'application des MOFs[92-99]. Certaines revues se sont concentrées sur la synthèse des MOFs mésoporeux et leurs applications potentielles[92], tandis que d'autres se sont concentrées sur les performances d'élimination de différents polluants par les MOFs, tels que les polluants de métaux lourds [93-95], les ions métalliques toxiques et radioactifs[96], polluants aromatiques [97, 98] et colorant azoïque [99]. Et enfin d'autres revues sur les mécanismes d'adsorption [92, 100, 101].

4.2 Les MOFs comme adsorbants

Les structures métallo-organiques (MOFs), représentent une nouvelle classe des matériaux poreux, qui possèdent une plate-forme favorable pour l'adsorption en phase gazeuse et en phase liquide [102, 103], car ils profitent d'une surface spécifique et d'une porosité vraiment élevées, qui pourraient contribuer à l'accessibilité des sites d'adsorption, et par conséquent à la diffusion à travers la charpente, ils présentent l'avantage d'avoir une structure et une fonction modulable, de sorte qu'en choisissant les ligands ainsi qu'en ajustant la connectivité des ions métalliques, la porosité des MOFs peut être modulée avec précision pour s'adapter à différents adsorbats. Outre une surface spécifique et une porosité élevées, les

Chapitre I : Synthèse bibliographique

interactions hydrophobes, électrostatiques, acide-base, π et la liaison hydrogène entre l'absorbant MOF et le polluant contribuent fréquemment à l'adsorption[103, 104].

Étant donné que, les MOFs sont des matériaux hybrides organiques inorganiques, il existe une variété de modes d'interaction qui peuvent se produire entre les MOFs et les molécules organiques. Comme le montre la figure 19, certaines de ces interactions possibles sont hydrophobes, électrostatiques, acide-base, effet π et liaison hydrogène[101]. La fonctionnalité contrôlable des MOFs permet aux scientifiques de concevoir les interactions entre les MOFs et les polluants organiques, faisant des MOFs des candidats potentiels pour la détection, l'adsorption et la décomposition de molécules organiques[104].

Les MOFs ont fait preuve de très bons adsorbants, de sorte qu'il ya eu énormément de travaux avec d'excellent résultats, pour l'élimination des polluants organiques comme le montre si bien le tableau 2 [104].

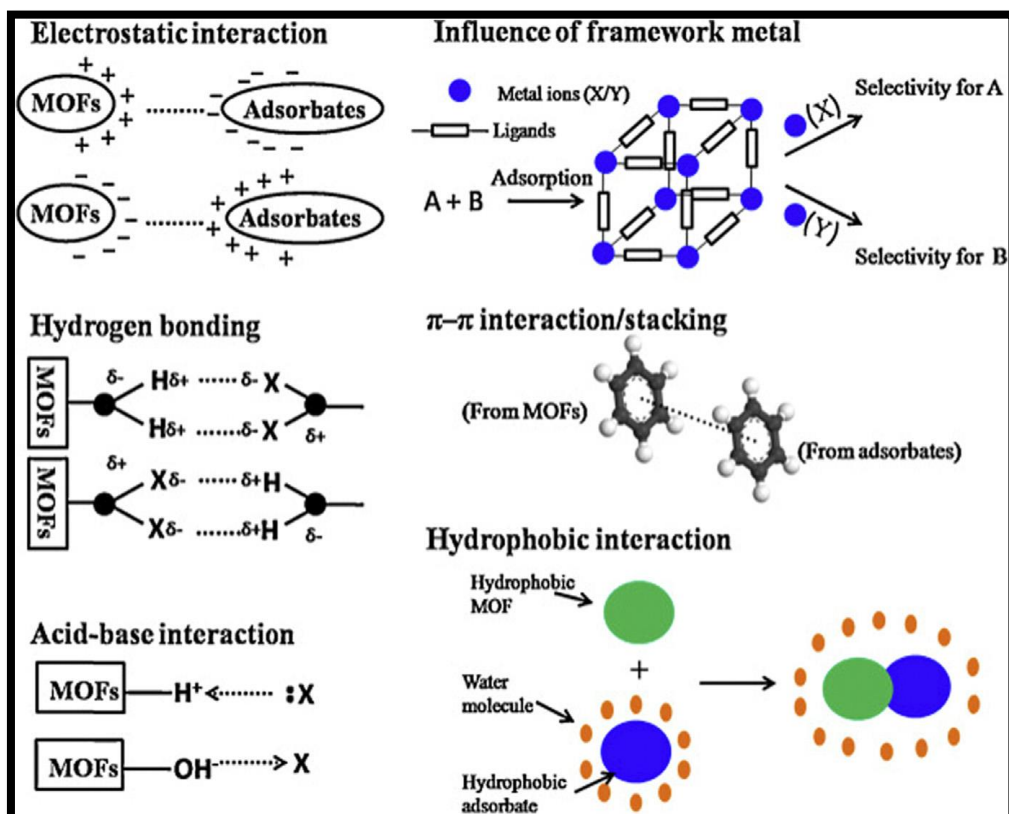


Figure 19: Schéma des différents mécanismes d'adsorption pour l'adsorption des polluants de l'eau par les MOFs[101].

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau 2: Polluant, MOFs et leurs interactions dominantes avec, Q_m représente le paramètre de Langmuir pour la capacité d'adsorption maximale et b est la constante de Langmuir[104].

Polluants	MOFs	Q_m (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	$C_{polluant}$ (mg L ⁻¹)	C_{MOF} (mg L ⁻¹)	Interactions
Orange de méthyle	NH ₂ -MIL-101(AL)	188	0.019	20-200	50	adsorption
Rhodamine B	[Cd ₆ (L) ₂ (bib) ₂ (DMA) ₄]	102	-	10	100-	taille des pores
Rouge congo	[bbpy][Bi ₄ I ₆]	n.a.	n.a.	4.8	600	liaison Hydrogène
Bleu de méthyle	Zn(bdc)(tib)] _ 3H ₂ O	60	-	35	3000	site métallique
Isantin	MIL-100(Fe)	8.47	1.11	20-60	1000	ouvert
Colorant fluoresceine	MIL-100(Fe)				2500	Electrostatique
Acide-méthylchlorophénoxy proionique	[Cu(INA) ₂]	67	1.364	3-18		Electrostatique
	UiO-66(Zr)	370	n.a.	20-170	400	Electrostatique
					100	Electrostatique/ π - π
Acide,2,4Dichlorophenoxyacétique	MIL-53(Cr)	556	0.168	10-150		π
Glyphosate	UiO-67(Zr)	540	0.074	5.4-72	100	
Glufosinate	UiO-67(Zr)	538	0.465	5.1-60	30	Electrostatique/ π - π
Dimethyl phthalate	MIL-53(Al)	206	-	25	30	π
Acide Phthalique	ZIF-8	654	n.a.	n.a.	75	adsorption
Acide Phthalique	UiO-66(Zr)	187	n.a.	n.a.	100	adsorption
					100	π - π
						Acide-base
						π - π

4.3 Adsorption des colorants par les MOFs

La plupart des colorants organiques sont chimiquement stables, et ne sont pas considérés comme biodégradables dans l'eau. En règle générale, les molécules de colorant organique sont constituées de chromophores liaison π , d'auxochromes (-COOH, -OH, -NH₂, -NHR, -NR₂ etc.). Par conséquent, les interactions électrostatiques entre les MOFs, et les colorants adsorbés sont l'un des facteurs importants pour obtenir des performances d'adsorption élevées[104].

Haque et al.[105], ont rapporté en premier lieu l'adsorption du colorant méthyl orange par deux MOFs à base de Cr, (MIL-101(Cr) et MIL-53(Cr)) avec une porosité élevée, ces derniers présentent une capacité d'adsorption beaucoup plus élevée de MO, à partir de solutions aqueuses, que celle sur le charbon actif conventionnel (AC). Le taux d'adsorption du MIL-101 (Cr) par rapport à un autre MOF à base de Cr est plus élevé et ceci peut être attribué à sa plus grande surface, et éventuellement à la taille des pores du MIL 101 (Cr) [10]. L'absorption de MO peut être améliorée après greffage de MIL 101(Cr) avec de l'éthylènediamine (ED) et de l'éthylènediamine protonée (PED), en suivant l'ordre PED MIL-101 > ED MIL-101 > MIL-101, qui peut être principalement attribué à la force de l'interaction électrostatique dominée entre la

Chapitre I : Synthèse bibliographique

charge positive sur MOF et MO, le mécanisme est représenté sur la figure 20.

Haque et al. ont rapporté aussi que, le NH₂-MIL-101(Al) a une capacité remarquable d'adsorption de MB [106]. L'interaction électrostatique entre le MB cationique, et les paires isolées d'électrons sur les groupes amino dans le MOF, contribue à cette haute capacité d'adsorption. De plus, l'interaction électrostatique conduira à une adsorption préférentielle, lorsque plusieurs colorants existent. Jia et al. ont rapporté un exemple d'adsorption de MB (cationique), de bleu de méthyle (MyB, anionique) et d'isatine (neutre) par MIL-100(Fe)[107].

Le MOF n'a montré qu'une adsorption vers MB et MyB en raison des interactions électrostatiques entre le MOF et le colorant. Zhang et al. ont étudié l'adsorption de MB, MO, RhB et Congo Red (CR) en utilisant un MOF : [Zn(bdc (tib))] 3H₂O (tib5,1,3,5-tri (1H-imidazol-1 ly)benzene and bdc5,1,4 dicarboxybenzene)[108]. Il a montré une affinité exclusive pour le CR par rapport à trois autres colorants. Cette sélectivité est due à la taille des pores et aux interactions entre le site métallique ouvert et le CR[104].

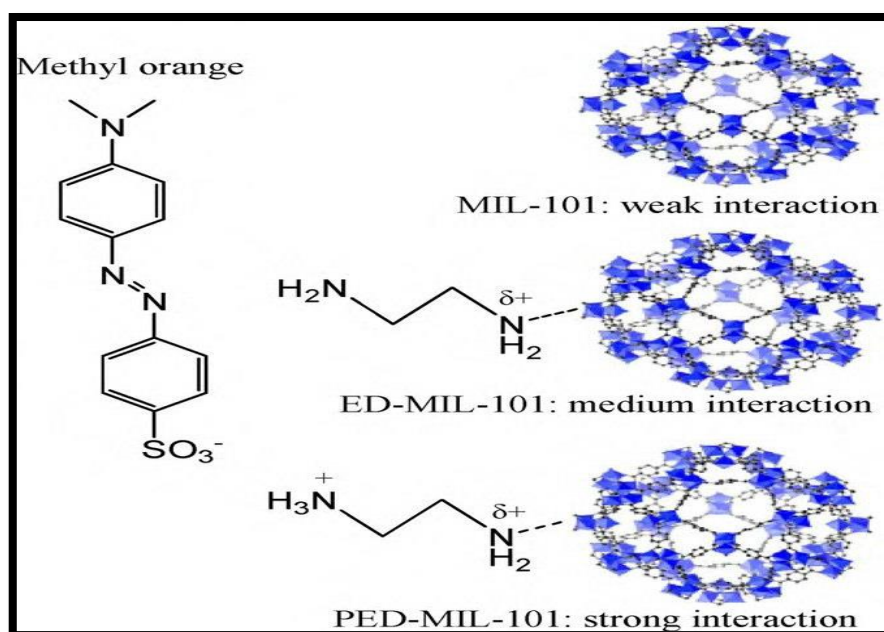


Figure 20: Mécanismes d'adsorption du colorant Methyl orange[10].

4.4 Adsorption des COVs et du CO₂ par les MOFs

L'énergie fossile a augmenté ces dernières décennies d'une manière alarmante, et ceci pour répondre aux besoins de la population mondiale, en terme d'économie et d'industrie. Cette dernière, émet une quantité importante de CO₂ dans l'atmosphère, ce qui cause de gros problèmes climatiques et par conséquent, un réel danger pour notre environnement, de sorte

Chapitre I : Synthèse bibliographique

que selon la littérature, la concentration de CO₂ dans l'atmosphère a considérablement augmenté, passant de 340 ppm en 1980 à 408 ppm en 2019[19].

Un autre danger affecte aussi notre environnement ,à savoir : les composés organiques volatiles (COVs) qui désignent tout composé de carbone, à l'exclusion « du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'acide carbonique, des carbures ou carbonates métalliques et du carbonate d'ammonium », qui participe aux réactions photochimiques atmosphériques, à l'exception de celles désignées par U.S[20],une majorité de ces produits ont été désignés comme de vrai polluants atmosphériques [109-111],sachant que Health Effects Institute a bien précisé que la pollution de l'air représente le cinquième facteur de risque de mortalité dans le monde en 2019 [112].

La technologie d'adsorption reste de loin la meilleure méthode pour éliminer et capturer les COVS et le CO₂ [19, 113], pour sa facilité et sa flexibilité...cependant il faut choisir le bon matériau d'adsorption, qui représente le facteur le plus important de cette technologie, car il a une relation directe sur le cout d'investissement et d'exploitation [20].

Le charbon actif (AC) et les zéolithes sont des adsorbants qui ont été largement étudiés de sorte que :

Les charbons actifs ont une surface spécifique importante et une structure poreuse bien développée qui justifie l'intérêt des différents travaux réalisés. Cependant, de nombreux inconvénients peuvent être évoqués concernant ce matériau poreux. Par exemple, il a été prouvé que les AC souffrent d'un problème de régénération, ce qui présente une faiblesse importante à grande échelle ; ainsi qu'un risque d'inflammabilité, notamment par adsorption exothermique.[114-116].De plus, Lai et al ont noté que sa structure amorphe limite l'amélioration de ses performances pour l'élimination des COVs [117] Concernant la capture du dioxyde de carbone, Ghanbri et al ont mentionné la faible capacité d'adsorption à température ambiante en raison de l'absence d'interaction spécifique ACs/CO₂, car les fonctions de surface des AC sont principalement des fonctions acides[118] .

En ce qui concerne les zéolithes, ils possèdent une surface spécifique élevée, une structure de pores bien définie, ainsi qu'une grande stabilité thermique. Certaines études ont mis en évidence certains inconvénients présentés par les zéolithes, notamment une synthèse assez complexe et des réactifs coûteux tels que, l'orthosilicate de tétraéthyle et le bromure de cétyltriméthylammonium , qui doivent être éliminés après synthèse, généralement par

Chapitre I : Synthèse bibliographique

oxydation totale. Il faut souligner, que certaines zéolithes peuvent être trouvées facilement dans la nature comme la chabazite ou la mordénite. Cependant, leurs structures sont donc définies, ce qui soulève un point d'interrogation quant à leur polyvalence, surtout lorsqu'une interaction spécifique est requise. De plus, certains d'entre eux se sont avérés instables en atmosphère humide, ce qui constitue une limitation claire pour les applications réelles où l'eau est toujours présente[118, 119].

Il a été prouvé par plusieurs travaux que les MOFs présentent une excellente adsorption des COVs et du CO₂[19-27].

Vellingiri et al ont étudié la capacité d'adsorption du toluène de quatre MOFs (MOF-5, MIL-101 (Fe), MOF-199 et ZIF-67). Au-delà des capacités d'adsorption de ces MOFs, [120] ces auteurs ont souligné que le groupement carboxylique dans MOF-199 et la présence d'atomes d'azote dans ZIF-67 contribuaient considérablement à la capacité d'adsorption, via des liaisons hydrogène. Un autre exemple a été récemment publié par He et al. Ces auteurs ont souligné l'importance de la fonction azotée dans les processus de sorption du CO₂[120]. Ils ont montré qu'une liaison acide-base était formée par la réaction entre le CO₂ et les sites azotés basiques des MOFs. Cette conclusion est cohérente avec les travaux récents de Ma et al [121]. Ces auteurs ont synthétisé des carbones nanoporeux (MUCT) à partir de MOF-5 et d'urée, conduisant à une capacité d'adsorption de CO₂ de 3,71 mmol g⁻¹ à 273K sous pression atmosphérique. Ils ont également conclu, que l'efficacité d'adsorption était étroitement liée à la présence d'atomes d'azote et de fonctions alcool dans la structure MUCT.

5. Les MOFs à base de zirconium

5.1 Introduction générale

Les MOFs qui contiennent généralement des ions de métaux de haute valence tels que le Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ et Al³⁺ sont connus par leur grande stabilité[104], de sorte que les MOFs à base de Zr ont été considérés comme les matériaux MOFs les plus prometteurs en raison, de leurs stabilités thermiques et chimiques supérieures, de leurs types de structures et de leurs fonctions riches. UiO-66, par exemple, un MOF de zirconium typique a été initialement signalé par le groupe de recherche Lillerud[122].

Comparé à la plupart des MOFs, UiO-66 présente une stabilité considérable à l'eau, une stabilité acide-base et une stabilité thermique[122]. Le UiO-66 est construit par des clusters d'oxyde de zirconium (nœuds) coordonnés par des ligands d'acide téréphtalique (TA) (ligand)

Chapitre I : Synthèse bibliographique

en présence de diméthylformamide comme solvant par des méthodes hydrothermales. Charpente organométallique $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(BDC)_6$ (UiO-66) avec des clusters coordonnés $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(CO_2)_{12}$ (unités secondaires du bâtiment : SBU) a d'abord été synthétisé à l'Université d'Oslo, et ainsi nommé d'après ce lieu où il a été synthétisé (UiO). La densité de charge des amas d'oxydes métalliques ou des ions métalliques, le rayon ionique et l'état d'oxydation, sont les paramètres clés de la génération des MOFs. En raison de l'état d'oxydation élevé du zirconium (IV), les ions Zr ont tendance à se lier à O avec les groupes carboxylate. Dans UiO-66, chaque nœud métallique pouvait être coordonné avec jusqu'à 12 supports de liaison. La durabilité thermodynamique du MOF centré sur le Zr hautement coordonné (c'est-à-dire Zr-UiO-66) est due aux fortes liaisons Zr-O qui se sont formées entre les atomes de zirconium et O (Zr-O) dans les structures Zr MOF[123]. UiO-66 a illustré une stabilité thermique, mécanique, aqueuse, à l'eau et à l'humidité supérieure [124-126].

Depuis lors, de nombreux MOFs à base de Zr avec différentes topologies composées de différents ligands d'acide carboxylique et de Zr(IV) ont été découverts. Ils ont attiré une attention considérable en raison de leurs remarquables stabilités [127-130].

Les Zr-MOF et leurs dérivés ont été largement appliqués dans une variété de procédés de traitement des eaux usées, en particulier dans la capture des métaux lourds [130, 131], le nettoyage antibiotique [132], adsorption de colorants[133]et séparation huile/eau[134]. De plus, un grand nombre d'études ont révélé le mécanisme d'adsorption des Zr-MOF pour les colorants, notamment les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène et les interactions π - π [101, 135, 136].

En ce qui concerne le traitement des eaux, les MOFs à base de Zr ont un attrait particulier en photocatalyse comparé à celle des mofs contenant du Ti, en raison de leurs plus grandes stabilités et cela pour leurs propriétés plus oxo-philiques. En particulier la UiO66 (Zr)a fait l'objet, d'importants travaux en photocatalyse pour justement sa grande stabilité dans l'eau. On peut citer quelques travaux [137-140].

Le Uio-66 brut ou modifié a même fait aussi, l'épreuve de plusieurs travaux intéressants pour l'adsorption des COVs, dans ce cadre, Vellingiri et al ont comparé les capacités d'adsorption de UiO66-(Zr) et UiO66-(Zr)-NH₂ dans le cas de la capture des COV.[141-144] Ces auteurs ont souligné l'importance du groupe amino dans les cavités UiO66 (Zr)-NH₂, ce qui a conduit à une nette amélioration de l'adsorption du toluène, par rapport à l'UiO66-(Zr) d'origine.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

S'aidant de ces points de vue, nous avons choisi trois Mofs à base de zirconium à savoir (le MOF 801, le Mip-202, le MOF Zr-muconique) connus pour leurs stabilités, utilisés pour l'élimination des polluants organiques et du CO₂ et de l'éthanol par adsorption et photocatalyse.

5.2 MOF Zr-fumarate

Appelé aussi le MOF-801 est constitué par des ions Zr⁴⁺ et des ligands d'acides fumariques, qui forment des clusters octaédriques positionnés au sommet d'un réseau cubique (Figure 21), ce MOF est déjà connu pour sa grande stabilité dans l'eau[30, 145].

La (Figure 22) représente la structure du ligand acide fumarique (acide transbutène-1,4-dicarboxylique ;H₂-fum) est un acide dicarboxylique insaturé non ramifié, également connu sous le nom d'acide trans-butènedioïque. Ce ligand a été choisi pour sa constitution simple et en raison du fait qu'il s'agit d'une molécule d'origine biologique et utilisée comme additif alimentaire (E297)[146], et représente le ligand organique des premières charpentes organiques métalliques pour des applications commerciales (Al MOF : 520). Parmi ses propriétés remarquables figurent une faible toxicité, des propriétés mécaniques intéressantes[140].

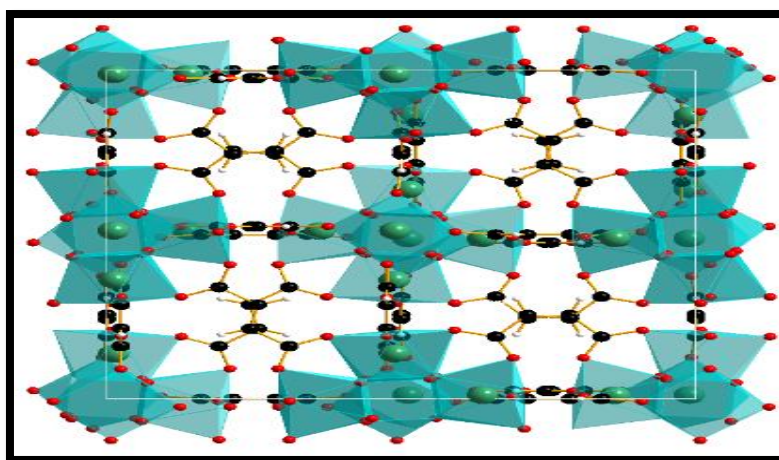


Figure 21:Le MOF-801

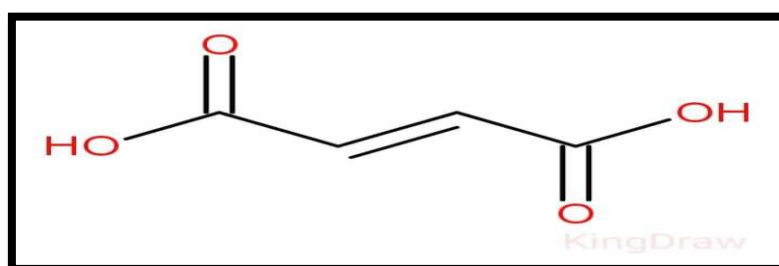


Figure 22:Structure de l'acide fumarique

5.3 MOF Mip-202

Le MIP-202. Ce MOF formé à partir d'ions Zr^{4+} et de ligands d'acide L aspartique, est isostructural au MOF-801 (Figure 23). Il est obtenu par synthèse verte (utilisation de l'eau comme solvant) et il présente plusieurs avantages tels que : un ligand (Figure 24) au prix assez abordable, une voie de synthèse assez simple sans utilisation d'aucun modulateur [147, 148] bon rendement de synthèse. Plus important encore, les ligands de ce MOF portent des groupes fonctionnels NH_2 , qui permettent d'améliorer l'efficacité d'adsorption des espèces acides.

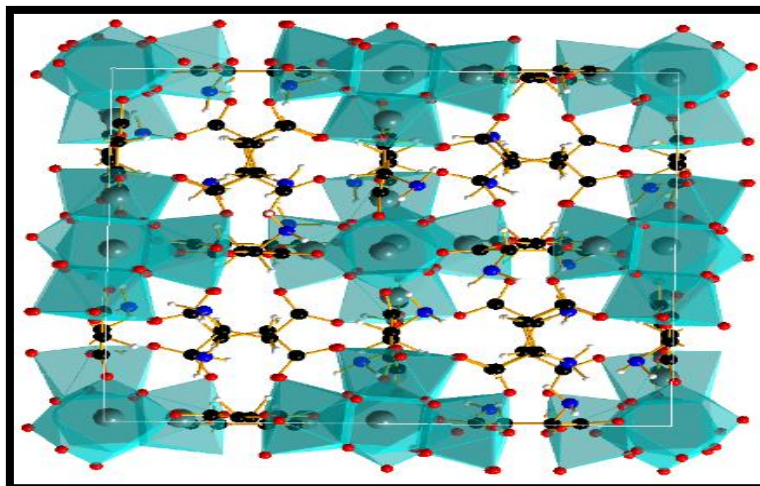


Figure 23:Le MOF Mip-202

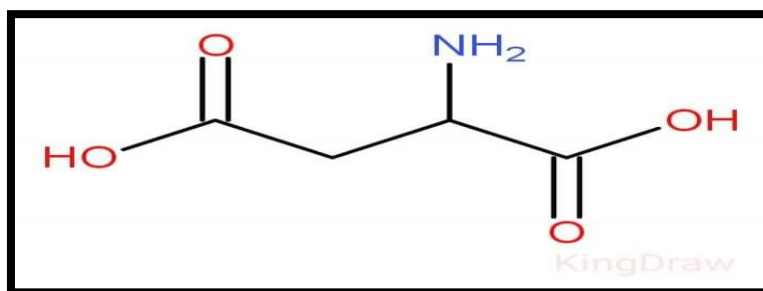


Figure 24:Structure de l'acide L-aspartique

5.4 MOF Zr-Trans muconique

Ce MOF formé d'ions Zr^{4+} et de ligands acides trans muconiques, est isostructural à UiO66-(Zr).[149], Ce MOF possédant des ligands oléfiniques a donc, des micropores plus gros par rapport aux autres matériaux microporeux étudiés dans ce travail.la figure 25 représente la structure du ligand acide trans-muconique.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

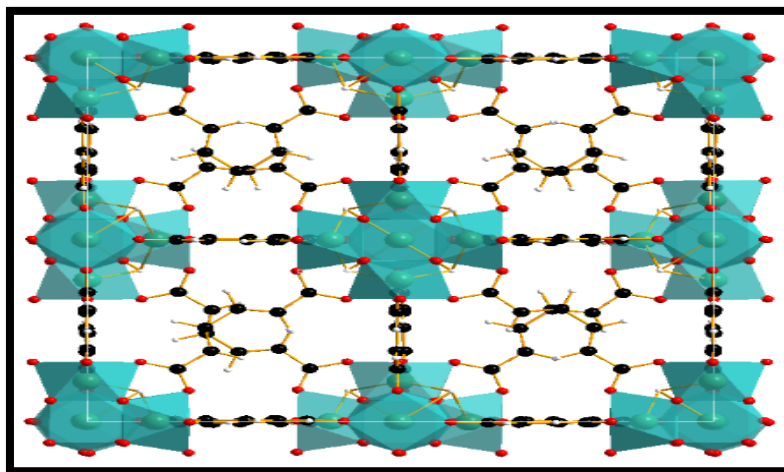


Figure 25:MOF Zr -tmuconique

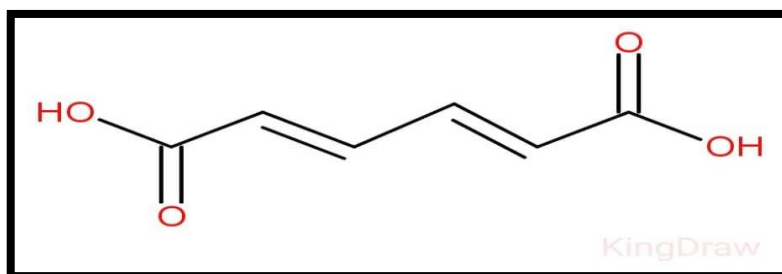


Figure 26:structure de l'acide trans muconique

De nombreux articles ont rendu compte de l'adsorption de CO_2 et de COV par UIO66- (Zr), mais très peu d'articles ont abordé les propriétés d'adsorption de CO_2 et de COV par d'autres Zr-MOFs, en particulier avec une longueur de ligand plus petite et donc une taille de pores plus petite. Très récemment, les propriétés d'adsorption des trois Zr-MOFs ont été évaluées dans différentes études, principalement pour la sélectivité d'adsorption CO_2/N_2 ou CO_2/CH_4 . Chen et al ont exploré la sélectivité de perméabilité idéale des nouvelles membranes à matrice mixte MOF-801/PIM-1, pour une meilleure performance de séparation du CO_2/N_2 . Il a été conclu, que la membrane mixte a une perméabilité et une sélectivité élevées au dioxyde de carbone.[150]Sun et al ont exploré un nouveau matériau à matrice mixte (MOF-801 incorporé dans une membrane composite à matrice mixte de polyéther bloc amide (PEBA)), pour la capture du CO_2 , Le nouveau matériau mixte a montré une amélioration remarquable, à la fois du CO_2 et de la sélectivité du CO_2/N_2 par rapport à la membrane PEBA vierge.[151]Iacomini et al ont présenté une étude théorique et expérimentale, sur l'adsorption du propane et du propylène dans le MOF-801, montrant la préférence pour le propane par rapport au propylène, suggérant ainsi l'applicabilité potentielle du Zr-fum-MOF dans une séparation propane/propylène . [152] Lv et al ont étudié les performances de séparation du MIP-202 pour

Chapitre I : Synthèse bibliographique

les mélanges CO₂/CH₄ et CO₂/N₂. Le MIP-202 présentait une sélectivité d'adsorption CO₂/CH₄ et CO₂/N₂ ultra-élevée. L'interprétation donnée est la suivante : les molécules de CO₂ pouvaient diffuser dans les parois des pores des grandes cages qui ont une polarité plus élevée tandis que les molécules de CH₄ ou N₂ pouvaient diffuser dans les parois des petites cages qui ont une polarité plus faible[147] La synthèse améliorée de Zr-muc-MOF et ses propriétés texturales ont été étudiées par Buragohain et al. [149] Cette étude a mis en évidence le potentiel de ce matériau pour l'adsorption de plus gros adsorbats.

**Chapitre II : Partie
Expérimentale**

Chapitre II : Partie Expérimentale

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous mettons en valeur en premier lieu l'ensemble du matériel et des méthodes utilisées lors de la réalisation de nos différentes études, principalement les réactifs chimiques, le dispositif de production des rayonnements ultraviolets (générateur, lampes et réacteur) ainsi que le dispositif pour l'étude d'adsorption du CO₂ et de l'éthanol.

En deuxième lieu, nous précisons les méthodes analytiques que nous avons utilisées pour la caractérisation des différents MOFs étudiés, ainsi qu'une description de l'étude de la simulation moléculaire réalisée pour les trois MOFs Zr, et bien évidemment une description des différents essais d'adsorption du rouge télon par les différents MOFs.

En dernier, nous présenterons les protocoles de synthèses des trois différents MOFs à base de zirconium à savoir (Le MOF-801, Le Mip-202, Le MOF Zr-tmuc) et les différents résultats de caractérisations obtenus.

2. Produits chimique utilisés

Deux sources de zirconium ont été utilisées : Oxychlorure de zirconium (IV) octahydraté (ZrOCl₂ · 8H₂O, ALDRICH Chemistry 99,5%) et Tétrachlorure de zirconium (ZrCl₄, 99,9% ALDRICH Chemistry), trois différents ligands : l'acide fumarique (C₄H₄O₄, 99% ALDRICH Chemistry), L-acide aspartique (C₄H₇NO₄, 98% ALDRICH Chemistry), ainsi que le trans-trans muconique (C₆H₆O₄, 98% ALDRICH Chemistry). nous avons aussi utilisé comme modulateur l'acide formique (HCOOH, 95%, ALDRICH Chemistry), et l'acide chlorhydrique (HCL, ALDRICH Chemistry), l'hydroxyde de sodium (NaOH, 99% SIGMA) a été utilisé pour l'ajustement du pH.

Nous avons étudié l'élimination de deux colorants : Le méthyl violet 2B (C₂₄H₂₈N₃.Cl ;Fluka) ; et Le rouge télon (C₂₂H₁₆N₃NaO₆S₂ ;Fluka).

3. Dispositifs expérimentaux

3.1 . Dispositif photochimique

En ce qui concerne l'application photocatalytique du méthyl violet 2B, elle a été effectuée dans le même réacteur, représenté dans (la figure 27) avec un volume maximal de 1L. C'est un dispositif en verre borosilicaté fabriqué par Somiver. Le réacteur est de forme cylindrique avec une double paroi pour la circulation de l'eau de refroidissement. Le volume de traitement est

Chapitre II : Partie Expérimentale

de 500 ml[153]. Réalisé à l'université ABOU-BEKR BELKAID TLEMCEN au laboratoire de chimie inorganique et environnement Tlemcen.

3.2 Lampe

L'émission du rayonnement Ultraviolet est assurée par une lampe UVP, crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray lamp groups, type (25W, 18mA). Les radiations émises sont dues au retour à l'état fondamental des atomes de mercure excités par décharge électrique entre deux électrodes. La longueur d'onde principale d'émission est située à 254 nm. La lampe est branchée à son générateur et contenue dans un tube en quartz Supracil plongé dans le liquide réactionnel. Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde. Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV émis, et pour éviter une perte des rayonnements en dehors du milieu réactionnel. La solution est sous agitation continue pour assurer l'homogénéité du système réactionnel (figure 27)[153].

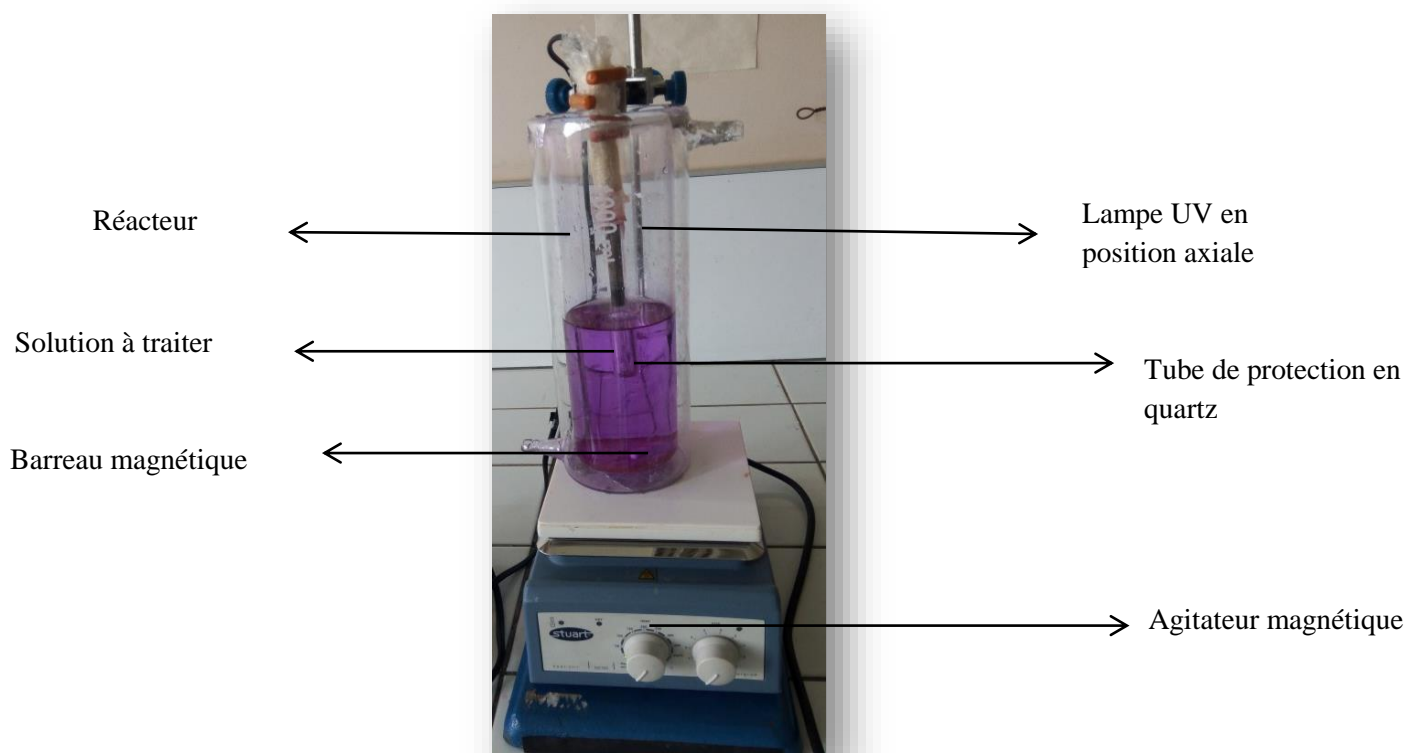


Figure 27: Dispositif expérimental utilisé pour la dégradation photocatalytique du méthyl violet 2B.

Chapitre II : Partie Expérimentale

3.3 Dispositif pour la capture du CO₂ et l'élimination de l'éthanol

Des mesures d'adsorption de CO₂ et d'éthanol ont été effectuées à 298 K, en utilisant L'appareil Micromeritics 2020 pour étudier l'adsorption de CO₂ (Figure 28), et un autre appareil développé et fabriqué au laboratoire ICGM, Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France pour l'adsorption de l'éthanol (Figure 29). Cet appareil est basé sur des mesures manométriques, le processus d'adsorption étant suivi par deux manomètres capacitifs (Inficon CR090, compensé en température à 45°C, 10 torr et 1000 torr fournis par Leybold Vacuum) interfacés par un port de communication RS232 à un ordinateur. La cellule échantillon peut être déconnectée du système pour subir un traitement thermique jusqu'à 250°C (si compatible avec la stabilité thermique des matériaux) sous un vide de 10⁻³ torr. Trois sondes thermiques Pt100 (fournies par Serv' Instrumentation) sont placées sur la cellule de prélèvement, la cellule d'adsorption et le tuyau de raccordement principal servant de réservoir calibré.

L'appareil est placé dans une enceinte climatique (VT200, fournie par Voetsch) permettant une stabilité thermique meilleure que 0,1 K de 250 K jusqu'à 350 K. Cette enceinte est interfacée par un port de communication RS232 à un ordinateur.

Des informations détaillées sur le dispositif ont déjà été décrites [154, 155]. En quelques mots, la quantité adsorbée est calculée à partir de la différence de pression à l'équilibre, avant et après chaque étape d'adsorption. Dans le cas du dioxyde de carbone, le gaz a été obtenu facilement à partir d'une bouteille de CO₂ de haute pureté, alors que dans le cas de l'éthanol, la vapeur a été obtenue à partir d'un éthanol liquide séché (traité avec un tamis moléculaire activé 5 Å) à la température de la sorption expériences (298 K). Une quantité de gaz est introduite dans un volume calibré où la pression d'équilibre est mesurée avant adsorption. Une fois que la pression est stable, le gaz est détendu dans la cellule d'échantillonnage où la pression est enregistrée. Une fois que la pression est stable, la pression d'équilibre est utilisée pour dériver la quantité adsorbée. A ces basses pressions, les gaz sont supposés se comporter comme des gaz parfaits. Dans les machines de sorption commerciales, les pressions d'équilibre cibles sont définies dans le programme de sorption. Dans notre appareil, nous avons décidé de laisser l'échantillon contrôler lui-même le nombre de données utiles pour couvrir l'ensemble de l'isotherme de sorption. En d'autres termes, après chaque donnée de sorption, du gaz supplémentaire est introduit dans le volume d'étalonnage pour la mesure suivante. Si après adsorption, la pression d'équilibre est très faible, la pression initiale du point suivant sera très proche de celle fixée pour le point précédent. De cette manière, tout processus de sorption

Chapitre II : Partie Expérimentale

spécifique peut être divulgué. Avant les mesures, environ 200 mg de matériau ont été dégazés à 120°C pendant 12 h sous vide (10^{-5} Torr).



Figure 28:Appareil pour l'étude d'adsorption de l'éthanol



Figure 29 :Appareil pour la capture du CO₂.

4. Méthodes d'analyses

4.1 Analyse par spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse basée sur la mesure de l'absorbance d'un milieu solide ou liquide à différentes longueurs d'ondes ou bien à une longueur d'onde bien définie. Les variations de la densité optique en fonction des longueurs d'onde sont représentées sous forme de spectre.

L'échantillon à analyser est traversé par la lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0), et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. Selon la loi de Beer-Lambert, la densité optique (DO) est fonction de la concentration (C) de la solution, du coefficient d'absorption molaire (ϵ) et de la longueur d'onde λ

$$A = DO_{\lambda} = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon_{\lambda} l C \quad (2)$$

Au cours de ce travail les analyses de spectrophotométrie UV-Visible ont été réalisées en utilisant un spectrophotomètre **JENWAY 7300** Réalisé à l'université ABOU-BEKR BELKAID TLEMENEN laboratoire chimie inorganique et environnement ,la Figure 30 représente le spectre du méthyl violet 2B[153], et la figure 31 représente le spectre du rouge télon.

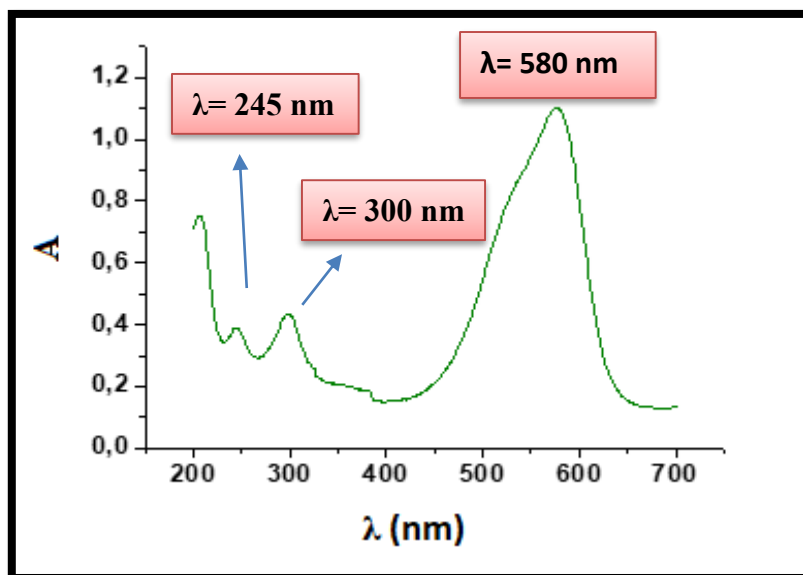


Figure 30: Spectre d'absorption du méthyl violet 2B en solution aqueuse.

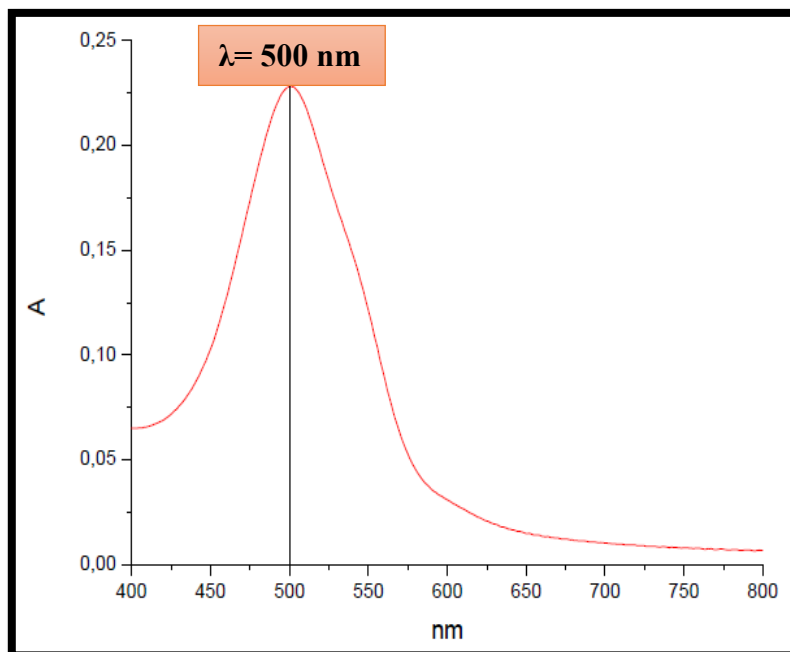


Figure 31: Spectre d'absorption du rouge télon en solution aqueuse.

4.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre à haute résolution (PXRD) est la technique la plus couramment utilisée pour déterminer la cristallinité et les paramètres structuraux des MOFs.

Le diffractogramme obtenu à partir de PXRD pour le MOF synthétisé peut être comparé soit avec le modèle simulé obtenu à partir de la XRD monocristalline, soit avec les rapports précédents dans la littérature inclus dans la base de données ou via une modélisation informatique.

L'analyse DRX a été réalisée au sein du laboratoire de l'institut Charles Gerard ICGM, Montpellier, France. En utilisant l'appareil : RIGAKU MINIFLEX 600 diffractomètre et le BRUKER France SAS AXS D8 ADVANCE diffractomètre.

4.3 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est largement utilisée pour mesurer la perte de poids d'un matériau en fonction de la température. Cette technique est très utile dans la détermination de la stabilité thermique des MOFs[157], et permet également d'estimer le solvant accédé dans le volume poreux. Différents gaz vecteurs (N_2 , O_2 ou air) sont utilisés lors de l'analyse ATG, et le produit obtenu après la décomposition des MOFs dépend de ces gaz vecteurs utilisés lors de l'analyse. La courbe ATG représente le pourcentage de perte de poids

Chapitre II : Partie Expérimentale

du MOF avec la température. À partir de ce tracé ATG, la première perte de poids dans la région de 50 à 200 °C représente l'élimination des molécules de solvant, tandis que la perte de poids suivante dans la plage de température de 300 à 600 °C correspond à la décomposition de l'ensemble du cadre des MOFs, et les restes correspondent aux oxydes métalliques[71].

L'analyse a été effectuée avec l'appareil PerkinElmer Simultaneous Thermal Analyser STA6000, 10 °C/min, au sein du laboratoire de l'institut charles gerard ICGM, Montpellier, France.

4.4 Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR représente une technique analytique inestimable qui peut être attribuée à différents facteurs principaux : en premier lieu, elle peut être utilisée pour caractériser la composition et la structure d'un large éventail de substances : molécules, composés et mélanges organiques et inorganiques. Deuxièmement, elle ne présente pas un coût vraiment élevé, elle est facile à utiliser et nécessite des quantités infimes de la substance à analyser. Elle est micro-destructive voire non destructive lors de l'analyse. De plus en plus, les mesures infrarouges peuvent désormais être effectuées sur de nombreux types d'échantillons différents.

La région infrarouge (IR) du spectre électromagnétique est composée d'un rayonnement dont les longueurs d'onde vont de 700 nm à 1 mm. Les molécules absorbent les radiations infrarouges de fréquences comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} [158].

La spectroscopie IR est basée sur le principe selon lequel, les emplacements des atomes dans les molécules fluctuent continuellement lorsqu'ils vibrent et tournent autour de leurs liaisons. Les vibrations sont de deux types principaux : les vibrations d'étirement, caractérisées par une modification de la distance interatomique entre deux atomes le long de l'axe de la liaison, et les vibrations de flexion, dans lesquelles l'angle entre deux liaisons change. Les vibrations de flexion sont divisées en mouvements de balancement, de cisaillement, de remuement et de torsion. Chaque mouvement vibratoire a sa propre fréquence, qui est basée sur le type de mouvement, les masses des atomes et la force des liaisons. Ces fréquences correspondent à la région infrarouge du champ électromagnétique spectre. Lorsqu'une source de rayonnement infrarouge est dirigée vers une substance (qui peut être un gaz, un liquide ou un solide), les molécules subissent un net changement de moment dipolaire, et absorbent des photons dont les énergies correspondent à la différence, entre deux niveaux d'énergie vibrationnelle quantifiés de la molécule. Ces absorptions d'énergie peuvent être mesurées, en utilisant Spectromètres IR, générant un spectre IR pour la substance[158].

Chapitre II : Partie Expérimentale

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier en mode transmission a été réalisée à l'aide d'un spectromètre IFS55 Bruker (cryodétecteur MCT) avec une résolution de 2 cm^{-1} dans un domaine spectral = $6000 - 400\text{ cm}^{-1}$. Les différents matériaux en poudre ont été dilués à l'aide de KBr sec avant d'être pressés et analysés.

4.5 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote

L'analyse de surface est l'une des techniques les plus utilisées pour caractériser les matériaux poreux à l'aide d'isothermes d'adsorption de gaz [159]. Les mesures d'adsorption de gaz sont largement utilisées pour déterminer la distribution de la taille des pores et la surface spécifique de différents types de matériaux solides [160]. Cette technique est utilisée dans le cas des MOFs, pour caractériser les paramètres de texture, tels que le volume des pores, la surface, la taille moyenne des pores et la distribution de la taille des pores. Cette technique permet d'étudier l'adsorption d'azote à la surface du matériau à la température d'ébullition de l'azote liquide, c'est-à-dire 196°C qui se traduit par une isotherme d'adsorption. Les informations sur l'homogénéité du matériau solide peuvent être obtenues, à partir de la forme de l'isotherme obtenue [161]. Auparavant, l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) classait les isothermes de physisorption en six types [162]. Plus tard, chacun des types I et IV a été classé en deux sous-types par Thomas et al [159]. De même, six types de boucles d'hystérésis ont été définis qui donnent des informations sur le mécanisme d'adsorption et la structure des pores [159]. Les MOFs sont une nouvelle classe de matériaux cristallins poreux ayant une porosité et une surface spécifique élevée jusqu'à $7140\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, avec la plupart des MOFs microporeux décrivent l'isotherme de type I [163]. Pour les études d'isotherme d'adsorption/désorption de N_2 , un séchage sous vide approprié des MOFs est requis. Le Brunauer Emmett-Teller (BET) est l'approche la plus largement utilisée pour calculer la surface des MOFs à partir des isothermes d'adsorption d'azote, des simulations de Monte Carlo grand canonique ont été utilisées, pour voir les isothermes d'adsorption d'azote pour une série de MOFs. Ces isothermes prédites ont été appliquées en tant que données pseudo-expérimentales, pour vérifier l'applicabilité de la théorie BET pour obtenir la surface des MOFs microporeux. La surface calculée à partir de la structure cristalline directement de manière géométrique, correspond bien à la surface BET calculée à partir des isothermes simulés, qui se synchronisent très bien avec les rapports de la littérature. Ainsi, tous ces résultats sont en accord pour la validation forte de la théorie BET, et elle peut être utilisée pour calculer les surfaces des MOFs [71].

Chapitre II : Partie Expérimentale

La méthode t-plot est utilisée pour déterminer la présence de micropores, car elle compare les données d'isotherme d'adsorption d'un matériau non poreux et celles d'un échantillon poreux [164]. Les MOFs sont classés en trois types en fonction de la taille de leurs pores selon l'IUPAC :

- ✓ Les pores d'une largeur > 50 nm sont classés comme macropores.
- ✓ Les pores d'une largeur comprise entre 2 et 50 nm sont classés comme mésopores.
- ✓ Les pores d'une largeur < 2 nm sont classés comme des micropores. Ainsi, pour le calcul de la surface apparente, la meilleure pratique consiste à utiliser la théorie BET, car la taille des pores de la plupart des MOFs prend en charge l'adsorption de gaz multicouche. De plus, les calculs de surface aident également à expliquer la raison de l'efficacité plus élevée des MOFs avec de grandes surfaces[71].

L'analyse a été effectuée avec l'appareil Micromeritics VacPrep 061 (système de dégazage d'échantillons) et un micromeritics TriStar (analyse de la surface spécifique et de la porosité) à 77K. Les surfaces spécifiques équivalentes ont été déterminées, en utilisant la transformée BET de l'isotherme présent dans la plage de pression relative, comprise entre 0,005 et 0,05, en prenant $0,162 \text{ nm}^2$ comme surface de section transversale, pour les molécules d'azote adsorbées. Et ceci au laboratoire de l'institut Charles Gérard ICGM, Montpellier, France.

4.6 Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Une autre technique de base pour la caractérisation des MOFs comprend le microscope électronique à balayage (MEB). Le MEB est largement utilisé, pour caractériser la morphologie de surface des MOFs, car il fournit des informations sur la morphologie des matériaux. Il produit un faisceau d'électrons incident dans une colonne d'électrons au-dessus de la chambre d'échantillon. La source de faisceau d'électrons est une source d'émission thermique, qui peut être soit un filament de tungstène, soit une cathode à émission de champ. Il génère des images 2D haute résolution qui affichent la forme du matériau et ses variations spatiales, qui révèlent les informations sur la morphologie externe. Les MOFs, une fois caractérisés, donnent lieu à différents types de morphologies telles que la forme de tige, cubique et rhomboédrique. Parfois, si l'échantillon analysé est de nature isolante, un effet de charge se produit sur le matériau isolant qui affecte l'imagerie. Selon la nature isolante des MOFs et le type d'équipement MEB utilisé, la caractérisation MEB peut nécessiter un prétraitement en revêtant la surface du matériau non

Chapitre II : Partie Expérimentale

conducteur avec un matériau conducteur, généralement de l'or [165]. Le revêtement peut se faire de 2 à 10 nm selon le besoin et la nature de l'échantillon à analyser. Pour éviter ce prétraitement, les chercheurs ont découvert une autre version avancée appelée microscope électronique à balayage à émission de champ (FESEM). Dans cette technique, un canon à émission de champ est utilisé qui fournit un faisceau d'électrons extrêmement focalisé, qui améliore la résolution spatiale aux faibles potentiels. Ainsi, il diminue l'effet de charge sur les matériaux isolants et évite également les dommages aux MOFs sensibles, qui peuvent être causés par le faisceau d'électrons[71].

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée à l'aide d'un Hitachi S4800, au laboratoire de l'institut charles gerard ICGM, Montpellier, France

4.7 Simulation moléculaire

Avant d'explorer le comportement d'adsorption des trois solides, des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été utilisés, pour optimiser les structures cristallines. A partir des données disponibles dans la littérature pour MOF-801 et Muc-Zr (UiO-66 modifié)[30, 148] une procédure d'optimisation de la géométrie DFT utilisant DMol³ a été suivie pour déterminer les structures et calculer les charges partielles sur chaque élément[166]. Aussi, en utilisant des modèles périodiques, la fonctionnelle de densité PW91 GGA combinée avec le double ensemble de base numérique, contenant des fonctions de polarisation sur les atomes d'hydrogène (DNP) a été considérée[167]. De plus, tous les électrons ont été pris en compte. Les critères de convergence pour l'énergie (10^{-5} Ha), la force maximale ($0,002 \text{ Ha } \text{Å}^{-1}$) et le déplacement maximal ($0,005 \text{ Å}$) permettent aux calculs d'atteindre le minimum global. Les charges partielles ont été calculées à l'aide du schéma Mulliken disponible dans DMol³ et sont présentées dans la figure 32.

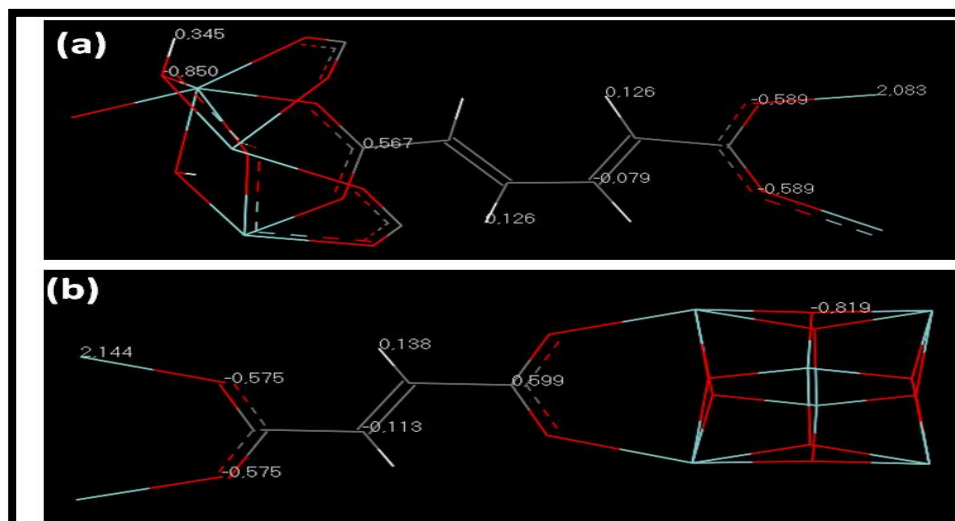


Figure 32:Charges partielles extraites des optimisations géométriques DFT pour Muc-Zr (a) et MOF-801 (b)

Concernant MIP-202, la structure a été optimisée selon la même procédure que précédemment tandis que, les charges partielles ont été directement extraites de la littérature[148]. L'inclusion de Cl^- extra-framework a été réalisée à l'aide des simulations de Monte Carlo (avec une charge partielle fixée à -0,7).

A partir de ces charges partielles obtenues à partir de DFT pour chaque structure, les interactions électrostatiques ont été calculées par la méthode de sommation d'Ewald, tandis que les interactions de der Waals ont été évaluées en utilisant un champ de force UFF contenant des paramètres de Lennard Jones, soumis à une distance de coupure de 12 Å. De tels champs de force pour les solides ont été combinés avec des champs de force pour le CO_2 [168] et l'EtOH[169] afin de déterminer les propriétés d'adsorption du CO_2 à 298 K et de l'éthanol à 303 K. Des simulations Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) ont été effectuées en utilisant l'adsorption (de Materials Studio) ou un code fait maison, généralement avec $5,0 \times 10^6$ étapes Monte Carlo pour la production, après 5×10^6 étapes pour l'équilibrage[166].

A partir de ces calculs, il est possible d'obtenir (i) l'enthalpie d'adsorption à faible couverture illustrant les interactions entre adsorbat et adsorbant, (ii) l'isotherme d'adsorption jusqu'à la saturation ou jusqu'à la pression maximale expérimentale, (iii) la distribution de l'adsorbat sur la pression considérée et le mécanisme global d'adsorption en fonction des propriétés texturales et chimiques des solides étudiés.

Une telle stratégie s'est déjà avérée efficace pour l'étude du comportement des MOFs en adsorption[170-172].

Chapitre II : Partie Expérimentale

Cette étude a été réalisée au sein de l'institut Charles Gerhardt des matériaux par Monsieur Pr. Fabrice Salles, et son équipe.

5. Description des essais d'adsorption

Dans le but, d'optimiser les conditions en faveur d'une meilleure adsorption du Rouge télon par les différents MOFs à base de zirconium (MOF-801, le Mip-202, le MOF Zr-tmuc). Plusieurs essais ont été effectués, pour étudier l'influence de différents paramètres à temps fixe et à temps variable, à savoir : le temps de contact, la vitesse d'agitation, la masse d'adsorbant, l'effet de la concentration initiale du colorant, l'effet du pH et l'effet de la température.

C'est pour cette raison, nous introduisons une quantité de 0.06 g de MOF dans un volume de 75 ml de la solution du colorant, avec une agitation moyenne, par un barreau magnétique pendant 1h :30mn à température ambiante, ce qui permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. La solution mixte est alors pipetée à différents moments, passée par centrifugation durant 10 mn, à la fin l'absorbance a été mesurée par un spectrophotomètre. Le rendement d'adsorption R_t % du Rouge Téton à l'instant t , a été calculé en utilisant la relation suivante [173]:

$$R_t (\%) = 100 \times (A_0 - A_t)/A_0 = 100 \times (C_0 - C_t)/C_0 \quad (3)$$

Où :

A_0 et C_0 (mg/L) : sont respectivement l'absorbance et la concentration de la solution à $t = 0$ mn.

A_t et C_t (mg/L) : sont respectivement l'absorbance et la concentration de la solution à l'instant t .

La quantité adsorbée Q_t (mg d'adsorbat/ g d'adsorbant) du Rouge Téton à l'instant t a été exprimée par[174] :

$$Q_t = (C_0 - C_t) \times V/m \quad (4)$$

Où :

V (L) : le volume de la solution utilisé.

m (g) : la masse de l'adsorbant.

6. La cinétique d'adsorption

Afin d'effectuer l'étude cinétique d'adsorption du Rouge Téton avec les différents MOFs Zr on présente les différents protocoles réalisés :

Le MOF-801 : L'expérience cinétique a été réalisée en agitant 75 ml de colorant rouge télon d'une concentration 10ppm avec 100 mg du MOF-801 à une vitesse d'agitation de 1000rpm, à 20 C° et à pH=6, pendant t=90 min, pour atteindre l'équilibre.

Le Mip-202 : L'étude cinétique d'adsorption du Rouge Téton sur le MOF-MIP- 202 a été faite comme suite ; un volume de 75ml de solution du colorant a une concentration de 10ppm a été mis en contact avec 60mg du MOF Mip-202 : à 20°C et un à pH= 3.

Le MOF Zr-tmuc : L'étude cinétique d'adsorption du Rouge Téton sur le MOF Zr-tmuc a été réalisée en utilisant une solution de 75ml du colorant avec une concentration égale à 10ppm, mis en contact avec 100mg du MOF Zr-tmuc à 20°C, et à pH=2.

Deux millilitres d'échantillons ont été prélevé à des intervalles appropriés. Les échantillons ont ensuite été centrifugés pendant 10 min à 5000 rpm et analysés à l'aide de spectrophotomètres par spectrophotomètre absorption à une longueur d'onde d'absorption maximale (500nm).

7. Les différentes synthèses réalisées

7.1 Préparation du MOF-801 par ultrasons

Le MOF-801 a été synthétisé en combinant du $ZrOC1_2 (8H_2O)$ (3,2 g, 10 mmol) et de l'acide fumarique $C_4H_4O_4$ (1,16 g, 10 mmol) en présence d'un mélange de diméthylformamide DMF (40 ml) et d'acide formique (HCOOH) (14 ml) comme modulateur sous agitation magnétique pendant 30 min, puis le tout a été plongé dans un bain à ultrasons à très haute température et très haute fréquence (80 ° C, 45 KHZ) avec une puissance de 90 W.

Le précipité blanc obtenu est récupéré par centrifugation. Le solide a été lavé avec du DMF trois fois par jour pendant 3 jours et trois fois par jour pendant 3 jours avec de l'éthanol. Le solide a ensuite été séché sous vide pendant 24 h à différentes températures (150 ° C à 180 ° C) pour donner un échantillon activé.

7.2 Synthèse réalisé pour le Mip-202

Dans un petit ballon de 50ml muni d'un barreau magnétique on met 1.15g de $Zrcl_4$ avec

Chapitre II : Partie Expérimentale

1.4g du ligand L-acide aspartique, dans 10ml d'eau. On ferme bien le ballon et on le met dans un bain à l'huile de silicone à une température de 100°C, pendant 24hr.

Le produit a été récupéré par centrifugeuse et lavé en premier lieu avec de l'eau et ensuite avec de l'éthanol pendant 3 fois, et au final il a été séché sous vide à température ambiante pendant 24hr.

7.3 Synthèse réalisés pour le MOF Zr-tmuc

Dans un petit ballon de 50ml muni d'un barreau magnétique on met, 1.6g de $ZrCl_4$ et 0.975g d'acide trans, trans muconique avec 576 μ l de HCL comme modulateur, dans 48ml de DMF, On ferme bien le ballon et on le met dans un bain à l'huile de silicone à une température de 150°C pendant 24hr, le produit a été récupéré par centrifugeuse et lavé avec de l'acétone 3fois.

8. Caractérisations des trois MOFs-Zr

8.1 Analyse par DRX

Les modèles DRX des solides synthétisés montrés sur la figure 33, sont très similaires à ceux documentés dans la littérature. MOF-801 et MIP 202 sont isostructuraux, avec les pics principaux situés à 2θ égaux respectivement à 8,77, 10,09, 30,1 et 8,65, 10,07, 30,1. Ces motifs peuvent être indexés dans le groupe d'espaces cubiques $Pn\bar{3}$. Dans ce groupe spatial, la structure cristalline est caractérisée par une cavité octaédrique et deux cavités tétraédriques. Ces dernières sont cristallographiquement indépendantes et elles diffèrent par la taille (5,6 Å et 4,8 Å de diamètre). Le diamètre de la cavité octaédrique est de 7,4 Å [30, 147]. Ces valeurs sont en bon accord avec la distribution de la taille des pores obtenue à partir des structures théoriques optimisées par DFT. Il est à noter que la précision des calculs conduit à observer deux pics séparés (supérieurs à 3 pour Muc-Zr et inférieurs à 3 pour MIP-202 et MOF-801) dans une certaine plage qui correspondent à des pores similaires. MIP-202 et MOF-801 ont un paramètre cristallographique presque identique ($a = 17,8348$ pour MOF-801 et $a = 17,8260$ pour MIP-202), ce qui est cohérent avec la similitude de longueur des deux ligands. Cependant, l'environnement des cavités du MIP-202 est très différent de celui du Zr-fumarate car tous les groupes aminés sont situés dans les parois internes des pores du MIP-202[148]. Selon Lv et al., les deux types de cages (grandes cages octaédriques et petites cages tétraédriques) sont dans un rapport de 5:8 grandes cages sur petites cages [40]. La diffraction des rayons X sur poudre (XPRD) du MOF Zr-muc, montre les principaux pics de diffraction situés à 2θ égale à 7,27, 8,39 et 11,09. Ces valeurs sont presque identiques à celles trouvées pour UiO--66(Zr) [175].

Chapitre II : Partie Expérimentale

MOF Zr-muc est donc isostructural à UiO-66(Zr) avec une structure cubique constituée de cages microporeuses octaédriques et tétraédriques (7,5 Å et ~12 Å). A partir de la distribution théorique de la taille des pores (en raison du modèle de sphère pour sonder la taille de la cavité, les deux pores donnent des tailles de pores similaires). Cependant, dans la littérature, MOF Zr-muc s'est également avéré cristalliser dans le système tétragonal avec l'unité de construction inorganique comme l'amas hexanucléaire $Zr_6O_4(OH)_4(OOC)_{12-x}(H_2O)_{2x}$ ($x = 4$) connecté à huit d'autres avec huit ligands muconiques dicarboxyliques en zigzag dans une topologie bcu [175].

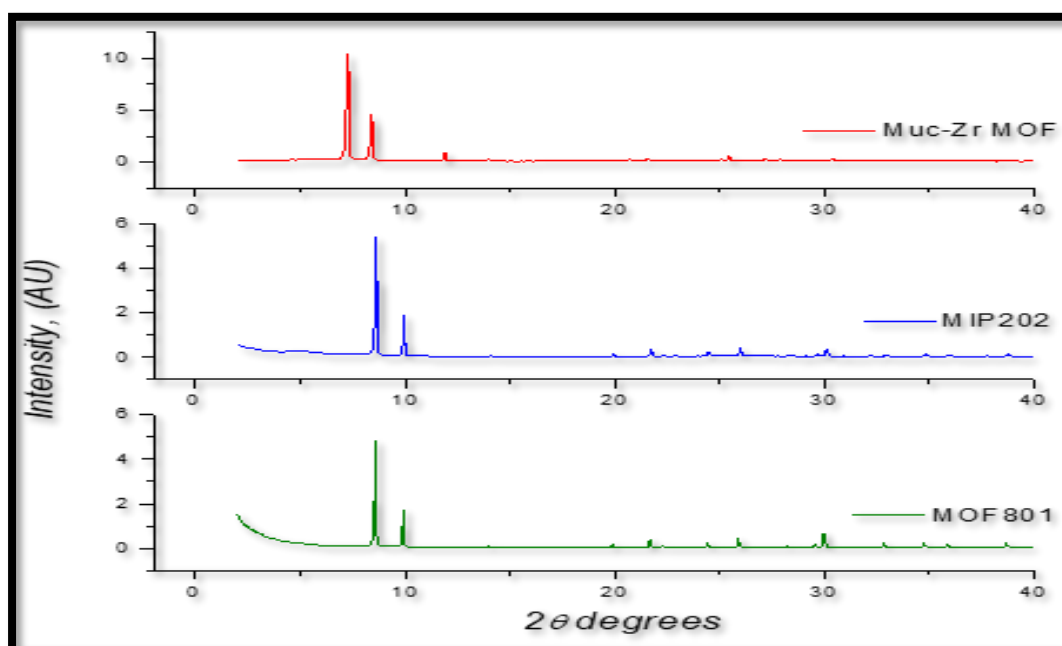


Figure 33: Diagrammes de diffraction des rayons X des MOF synthétisés : (en haut) MOF muc-Zr ; (au milieu) MIP-202 et (en bas) MOF-801.

8.2 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques des MOFs préparés sont comparées à la figure 34. On note que les trois MOFs ont été préparés, en utilisant différents ligands et modulateurs induisant ainsi des différences en termes de pertes de poids et de stabilité thermique. Cependant, des tendances générales peuvent être observées. A basse température, l'eau adsorbée est éliminée, suivie de la décomposition des ligands et de la formation d'oxyde de zirconium à haute température.

Concernant l'évacuation de l'eau, son étendue diffère entre Muc-Zr MOF d'un côté, et MIP-202 et MOF 801 de l'autre côté. Dans ces derniers cas, la perte de poids est de l'ordre de 23 % jusqu'à 150°C, alors que dans le cas du Muc-Zr MOF, l'élimination de l'eau n'est que d'environ 9 % à 120°C. On peut en déduire que le Muc-Zr MOF est moins hydrophile que les

Chapitre II : Partie Expérimentale

autres MOFs. Cependant, ces différences de pertes de poids pourraient également provenir de l'étape de séchage des matériaux, même s'ils ont été placés dans le même four climatique pendant la même durée. Ces pertes de poids sont cohérentes avec des études antérieures, ce qui appuie notre suggestion. [120, 147, 176-177], À des températures plus élevées, la décomposition des ligands a eu lieu entre 250 et 450 °C, ce qui correspond bien à la décomposition connue des ligands en vrac qui se produit entre 290 et 400 °C. Aux alentours de 550-700 °C, une étape peut également être attribuée à la décomposition du ligand se dégageant du matériau sous forme de CO₂ formé à partir d'ions carbonate se liant aux cations zirconium. [176] Cependant, dans le cas du MOF-801 et du MIP-202, une sous-étape supplémentaire est présente à environ 250°C. Cette sous-étape n'est pas présente dans les analyses thermiques déjà publiées, ce qui suggère que certaines impuretés pourraient être présentes dans nos matériaux.

Même si les matériaux ont été soigneusement lavés et séchés avant les procédures de caractérisation, certaines molécules de DMF ou d'acide formique pourraient être restées piégées dans les micropores de muc-Zr MOF et MOF-801. L'acide formique et le DMF ayant une température de vaporisation en masse de 101°C et 153°C respectivement, les pertes de poids observées à 250°C pourraient être liées à l'élimination de ces espèces, qui sont fortement liées à la surface des micropores de la MOF.

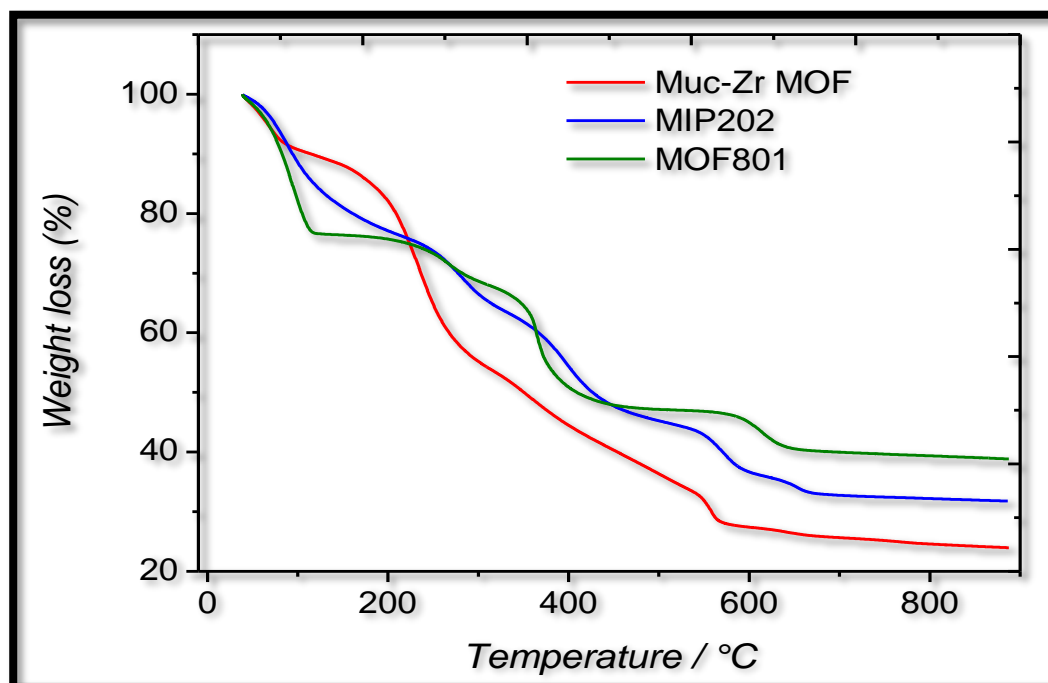


Figure 34: Thermogrammes des MOF : (vert) MOF-801, (bleu) MIP-202 et (rouge) Muc-Zr MOF

Chapitre II : Partie Expérimentale

8.3 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

La pureté des matériaux a été davantage étudiée en utilisant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres de transmittance sont illustrés à la figure 35. Ils sont cohérents avec les spectres publiés, [148, 149, 176]. Dans le cas du MOF 801, la bande située à 1399 cm^{-1} correspond à la liaison C-C de l'acide fumarique, les bandes situées à 1600 cm^{-1} et $1255\text{ cm}^{-1} - 1102\text{ cm}^{-1}$ correspondent respectivement à la liaison C=O attribuée au solvant DMF et à la liaison C=O attribuée à l'acide formique utilisé comme modulateur[176]. La présence de DMF dans le MOF Zr-mu correspond à la bande qui se trouve à 1650 cm^{-1} avec les bandes liées à l'acide muconique dans la région $1615\text{ cm}^{-1} - 1385\text{ cm}^{-1}$ (liaisons CO de l'acide trans,trans muconique), et à nombres d'ondes inférieurs pour les liaisons C=C ($810\text{-}740\text{-}710\text{ cm}^{-1}$).

MIP-202 a été préparé en solution aqueuse sans modulateur. Le spectre infrarouge correspondant, montre principalement la présence de ligands aspartiques, la bande de transmittance à 1652 cm^{-1} correspondant à sa liaison C=O, les bandes asymétriques entre $3490\text{-}3380\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration de la fonction aminée, alors que les bandes situées dans la région $1220\text{ cm}^{-1} - 1020\text{ cm}^{-1}$ peut être affectée à l'étirement CN. A partir de ces observations, on peut conclure que l'acide formique et le DMF peuvent être trouvés dans ces matériaux sous forme d'impuretés résiduelles.

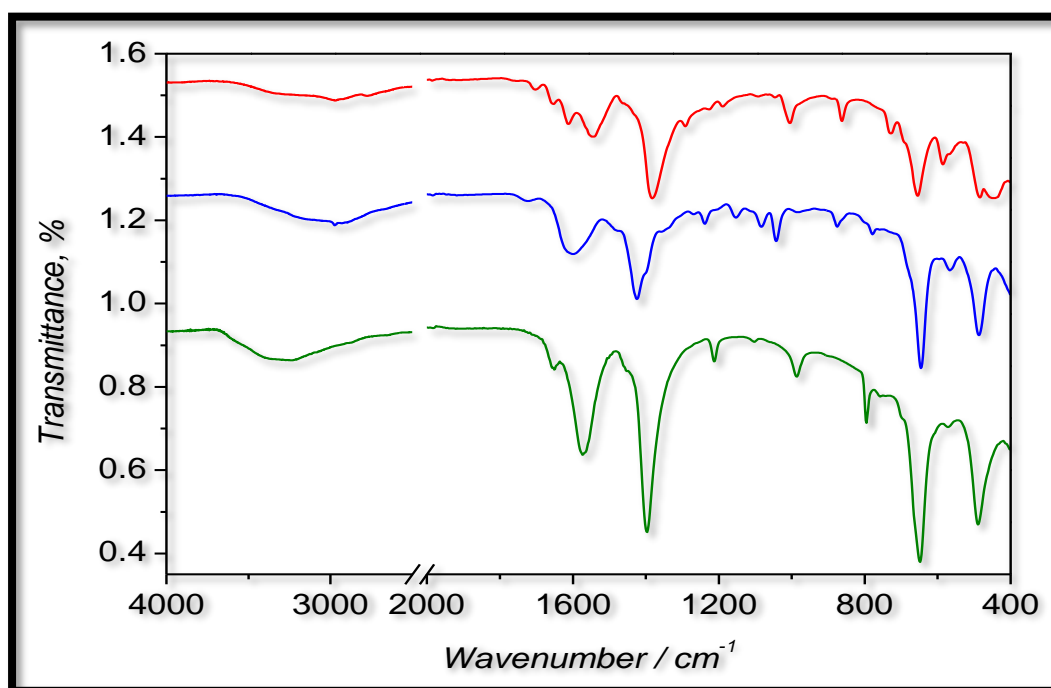


Figure 35: Spectres infrarouges de transmittance des matériaux préparés. (rouge) MOF Zr-muconique, (bleu), MOF MIP-202 et (vert) MOF-801

Chapitre II : Partie Expérimentale

8.4 Isothermes d'adsorption-désorption d'azote

Les propriétés de texture des matériaux préparés ont été évaluées par adsorption d'azote à 77 K. Les isothermes d'adsorptions correspondantes sont illustrées à la figure 36, et les paramètres de texture sont regroupés dans le tableau 3.

Celles-ci ont été calculées par la méthode BET en prenant comme référence un matériau ZrO_2 non poreux (SigmaAldrich, granulométrie $5\mu m$). Le diamètre moyen des pores des différents matériaux a été dérivé en utilisant la méthode BJH sur la branche de désorption de l'isotherme de sorption, en prenant $p/p^\circ = 0,85$ comme point de départ pour la dérivation.

Tableau 3: Paramètres de texture après adsorption d'azote à 77 K.

	Surface spécifique / $m^2.g^{-1}$	Volume poreux / $cm^3.g^{-1}$	Surface externe/ $m^2.g^{-1}$	Diamètre moyen des mésopores/ Å
MOF Zr-muc	345	0.157	14	-
MOF-801	711	0.230	205	68
MIP-202	312	0.09	106	-

Ce sont des isothermes d'adsorption de type I, selon la classification IUPAC, typiques des matériaux microporeux. Après une forte reprise d'azote à très faible pression relative, correspondant au remplissage des micropores, les isothermes d'adsorption présentent des plateaux assez plats. C'est l'indication que la surface externe des matériaux est modérée par rapport à la surface totale. C'est notamment le cas du MOF Zr-muc dont la surface externe n'est que de $14 m^2.g^{-1}$ (voir tableau 3). La quantité adsorbée à saturation observée dans le cas du MOF-801 est très élevée, par rapport aux autres matériaux microporeux. De plus, une légère inflexion de la courbe isotherme d'adsorption peut être observée à $p/p^\circ = \sim 0,7$. Cela peut être lié à l'apparition de certains grands mésopores. Ces mésopores pourraient avoir été produits par la présence de défauts, ou de lacunes, dans MOF-801. Comme les structures de MOF-801 et MIP-202 sont isoréticulaires, la différence de surfaces spécifiques ($711 m^2.g^{-1}$ et $312 m^2.g^{-1}$ respectivement) pourrait provenir de la granulométrie différente conduisant à des surfaces externes différentes ($205 m^2.g^{-1}$ et $106 m^2.g^{-1}$ respectivement) mais aussi de ces mésopores. La surface spécifique élevée du MOF-801 est confirmée par Ke et al[178]. Cependant, dans cette étude, il n'y avait aucune preuve de mésopores. La présence de mésopores dans notre matériau est confirmée par la large boucle d'hystérésis H_2 observée uniquement pour ce matériau. Leur taille moyenne, dérivée à l'aide du modèle BJH sur la branche de désorption de l'isotherme d'adsorption est de 68 Å.

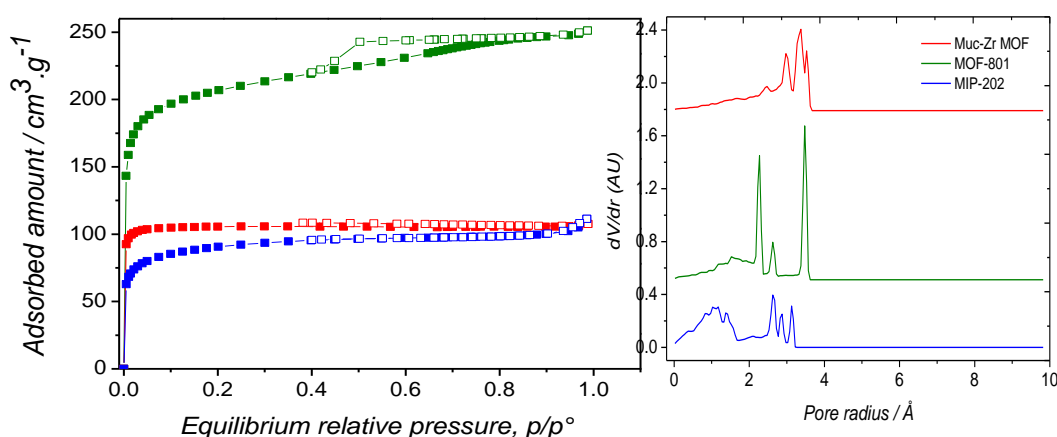


Figure 36: (À gauche) Isothermes de sorption d'azote (vert) MOF-801, (rouge) MOF Zr-muc, (bleu) MIP-202. Les symboles vides correspondent aux branches de désorption des isothermes de sorption. (Droite) Distribution de la taille des pores de (rouge) muc-Zr, (vert) MOF-801, (bleu) MIP-202

La distribution de la taille des micropores pourrait également être déterminée par des simulations moléculaires. Les résultats sont présentés à la figure 36 (à droite). MOF Zr-muc montre deux types distincts de micropores, qui ont des rayons de 4,27 Å et 3,52 Å. En revanche, les MOF-801 et MIP-202 isostructuraux ont une taille de pores principaux similaire, située à un rayon de 3,27 Å. Ces résultats peuvent être liés à la plus grande taille du ligand muconique par rapport aux ligands fumarique ou aspartique. À plus faible rayon de pores, des pics larges et plutôt plats pourraient être liés aux fenêtres des cavités, qui seraient donc comprises entre 2 Å et 3 Å de diamètre. On peut également noter que ces calculs ont été effectués en supposant des cristaux parfaits, et donc des matériaux microporeux purs. Il n'est donc pas du tout surprenant de ne voir aucune mésoporosité dans le cas du MOF-801. Cependant, l'existence de pores de rayon 2,3 Å -2,4 Å (correspondant aux pores dans le cluster Zr) devrait être exclue de la discussion dans MOF-801 et MIP-202.

Afin de comparer les trois structures, la surface spécifique accessible peut être visualisée dans les instantanés de la Figure 37. On peut voir que la molécule N₂ peut visiter les différents pores de MOF Zr-muc alors qu'elle est plus localisée dans MIP 202 et MOF -801. En utilisant la stratégie proposée par Düren et al., il est possible d'extraire des structures cristallines la surface spécifique et le volume poreux de chaque solide. Les données correspondantes sont rapportées dans le tableau 4.

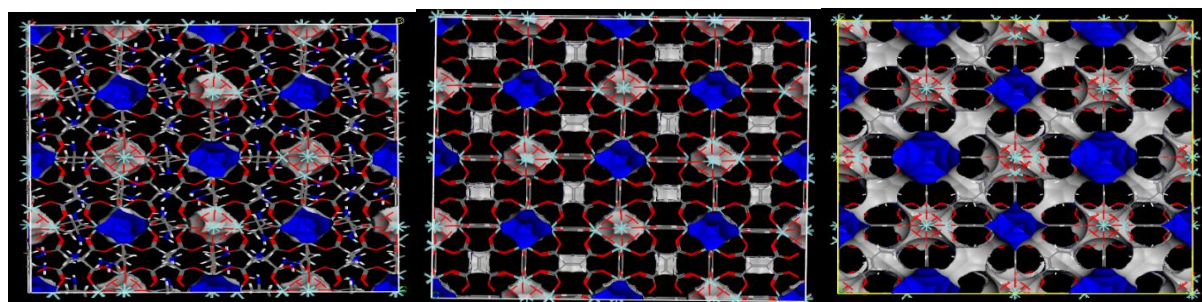


Figure 37: Surface spécifique accessible pour l'azote N₂ (bleu et gris) (À gauche) MIP-202, (au milieu) MOF-801 et (à droite) MOF Zr-muc

Chapitre II : Partie Expérimentale

La comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques confirme sans ambiguïté que le MOF Zr-muc devrait contenir des impuretés puisque les valeurs théoriques sont supérieures aux valeurs expérimentales. En revanche, pour MOF-801 et MIP-202, les valeurs sont du même ordre de grandeur et les différences peuvent s'expliquer par la flexibilité de la charpente (rotations des ligands, relaxation des liaisons chimiques,) permettant d'accommoder molécules de N₂ dans les expériences alors que les simulations ne parviennent pas à reproduire un tel comportement. Il s'ensuit que l'ordre du volume poreux est le suivant : MIP 202 < MOF-801 < MOF Zr-muc. Enfin, les différences de volume poreux entre les valeurs expérimentales et théoriques dans MIP-202 peuvent s'expliquer par la présence d'anions de charpente supplémentaires (Cl⁻) qui peuvent empêcher l'entrée de N₂ dans certains pores.

Tableau 4: Valeurs théoriques de la surface spécifique pour N₂ et du volume poreux pour les solides étudiés

	Surface Spécifique/ m ² .g ⁻¹	Volume Poreux / cm ³ .g ⁻¹
MIP-202	240	0.27
MOF-801	543	0.32
MOF Zr-muc	1518	0.50

8.5 Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La morphologie des matériaux préparés a été étudiée en utilisant le MEB. Les images correspondantes sont présentées sur la figure 38. MOF-801 et MIP-202 présentent une taille de particules plus petite par rapport au MOF Zr-muc, ce qui est cohérent avec nos conclusions de l'adsorption expérimentale d'azote. De plus, ce dernier présente des particules agrégées ce qui abaisse encore plus sa surface externe accessible. Certaines grandes bipyramides à base carrée peuvent être observées, cependant, la plupart des particules cristallines ont probablement subi une certaine coalescence au cours de leur synthèse. En comparant les différents solides, des particules plus petites semblent être présentes dans le cas du MIP-202 par rapport au MOF-801. Cependant, dans ce dernier cas, les particules isolées apparaissent plus distinctement, suggérant moins d'agrégation, et donc une surface externe plus élevée.

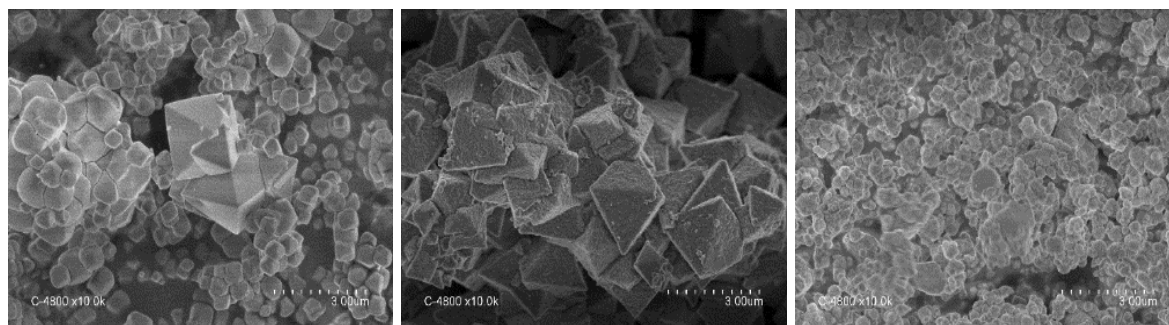


Figure 38: Image MEB des MOFs : (à gauche) MOF801 (au milieu) MOF Zr-muc (à droite) MIP-202.

Chapitre III : Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

1. Introduction

Ce dernier chapitre est dédié à l'illustration des résultats obtenus lors de notre étude, les résultats sont représentés comme suite :

- ✚ En premier lieu nous nous sommes intéressés à la dégradation photocatalytique du méthyl violet 2B en utilisant le MOF-801 comme photocatalyseur. L'étude a été réalisée en utilisant : UV seul, UV/MOF-801 comme procédés photocatalytique.
- ✚ En deuxième lieu nous avons étudié l'adsorption du colorant : Rouge télon avec les différents MOFs-Zr à savoir : le MOF-801, le Mip-202, et le MOF Zr-tmuc.
- ✚ Enfin nous avons mené une étude comparative sur la capture de l'éthanol ainsi que le CO₂ par les différents MOFs-Zr :
 - L'étude de la capture du CO₂ par : Le MOF-801, le Mip-202 et le MOF Zr-tmuc.
 - L'étude de l'adsorption de l'éthanol par : Le MOF-801, le Mip-202 et le MOF Zr-tmuc.

Afin de vérifier la loi de BEER-LAMBERT, les courbes d'étalonnages qui représentent les valeurs de l'absorbance du méthyl violet 2B ainsi que le rouge télon en fonction de sa concentration a été tracée (figure 39 et figure 40).

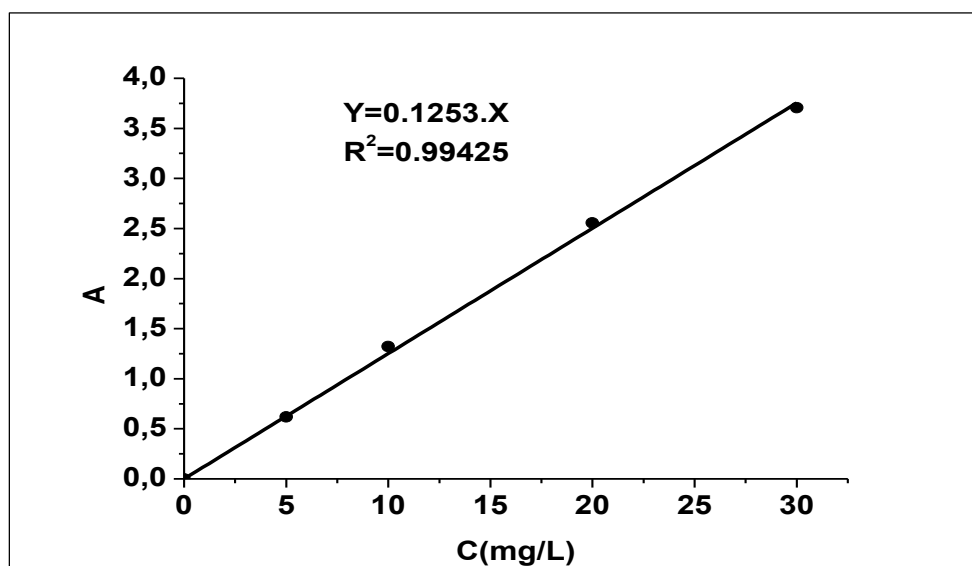


Figure 39: Courbe d'étalonnage du méthyl violet 2B

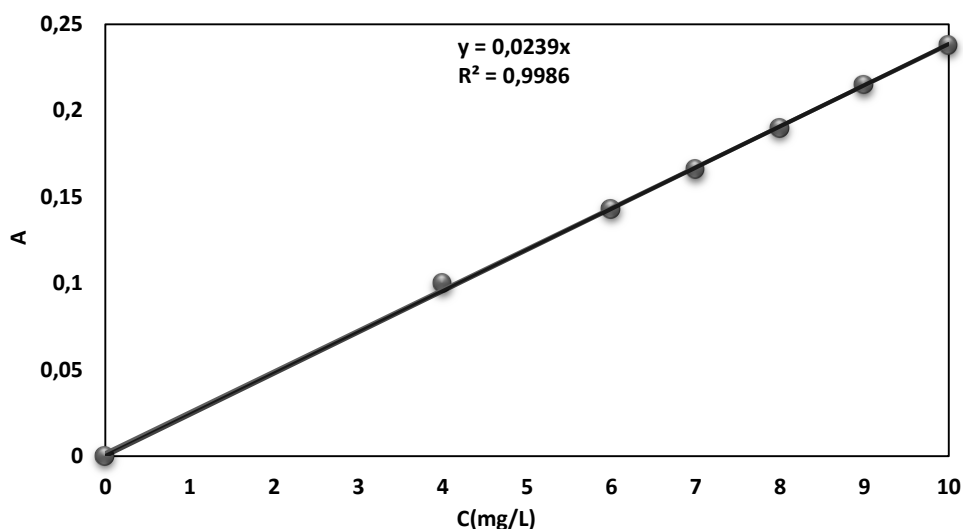


Figure 40: Courbe d'étalonnage du colorant rouge télon.

Les courbes d'étalonnages sont bien des droites qui passent par l'origine de pente a ($A = a \times C$), cela nous permet de conclure que la loi de Beer-Lambert est bien respectée, et par conséquent on peut aussi représenter les différentes équations : à $t=0$, on a (5)

$$A_0 = \epsilon \cdot l \cdot C_0 \quad (5)$$

Au temps t , on a (6)

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (6)$$

Le rapport des deux équations représente :

$$A/A_0 = C/C_0 \quad (7)$$

Avec C/C_0 : qui représente la fraction du méthyl violet 2B ainsi que celle du rouge télon restante en solution.

2. Dégradation photocatalytique du méthyl violet 2B par le MOF Zr-Fum (MOF-801)

La photocatalyse consiste à activer un composé (photocatalyseur) en utilisant de la lumière UV, ce qui facilite la cinétique de la dégradation chimique des polluants organiques [179, 180]. Pendant la photocatalyse, un semi-conducteur est irradié de lumière, ce qui entraîne la photoexcitation de l'électron (e^-) de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB), générant un trou d'électron positif (h^+) dans la bande de valence. Les porteurs de charge électron-trou peuvent se recombiner en dissipant de l'énergie (équations 2 et 3) [181].



Comme il est indiqué dans la (figure 41), l'électron photoexcité (e^-) de la bande de conduction (CB) réagit avec l'oxygène pour former des radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\cdot-}$) ou des radicaux hydroperoxydes. Ces espèces participent à la dégradation de MV2B, tandis que les trous positifs (h^+) dans la bande de valence (VB), oxydent l'eau adsorbée en surface pour générer un radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) qui est une espèce oxydante très puissante, qui à son tour oxyde les polluants organiques [182].

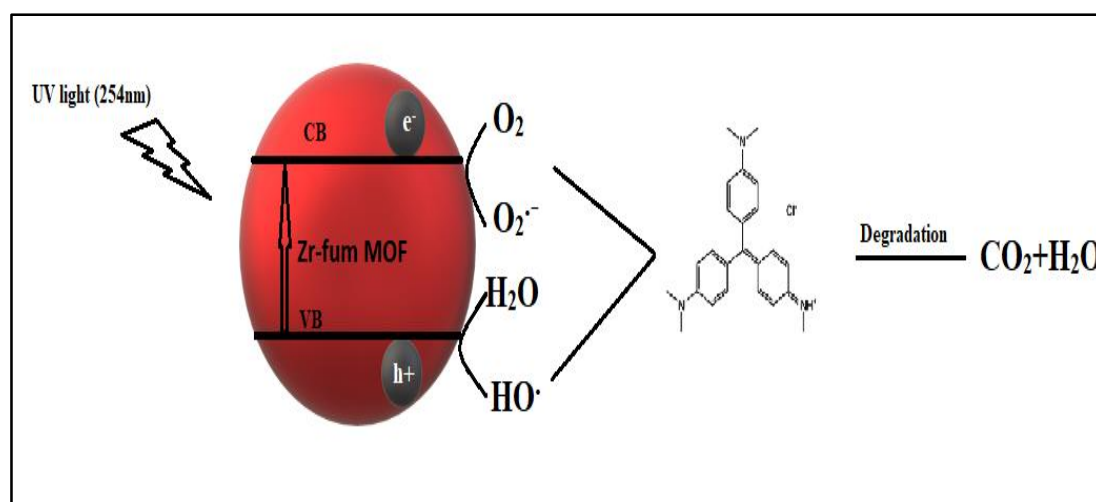


Figure 41: Schéma de mécanisme pour la photodégradation du violet de méthyle 2B utilisant le Zr-fum MOF comme photocatalyseur

2.1 Effet de la température d'activation sur le MOF-801

La température d'activation joue un rôle très important dans la détermination de la taille des particules, le volume des pores; et la surface spécifique du composé[30].

Afin de déterminer la température d'activation optimale de Zr-fum MOF pour la dégradation du MV2B, nous avons varié la température entre 150°C et 180 °C, les résultats présentés dans la figure (42) montrent que, l'augmentation de la température d'activation permet d'améliorer la dégradation du MV2B ,cela est dû au fait qu'à 150°C les pores sont toujours occupés par les molécules du solvant, alors qu'à 180 ° C les molécules du solvant s'évaporent, ce qui libère les pores et par conséquent augmente la surface spécifique, et le contact avec le

Chapitre III : Résultats et discussions

colorant. En dépassant cette température on peut procéder à une dégradation du composé en fonction des résultats obtenus par la courbe de l'ATG.

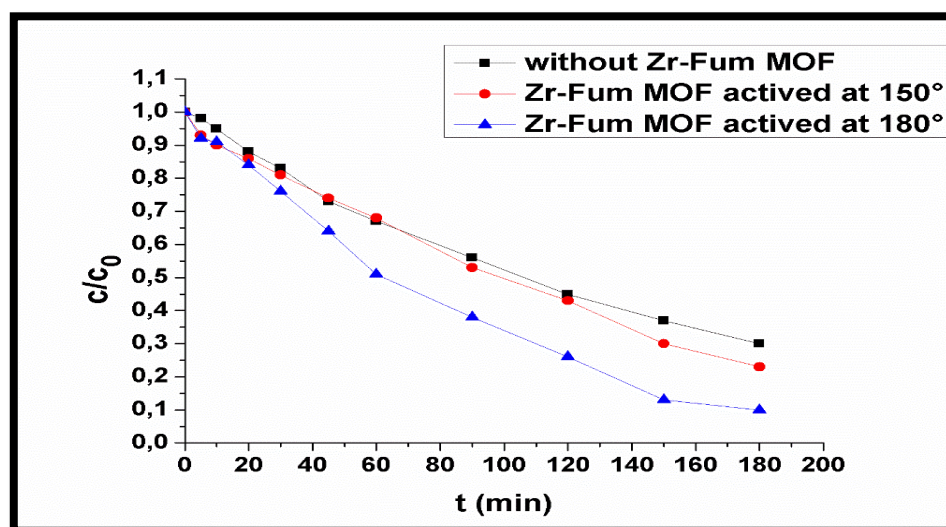


Figure 42: Le taux de dégradation du MV2B en utilisant différentes températures d'activation MOF (MV2B) = 10 mg/L ; pH = 7 ; V = 500 mL, [MOF Zr-fum] = 0,125 g/L).

2.2 Effet de la concentration du MOF Zr-fum

L'efficacité de la photodégradation dépend de la quantité du photocatalyseur utilisée. L'effet de ce paramètre sur la dégradation du MV2B a été étudié en variant la concentration de 0g /L à 0,5g / L. Les résultats sont présentés dans la figure 43. La concentration optimale pour la dégradation du colorant est de 0,125 g / L, à des concentrations plus élevées, les particules de MOFs s'agglomèrent ce qui diminue la surface irradiée et par conséquent le taux de dégradation or en diminuant la concentration au-dessous de 0.125g/L la surface irradiée diminue.

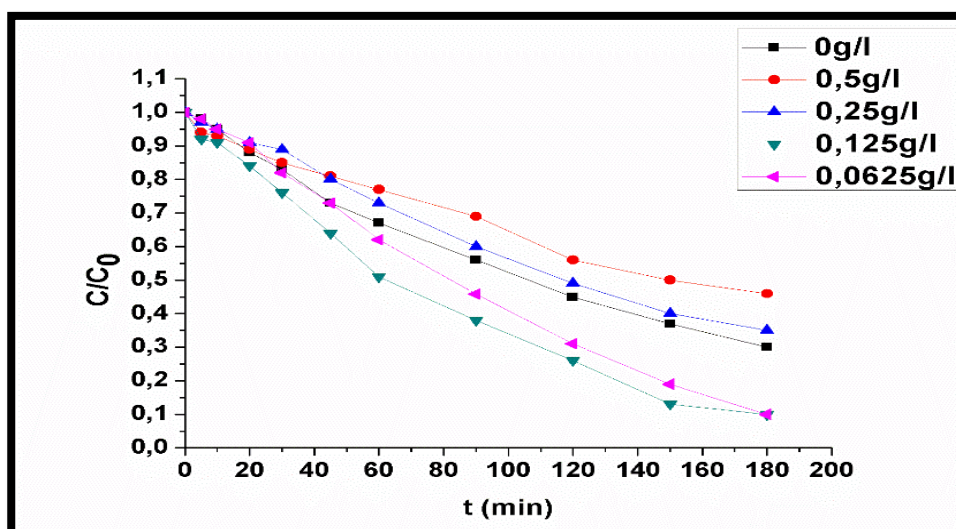


Figure 43: Effet de [Zr-fum MOF] sur la dégradation du MV2B, en utilisant différentes concentrations de Zr-fum MOF, (MV2B) = 10 mg/L ; pH = 7 ; V = 500 ml, température d'activation = 180°).

2.3 Cinétique de la dégradation du colorant par le catalyseur Zr-fum MOF

L'étude de la cinétique de dégradation des composés organiques est très compliquée. En général, les composés organiques sont d'abord transformés en intermédiaires puis finalement oxydés. Pour évaluer la constante de vitesse, nous avons utilisé l'équation proposée par Gabor Lente [183].

$$Y_t = X e^{-Kt} + E \quad (8)$$

Dans cette équation, X est appelé l'amplitude, k est la constante de vitesse du premier ordre, tandis que E est appelé le point final. La cinétique de la dégradation du MV2B est illustrée à la figure 44. De plus, les courbes exponentielles sont également facilement manipulées pour les cas où le signal observé est intégré dans le temps ou dans l'espace (ou les deux). L'intégration dans le temps (dans l'intervalle τ) est souvent une question clé lorsque le temps de réponse de la méthode de surveillance n'est pas plus rapide que le processus étudié [183]. L'observation intégrée est décrite comme :

$${}_t^1 Y = \frac{1}{\tau} \int_t^{1+\tau} (X e^{-Ks} + E) ds = \frac{1 - e^{-K\tau}}{K\tau} X e^{-Kt} + E \quad (9)$$

L'amplitude calculée (X) ; le point final (E) ; les constantes cinétiques (k) et La valeur R^2 (coefficient de détermination) est indiquée dans le tableau (tableau 5). Il ressort du tableau 5

Chapitre III : Résultats et discussions

que la dégradation la plus rapide est obtenue avec 0,125 g/L de MOF Zr-fum ce qui correspond à une valeur de k égale à $0,0076 \text{ min}^{-1}$.

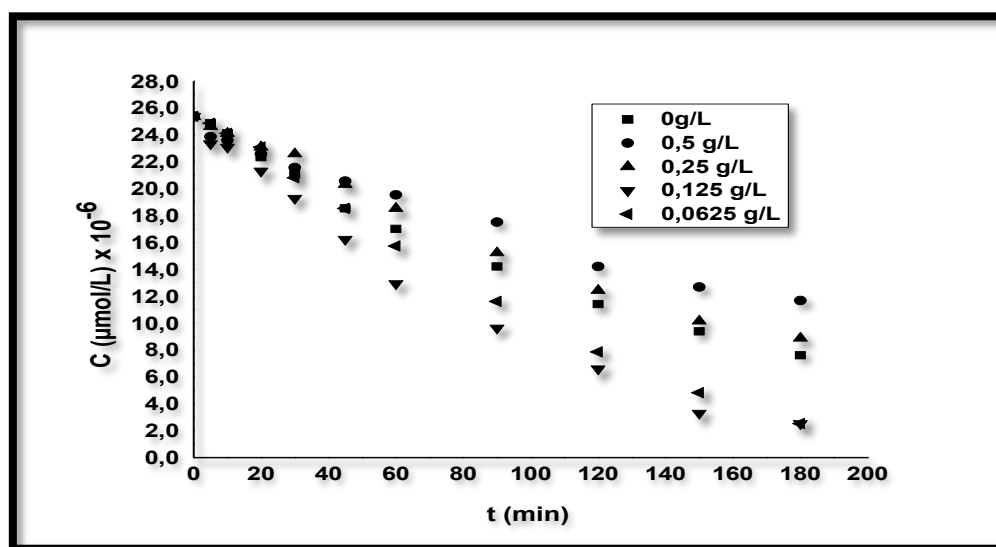


Figure 44: Cinétique de la dégradation du colorant par le catalyseur MOF

Tableau 5: Résultats cinétiques de la dégradation du colorant

[Zr-fum MOF] (g/L)	E	erreurs	X	erreurs	k(min ⁻¹)	erreurs	R ²	erreurs
0	1.16×10^{-6}	2.19×10^{-06}	2.44×10^{-5}	2.12×10^{-06}	0.0071	9.45×10^{-04}	0.998	3.18×10^{-13}
0.0625	-5.14×10^{-05}	3.59×10^{-05}	7.72×10^{-5}	3.58×10^{-05}	0.0022	1.17×10^{-03}	0.997	8.14×10^{-13}
0.125	-5.99×10^{-06}	4.42×10^{-06}	3.12×10^{-05}	4.25×10^{-06}	0.0076	1.63×10^{-03}	0.995	1.68×10^{-12}
0.25	-1.28×10^{-04}	2.50×10^{-04}	1.54×10^{-04}	2.50×10^{-04}	0.0007	1.25×10^{-03}	0.996	5.03×10^{-13}
0.5	-3.20×10^{-05}	8.51×10^{-05}	5.66×10^{-05}	8.49×10^{-07}	0.0016	2.61×10^{-03}	0.985	1.38×10^{-12}

2.4 Effet du pH

Le pH a une grande influence sur la photodégradation des polluants organiques, nous avons étudié la dégradation du MV2B sous différentes valeurs de pH initiales. Les résultats sont présentés sur la figure 45.

nous pouvons constater que, la vitesse de dégradation diminue en pH acide cela peut être due à la recombinaison entre les espèces HO[•] dans ce milieu pour former du peroxyde d'hydrogène, ce qui diminue leur contact direct avec le colorant [184], à pH= 9, les résultats montrent qu'il y a aussi une diminution de rendement, on suppose que cela a un rapport avec la formation des radicaux O₂^{•-} et HO₂[•], ces particules ne sont pas aussi efficaces que les radicaux HO[•] pour l'élimination du colorant[185]. De manière générale, la désactivation de [•]OH à des pH élevés a été déjà rapportée [186].

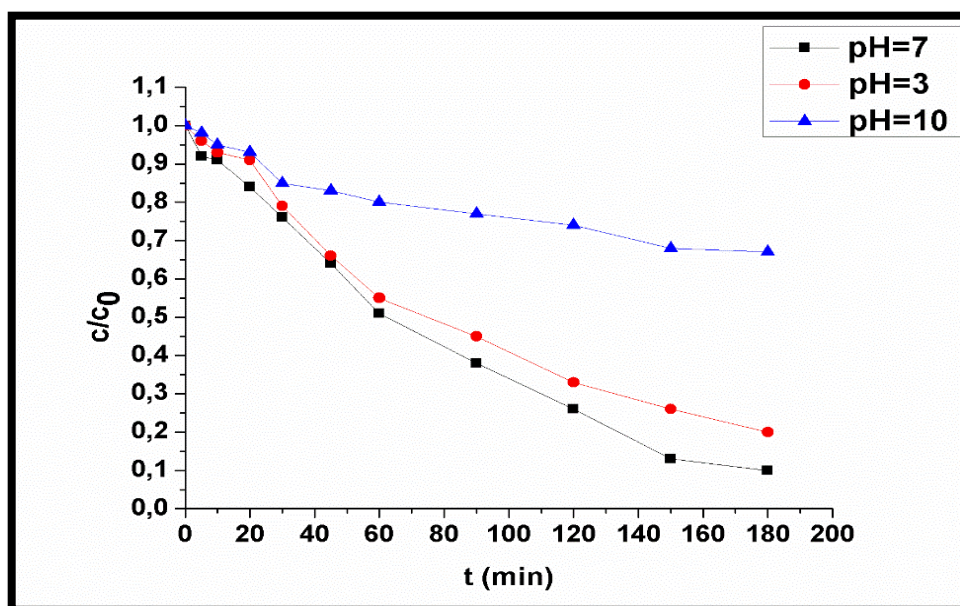


Figure 45: La dégradation photocatalytique du MV2B sous différentes valeurs de pH, (MV2B) = 10 mg/L ; [Zr-fum MOF] = 0,125 g/L V = 500 mL, température d'activation = 180°).

3. Adsorption du rouge télon

L'étude d'adsorption du rouge télon a été réalisée en utilisant les trois Zr MOFs choisis à savoir : MOF-801, Mip-202, et le MOF Zr-tmuc. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessus :

3.1 Adsorption du rouge télon par le MOF-801

3.1.1 Recherche des conditions optimales d'adsorption

a. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'élimination du colorant a été étudié en utilisant 60mg de MOF-801, et 10mg L⁻¹ du rouge télon (Figure 46).

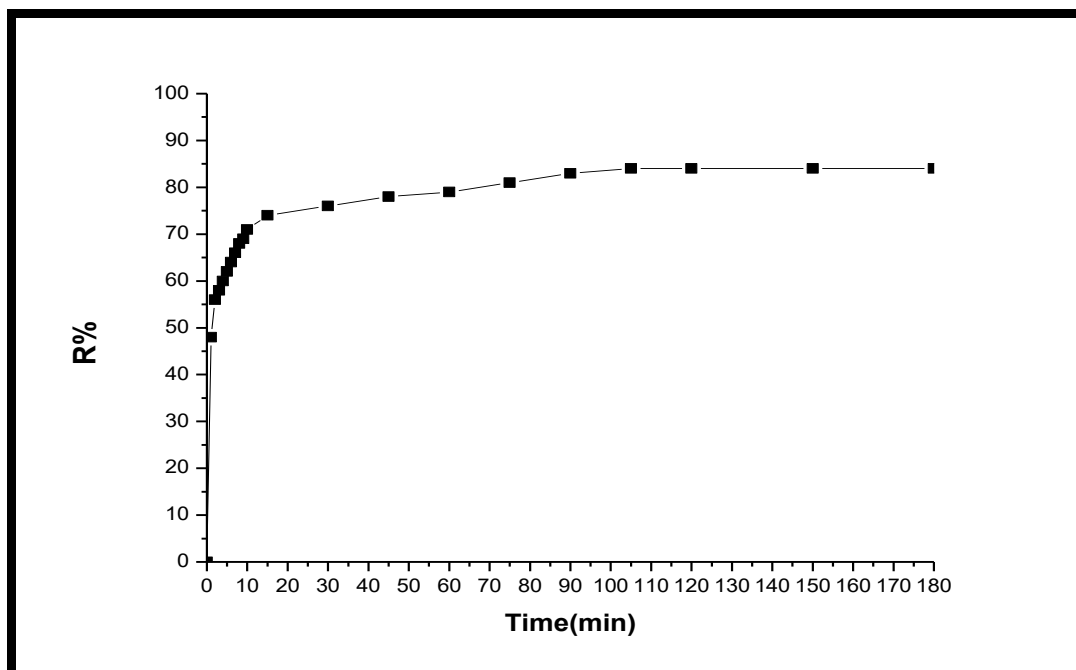


Figure 46: Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps d'agitation.

D'après (la figure 46) on voit bien que l'équilibre d'adsorption (84%) a été atteint en 90 minutes, or en moins d'une minute 48% du rouge télon a été éliminé, ce qui nous permet de déduire que la cinétique d'adsorption du MOF-801 est assez rapide.

La courbe met en évidence 3 parties distinctes[187] :

- ✚ La première partie consiste en une adsorption très rapide (diffusion).
- ✚ La deuxième partie consiste en une adsorption lente (diffusion à l'intérieure de l'adsorbant).
- ✚ La troisième partie correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

b. Effet de la masse

L'influence de ce paramètre sur l'efficacité de l'adsorption du rouge télon (10mg/l) a été étudié en variant la masse du MOF-801 de 5mg à 100mg. Les résultats sont représentés sur la (Figure 47).

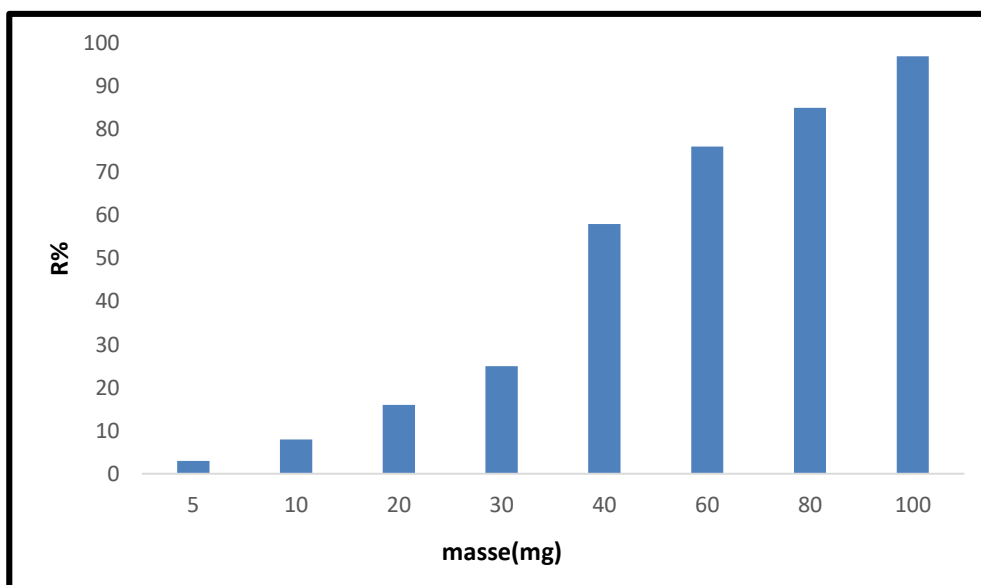


Figure 47. L'effet de la masse d'adsorbants sur le rendement d'adsorption du colorant.

Les résultats trouvés et illustrés sur la Figure 47, montre que l'adsorption du rouge télon augmente avec l'augmentation des quantités du MOF-801, ceci est dû à l'augmentation des sites d'adsorption. Au-delà de 100mg il se crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant[188]. Ce qui nous amène à dire que 100mg représente la masse optimale pour assurer l'élimination du rouge télon dans les différentes expériences.

c. Effet de la concentration initiale du colorant

L'effet de la concentration initiale du colorant a été effectué en variant les concentrations du rouge télon de 10 à 100ppm, l'étude a été réalisé avec une quantité de 100mg du MOF-801 (Figure 48).

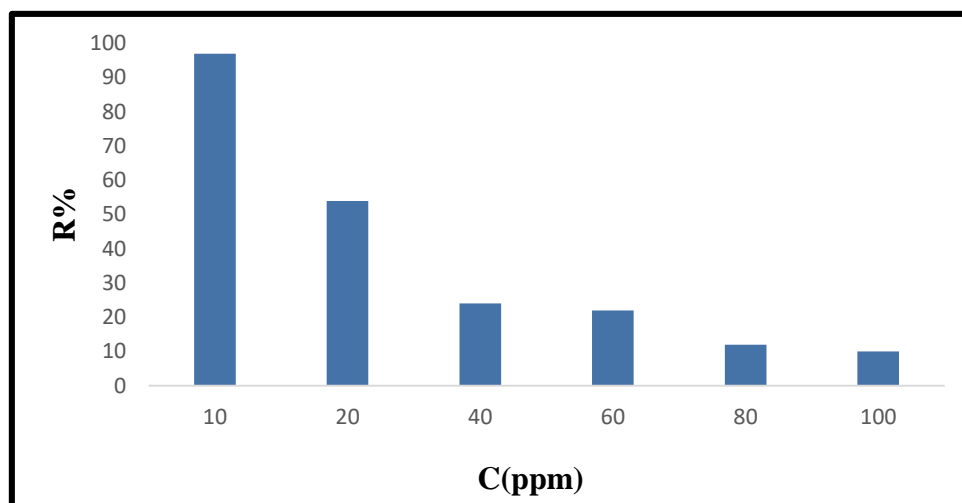


Figure 48. L'effet de de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption du colorant.

La figure 48, montre que le rendement augmente avec la diminution de la concentration initiale du colorant. Des concentrations initiales faibles de rouge télon, permettent d'atteindre rapidement l'équilibre. Lorsque la concentration passe de 100 à 10 mg / L, le rendement atteint (97%). En augmentant la concentration initiale en colorant, les sites d'adsorption disponibles sont de plus en plus occupés ce qui fait diminuer l'efficacité de l'adsorption[189]. La concentration optimale du colorant est obtenue à partir des concentrations de 10 mg/l.

d. L'effet du pH

L'effet du pH sur le taux d'adsorption du RT, a été étudié sur une large gamme de pH= 2-12. Avec une masse de l'adsorbant de 100mg/L et ceci à température ambiante. Le pH de la solution a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl ou de NaOH. Après filtration, le filtrat est récupéré et analysé par spectrophotomètre. La Figure 49, montre la variation du rendement de l'adsorption en fonction du pH.

La détermination du point zéro charge de l'adsorbant est importante pour l'étude de l'effet du pH sur le processus d'adsorption, ce dernier correspond au pH auquel la surface nette est nulle, Lorsque le pH de la solution est supérieur à pH_{pzc} la surface de l'adsorbant se charge principalement de façon négative, alors que le contraire s'applique lorsque le pH de la solution est inférieur à pH_{pzc} [190].

Le pH_{pzc} du MOF-801 D'après (Xue-Hui Zhu et al) est égal à 7 [191], lorsque le $pH < 7$, la surface du MOF-801 se charge principalement de manière positive, cette même surface est disponible pour l'attraction des molécules du rouge télon anionique, ce qui explique le bon

Chapitre III : Résultats et discussions

rendement de 97% à pH=6, Or à pH<6 on remarque une diminution du rendement d'adsorption on suppose alors que cela a un rapport avec la modification de structure du colorant anionique rouge telon à pH acides ce qui perturbe les résultats d'adsorption. Une observation similaire pour l'adsorption du colorant anionique a été rapporté [192].

À pH $>pH_{pzc}$ La surface du MOF 801 se charge négativement, ce qui provoque la répulsion électrostatique entre les molécules anioniques du rouge télon et le MOF 801. Cela explique la diminution du rendement d'adsorption à pH très basique.

On peut conclure que le meilleur rendement est celui de 97% à pH=6.

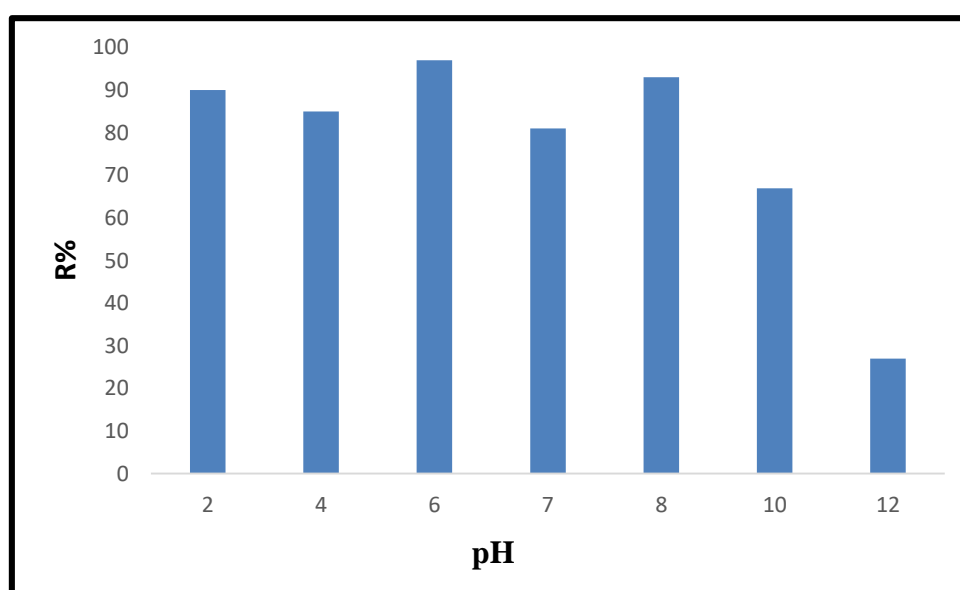


Figure 49. Influence du pH sur l'adsorption du colorant

e. L'effet de la température

L'influence de la température sur l'adsorption du rouge télon a été effectuée, en utilisant un réacteur, permettant le maintien de la température à la valeur désirée (10- 50°C) et en utilisant les paramètres optimaux précédents (Figure50).

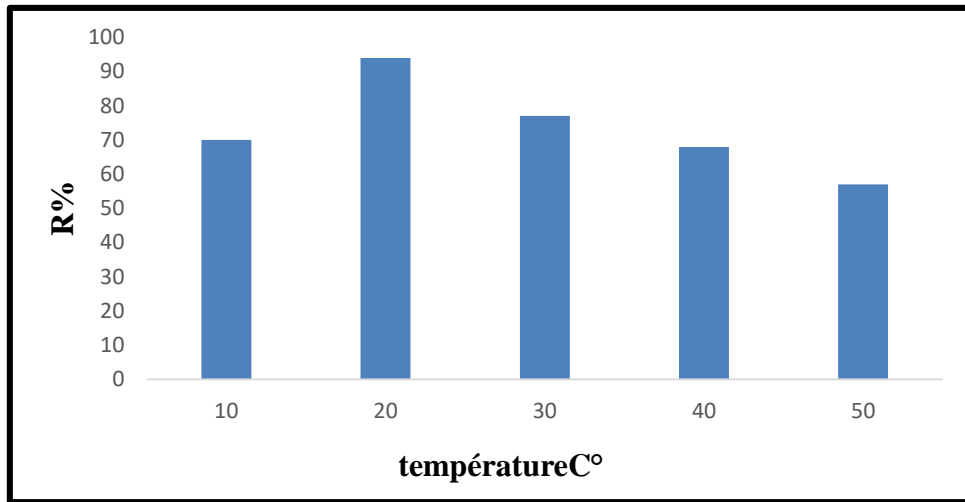


Figure 50. L'influence de la température sur le rendement d'adsorption

La figure montre qu'une élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [193], et les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante (20°C).

f. L'effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est considérée comme facteur important dans les procédés d'adsorption. Elle contribue à la distribution de l'adsorbât dans le matériau adsorbant et la détermination de la quantité maximale adsorbée [194]. Dans le but de déterminer l'effet de l'agitation sur le rendement de décoloration, nous avons varié la vitesse d'agitation de 00 à 1000 rpm. Les résultats sont représentés sur la figure 51.

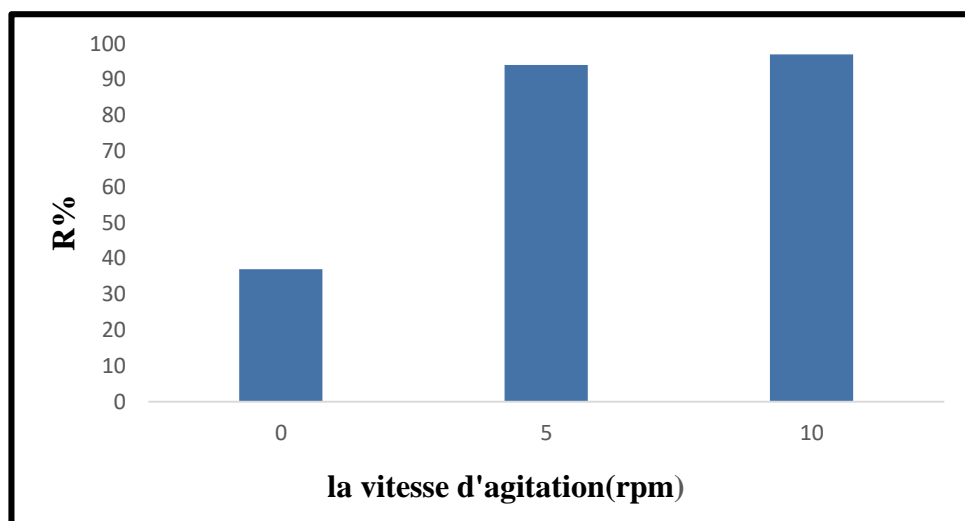


Figure 51.L'effet de la vitesse d'agitation sur la décoloration.

Chapitre III : Résultats et discussions

On constate que le meilleur rendement qui est de 97% est obtenu à 1000rpm. et ceci est dû à la bonne diffusion du colorant vers le support, contrairement aux cas des faibles vitesses où la diffusion reste insuffisante.

g. Etude de la cinétique

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées avec tous les paramètres optimaux précédents (Figure 52).

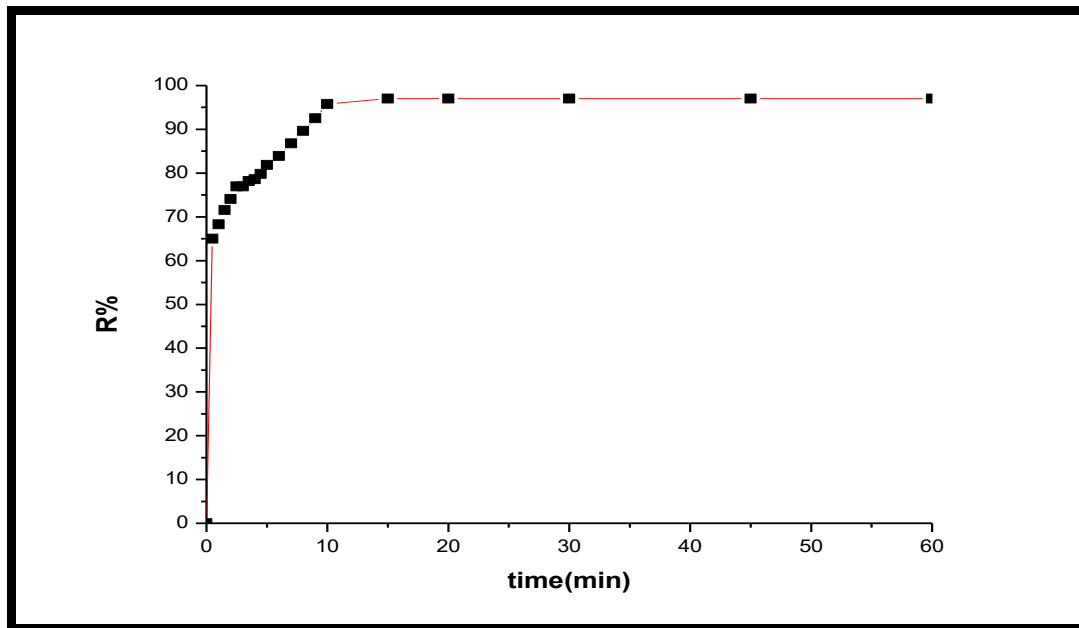


Figure 52. La cinétique d'adsorption du colorant.

D'après la Figure 52 on remarque que le rendement d'adsorption augmente rapidement ($t < t_{eq}$). la cinétique est rapide de sorte que l'équilibre est atteint en 5min.

3.1.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption

a. Le modèle pseudo-premier-ordre

Le modèle pseudo premier ordre représente le premier modèle étudié. Il est décrit par l'équation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - \frac{K}{2.3} \times t \quad (10)$$

Les données cinétiques seront calculées et l'applicabilité du modèle sera déterminée dans la figure 53 et tableau 6 suivant :

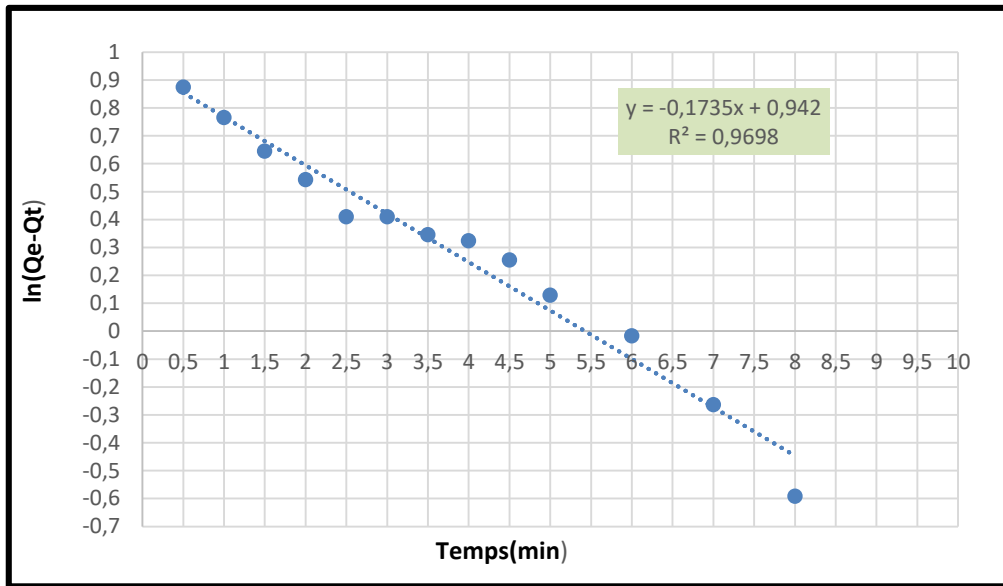


Figure 53. Graphes cinétiques de l'adsorption du RT par le modèle pseudo premier ordre.

Tableau 6: Les différents paramètres obtenus par le modèle cinétique

Q_{eex}	Q_{ecal}	K_1	R^2
7.28	2.63	-0.1735	0.9698

On remarque que le coefficient de corrélation n'est pas proche de 1, ce qui démontre une applicabilité non satisfaisante de ce modèle. Le Q_{eq} calculé (2.63mg/g) est la valeur expérimentale (7.28mg/g). La courbe ne passe pas par l'origine, parce que la phase initiale rapide de l'adsorption est plus complexe ce qui ne peut être approximé par une expression de pseudo premier ordre[195].

b. Le modèle pseudo-second-ordre

Les données sont maintenant adaptées selon le modèle pseudo deuxième ordre. Ce modèle comme son nom l'indique comporte deux étapes dans le processus d'adsorption. (Equation 11, Figure 54 et tableau 7).

$$\frac{t}{Qt} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e} + \frac{t}{Q_e} \quad (11)$$

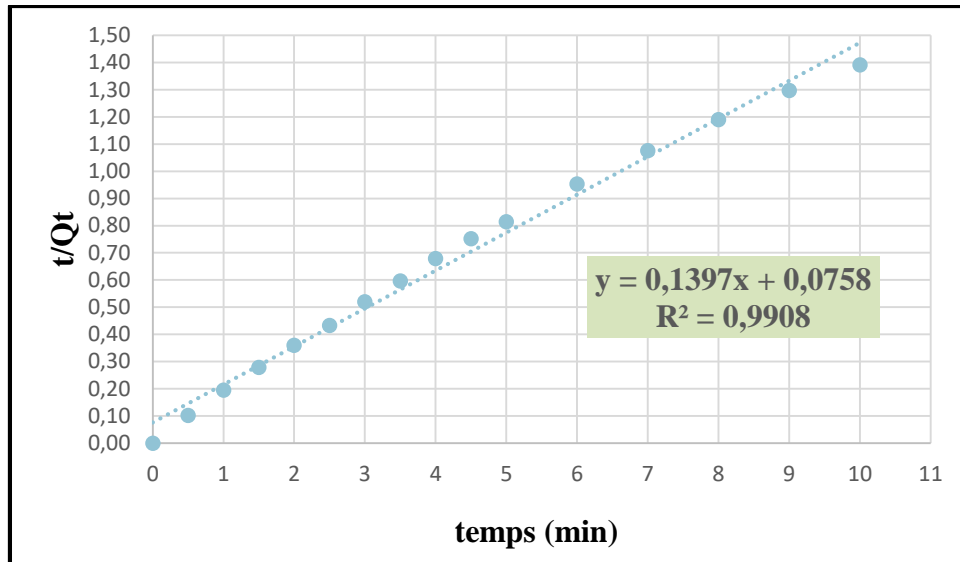


Figure 54. Graphes cinétiques de l'adsorption du RT par le modèle pseudo second ordre.

Tableau 7: :Les différents paramètres obtenus par le modèle cinétique

Q_{eex}	Q_{ecal}	K_1	R^2
7.28	7.16	0.2573	0.9908

Le coefficient de corrélation de ce modèle est 0,9908, ce qui permet une bonne estimation de la quantité de RT adsorbée à l'équilibre et de la constante d'équilibre. La valeur de Q_{eq} calculé est proche de la valeur expérimentale (7.16 mg/g comparé à 7.28 mg/g). La constante d'équilibre est équivalente à $K=0.2573$ (g/(mg.min)). Le modèle pseudo deuxième ordre est applicable pour décrire la cinétique d'adsorption du RT sur MOF-801[195].

3.1.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés pour obtenir l'adsorption des isothermes (figure 55-57).

a. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est décrit par l'équation linéarisée montrée dans :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}K} + \frac{1}{C_e} \quad (12)$$

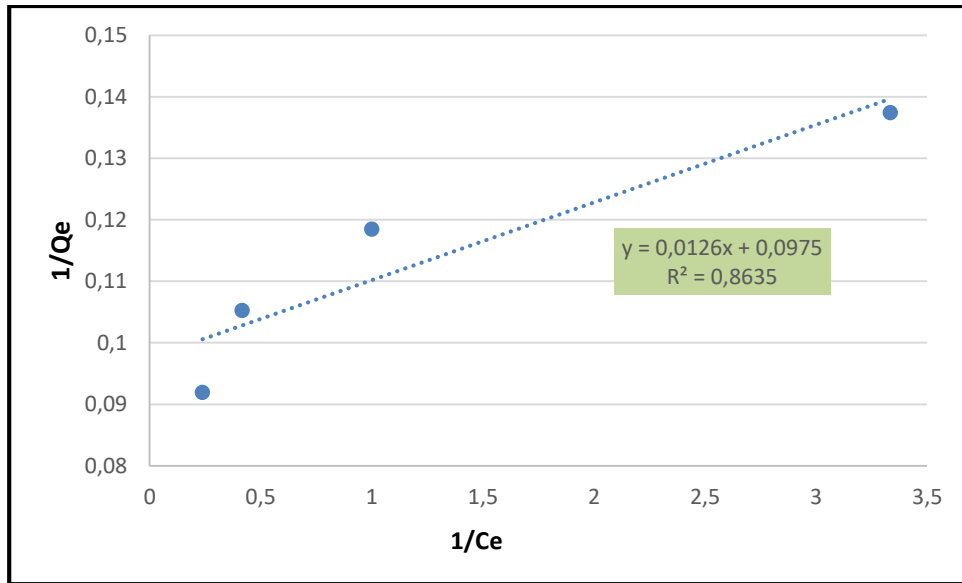


Figure 55. Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

b. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich peut être décrit par l'équation linéarisée suivante :

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (13)$$

La représentation graphique donne une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$ [197].

Nous avons obtenu une valeur de la constante n égale à 6.79, Il est connu que ($1 < n < 10$) et indique l'état de surface de l'adsorbant (degré d'homogénéité), plus cette constante s'approche de l'unité, plus la surface est homogène, lorsqu'elle tend vers 1, la surface devient hétérogène, d'après la valeur obtenue on peut conclure que nous avons une surface plus ou moins homogène.

Nous avons aussi obtenu une valeur de la constante K élevé égale à 8.56, qui montre une grande affinité du MOF-801 pour Le rouge télon et indique que le MOF-801 est poreux.

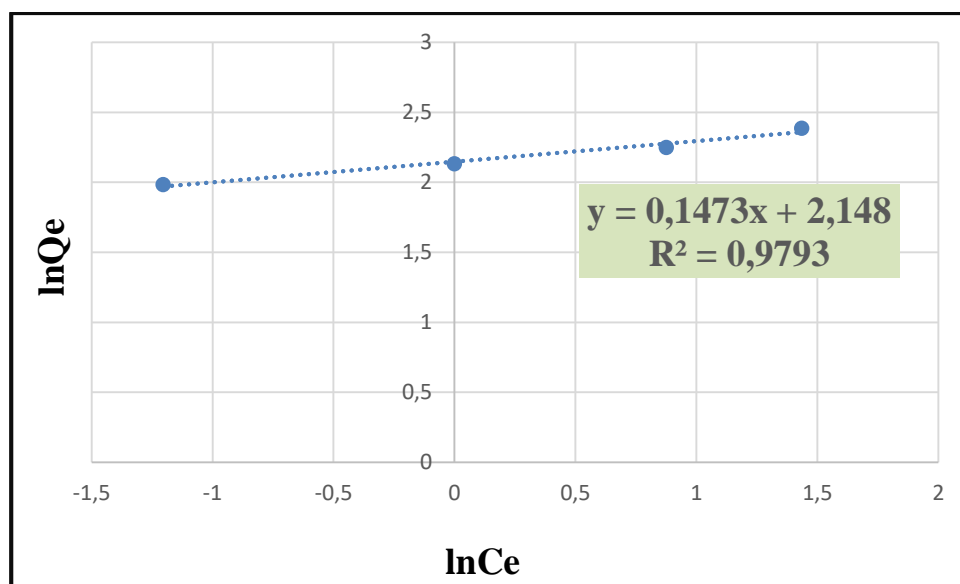


Figure 56. Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

c. Modèle de Temkin

La forme du modèle Temkin est écrite comme suit :

$$\frac{Q_e}{Q_{\max}} = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (14)$$

La pente conduit à $RT/\Delta Q$ et l'ordonnée à l'origine à $RT/\Delta Q \ln K$ [198]. la valeur de ΔQ obtenu est de 2885.92 J/mol ,et la constante K_T est égale à 1.156 . La valeur de l'énergie de liaison à partir de l'isotherme de Temkin est $<40 \text{ kJ mol}^{-1}$ suggère une adsorption physique. Dans le processus de physisorption, les adsorbats adhèrent à l'adsorbant par le biais d'une interaction de van der Waals faible et ce processus est donc associé à des énergies d'adsorption relativement faibles [200].

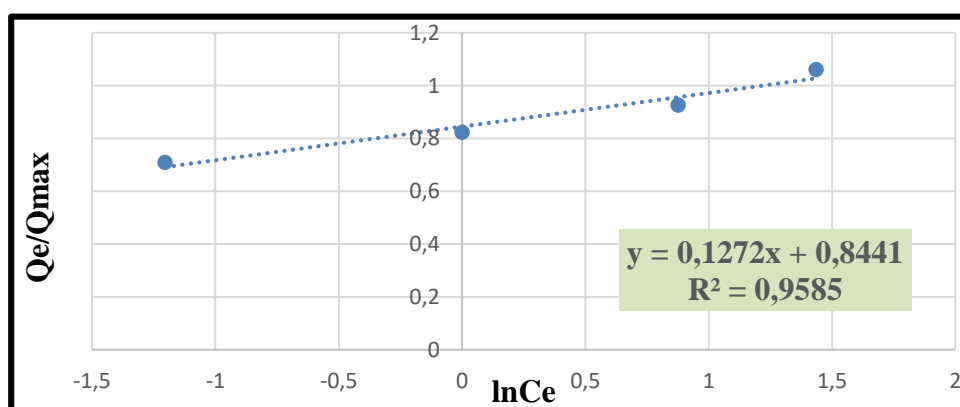


Figure 57. Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin.

Chapitre III : Résultats et discussions

D'après les résultats obtenus on peut conclure que l'isotherme de Freundlich d'écrit la meilleure adsorption du RT sur MOF-801(avec une valeur R^2 égale à 0,9793).

3.1.4 Etude de l'isotherme d'adsorption

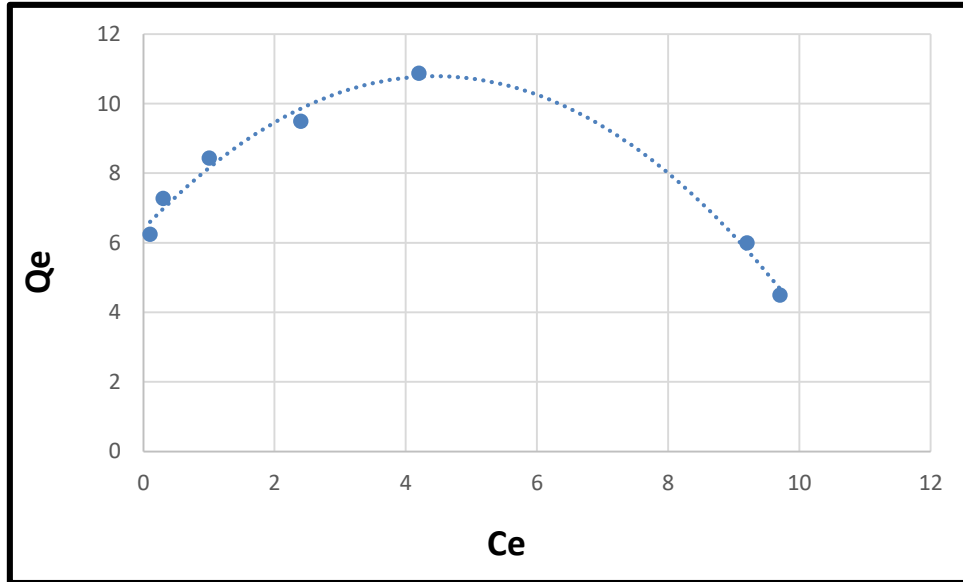


Figure 58. Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption

D'Après la figure 58 l'isotherme est de classe H. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes [201].

3.1.5 Détermination des paramètres thermodynamiques

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Il existe dans la littérature différentes manières de calculer les changements dans la version énergie libre de Gibbs. (ΔG°), changements d'enthalpie (ΔH°) et changements d'entropie (ΔS°) dans l'adsorption. L'équation de Gibbs Helmholtz ; mesure les changements de la constante d'équilibre avec variations de la température, comme indiqué dans (eq. 15-17) [202]:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (15)$$

Avec :

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_e \quad (16)$$

Chapitre III : Résultats et discussions

En combinant l'équation (14) et (15), cela conduit à l'équation (16).

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (17)$$

Avec ΔG° : l'énergie libre ; ΔH° : l'enthalpie ; ΔS° : l'entropie.

R : la constante des gaz parfaits ($R= 8.314 \text{ J/ mol K}$).

K_e : la constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption.

Selon Ahlam M. Farhan et coll [173],

$$K_e = C_{ae}/C_e \quad (18)$$

C_{ae} : la masse en mg du RT adsorbée par litre de solution à l'équilibre

$$C_{ae} = C^\circ - C_e \quad (19)$$

C_e : la concentration de la solution du RT à l'équilibre.

Si nous portons graphiquement $\ln K_e$ en fonction de $1/T$, nous aurons une droite de pente $\Delta H^\circ /R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ/R$. figure 59.

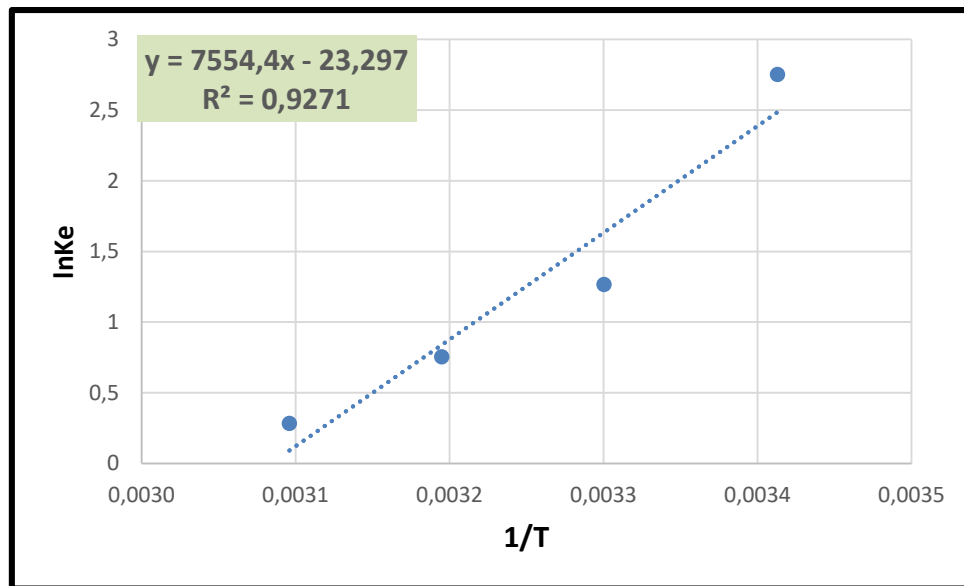


Figure 59. Représentation graphique de la thermodynamique d'adsorption.

Chapitre III : Résultats et discussions

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 8: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption

ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/K.mol)	$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e$ (J/mol)	$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$ (J/mol)	T(K)	R ²
-62,80	-193,69	-6702,74553	-6048,83	293	0.9271
		-3188,39332	-4111,93	303	
		-1961,52679	-2756,1	310	
		-756,889285	-238,13	323	

Comme les valeurs des trois paramètres ΔH° , ΔG° et ΔS° du système MOF-801/RT, sont négatives on peut dire que la réaction est spontanée, et exothermique. On note que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant, est important par rapport à celui dans la solution. La valeur de ΔH° montre que l'adsorption du RT est exothermique. La réaction est spontanée car $\Delta G^\circ < 0$.

On remarque que les valeurs de ΔG° sont d'ordre croissant, nous constatons que le processus d'adsorption est défavorisé par le chauffage. Les valeurs négatives de l'entropie, reflètent qu'aucun changement crucial ne s'est produit dans la structure interne de MOF-801 durant l'adsorption du RT [203, 204]. Par ailleurs, l'examen de la valeur de l'enthalpie standard d'adsorption seule, ne permet pas de trancher sur le type d'adsorption (physisorption ou chimisorption) car la chimisorption est caractérisée par des valeurs élevées de l'enthalpie (80-400 KJ/mol) [205].

Tandis que la physisorption est caractérisée par $|\Delta H^\circ| < 40$ KJ/mol [206]. Bien que les deux types d'adsorption soient possibles en même temps [207, 208], les données expérimentales telle que la variation de l'adsorption en fonction de la température, la vitesse de la réaction, et le phénomène de désorption suggèrent une physisorption.

Chapitre III : Résultats et discussions

3.2 Adsorption du rouge télon par le MOF Mip-202

3.2.1 Recherche des conditions optimales d'adsorption :

a. Effet du temps de contact :

L'étude de l'effet du temps de contact a été effectuée, en utilisant une solution de 75ml du Rouge Téton avec une concentration de 10 ppm et 60 mg de MOF (MIP-202).

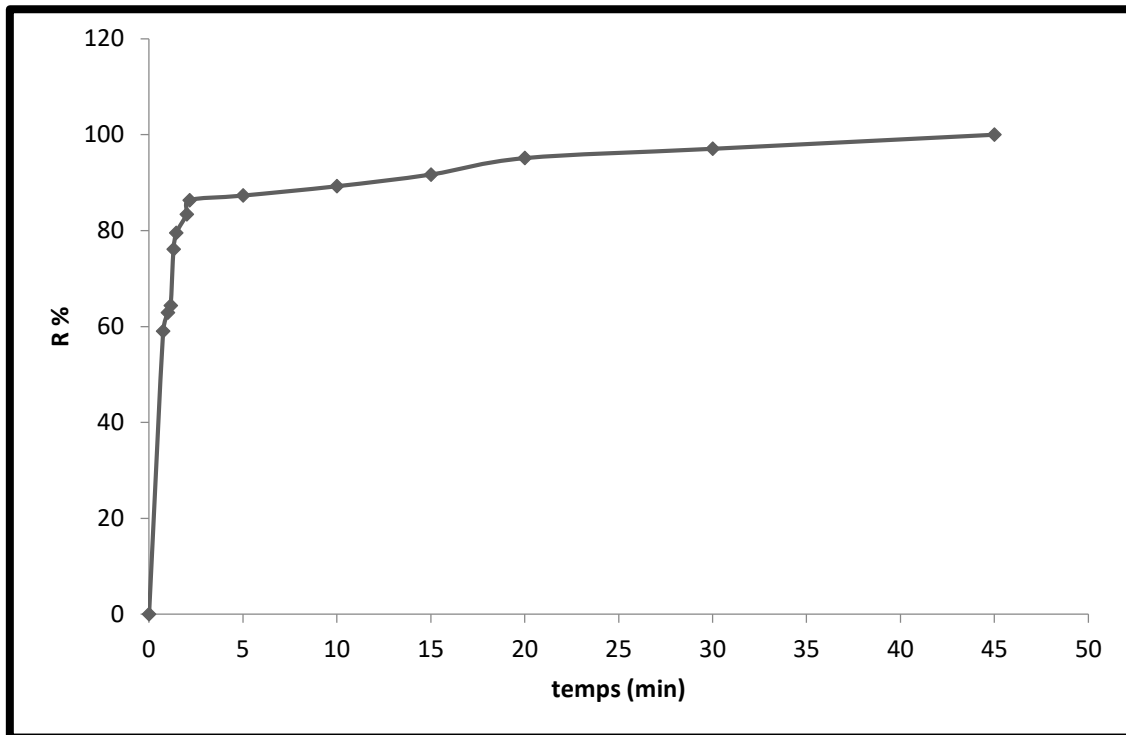


Figure 60: Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps.

62.92% de colorant a été éliminé en 1 minute bien que l'équilibre d'adsorption a été atteint en 45 minutes, ce qui nous amène à dire que la cinétique d'adsorption est assez rapide.

b. Effet de la masse de l'adsorbant :

L'influence de l'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption du rouge télon (10mg/l) a été effectuée en utilisant différentes masses du MOF Mip-202 (figure 61).

Chapitre III : Résultats et discussions

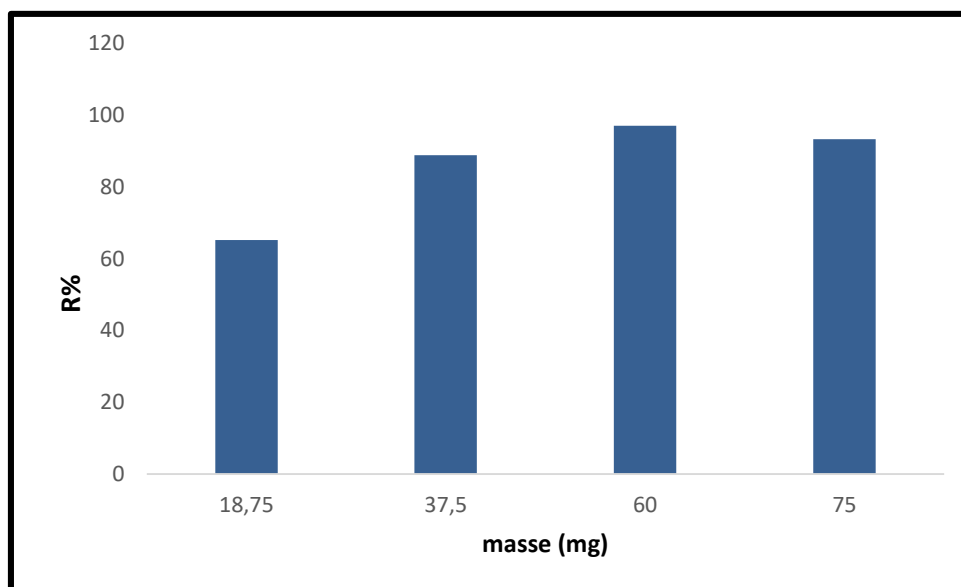


Figure 61: Effet de masse d'adsorbant sur le rendement d'adsorption du colorant.

A partir des résultats obtenus, on remarque bien que le rendement d'adsorption du rouge télon augmente en fonction de l'ajout d'adsorbant le MOF Mip-202, ceci est dû à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption. Cependant au-delà de 60mg du MOF Mip-202 le rendement diminue car, une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption [188]. Par conséquent on déduit que 60 mg représente la masse optimale pour notre étude.

c. Effet de concentration initiale du colorant :

Nous avons varié la concentration initiale de Rouge Téton de 10 à 80 ppm avec 60mg d'adsorbant le MOF Mip-202, les résultats sont représentés sur la figure 62.

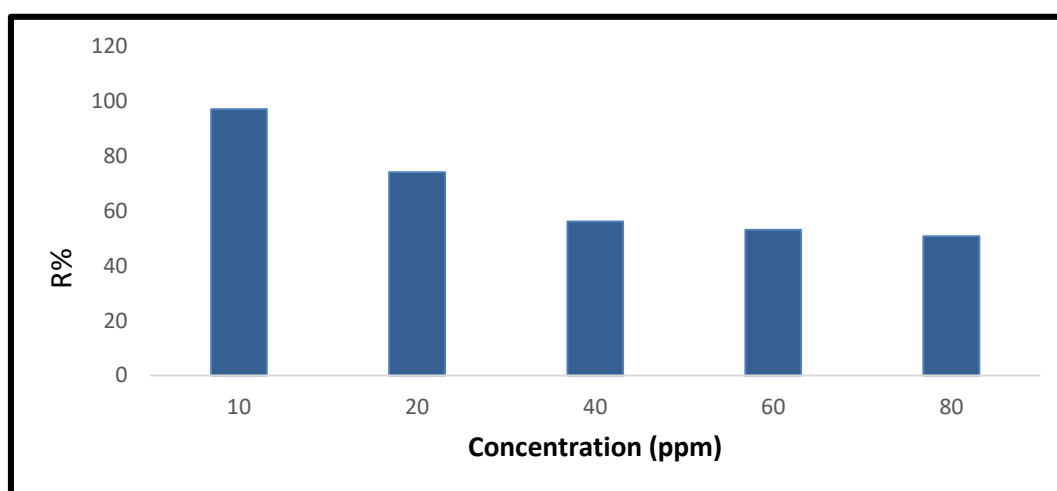


Figure 62: Evaluation de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption.

Chapitre III : Résultats et discussions

L'augmentation de la concentration initiale du colorant, provoque une diminution des sites d'adsorption et donc une diminution du rendement d'adsorption du rouge télon.

On constate qu'une concentration de 10 ppm du rouge télon représente la concentration optimale pour notre étude.

d. L'effet du pH :

L'effet du pH représente un facteur important dans l'étude d'adsorption, de sorte qu'il influence à la fois le degré d'ionisation des polluants et la charge de surface de l'adsorbant[209], nous avons fait varier le pH de :3 à 12 en utilisant une solution de 75ml de rouge télon(10ppm), la figure 63 représente les résultats obtenus.

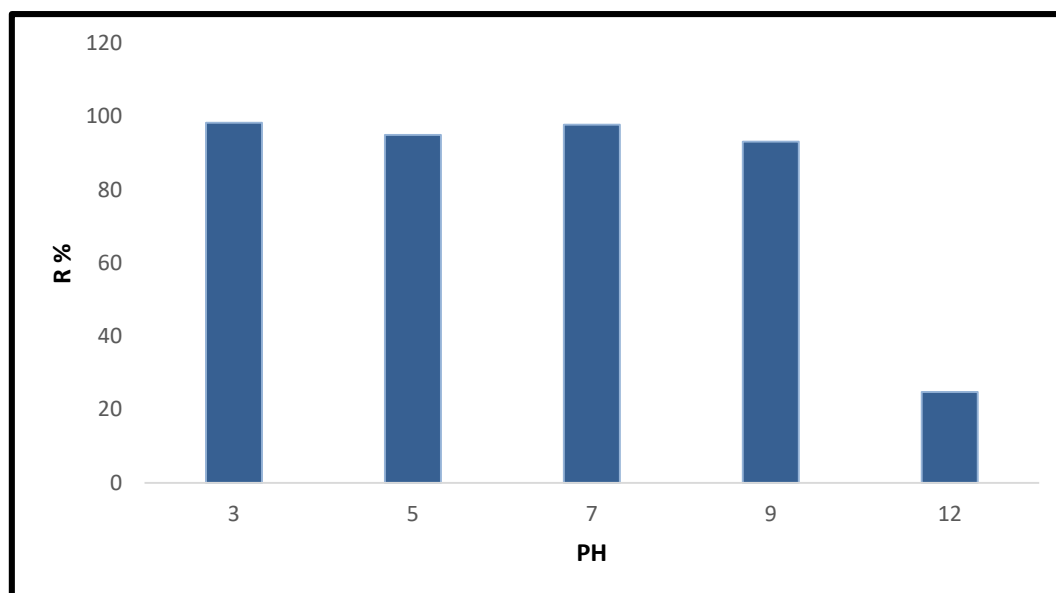


Figure 63:L'influence du pH sur l'adsorption du colorant Rouge Télon.

A partir des résultats illustrés dans la figure 63, on déduit que le meilleur rendement est obtenu à pH=3.

On note que le point de charge zéro (pzc) du MOF MIP-202 est de 7.4 [210]. Quand ($\text{pH} < \text{pzc}$), la surface du MOF MIP-202 est chargée positivement, il y a donc une force d'attraction électrostatique entre la surface chargée positivement du MOF MIP-202,et l'espèce chargée négativement du RT [210] néanmoins, lorsque le pH de la solution augmente ($\text{pH} > \text{pzc}$), la densité des charges négatives augmente à la surface de l'adsorbant [211], ce qui entraîne une répulsion entre le MOF et le colorant, et par conséquent une diminution d'adsorption. Ce

Chapitre III : Résultats et discussions

qui explique une diminution du rendement à pH= 9 et pH =12, et une augmentation à pH acide et à pH =7.

e. L'effet de la température :

Afin de déterminer la température favorable pour notre étude nous avons fait varier cette dernière à l'aide d'un thermostat qui permet le maintien de la température à une valeur désirée (10-50°C). En utilisant une solution de 75ml de rouge télon 10 ppm, et 60 mg du MOF Mip-202 à pH=3. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure ci-dessous :

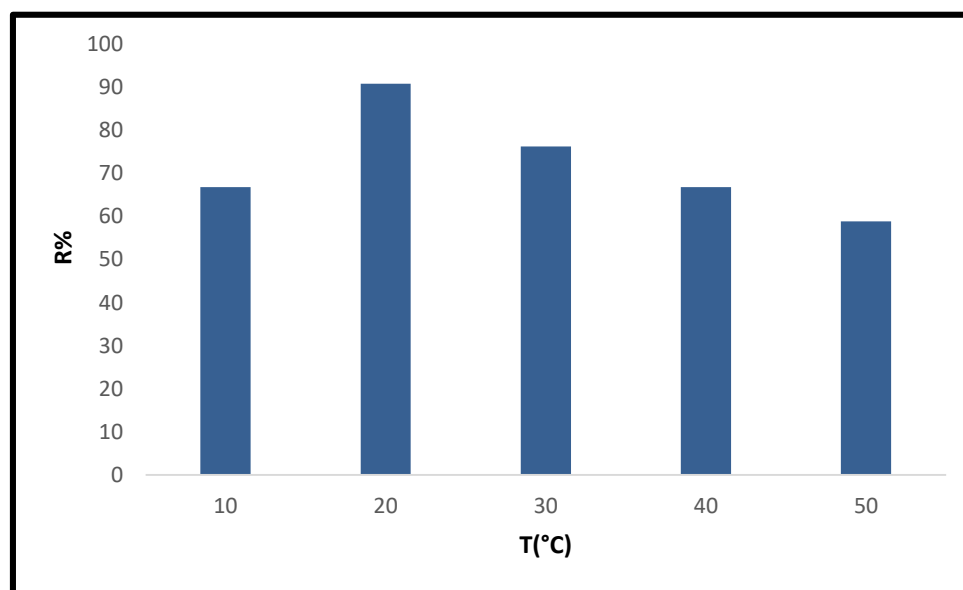


Figure 64: Influence de la température sur le rendement d'adsorption.

La figure 64 met en évidence, qu'une élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [212], ce qui laisse supposer une adsorption exothermique. Le meilleur rendement d'adsorption du rouge télon est obtenu à 20°C.

f. L'effet de la vitesse d'agitation :

Nous avons utilisé dans cette étude différentes vitesses d'agitation à savoir : une agitation faible, moyenne et rapide. La Figure 65 illustre les différents résultats obtenus.

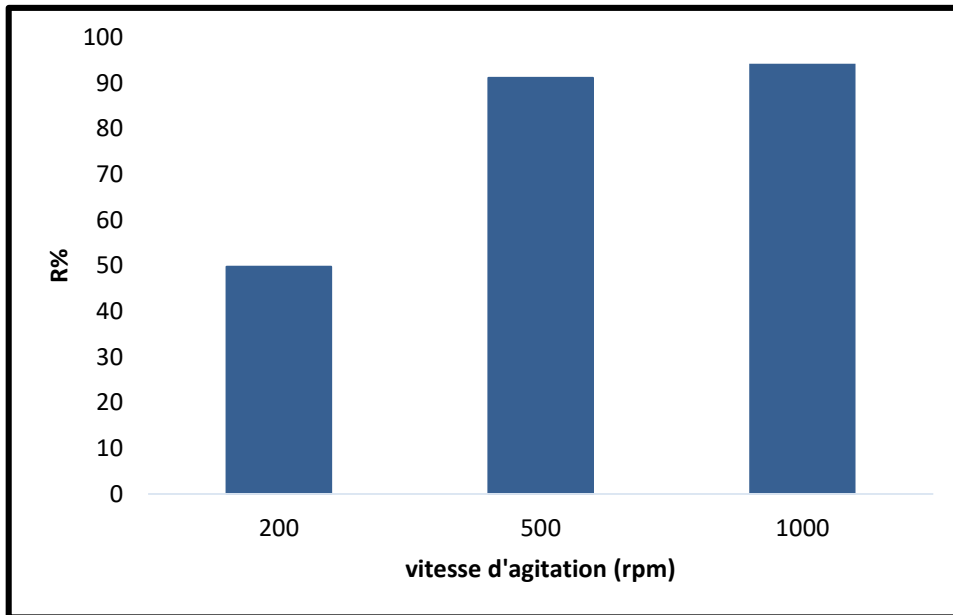


Figure 65: Effet de la vitesse d'agitation sur la décoloration.

On constate que le rendement d'adsorption augmente à mesure que la vitesse d'agitation augmente et ceci est dû à la bonne diffusion du colorant.

g. Etude de la cinétique :

En utilisant tous les paramètres optimaux obtenus lors de notre étude on réalise l'étude de la cinétique et les résultats sont illustrés dans la figure 66.

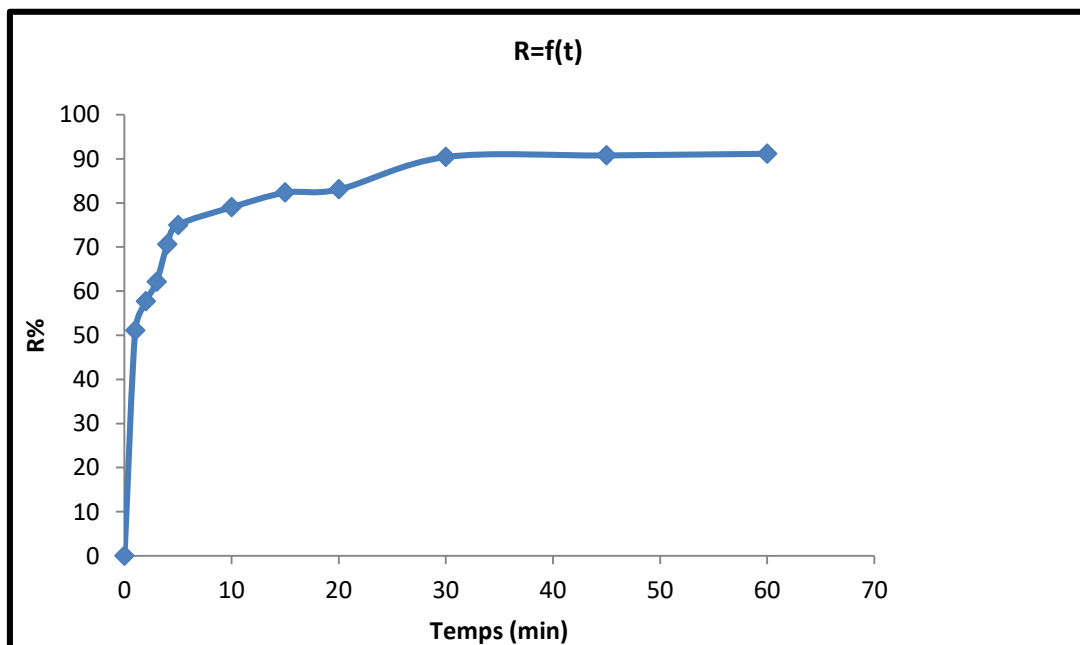


Figure 66: La cinétique d'adsorption du colorant.

Chapitre III : Résultats et discussions

D'après la figure 66, on constate que l'adsorption est assez rapide et l'équilibre est atteint à $t=30\text{min}$, le rendement atteint le maximum, puis devient constant.

3.2.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption :

Les modèles cinétiques à savoir : pseudo premier ordre, pseudo-second ordre, etc.), présentent une grande importance pour mettre en valeur l'efficacité d'adsorption [213-214].

a. Le modèle pseudo-premier-ordre :

Le premier modèle étudié est le modèle pseudo premier ordre. Les résultats sont illustrés dans la figure 67, ainsi que dans le tableau 9.

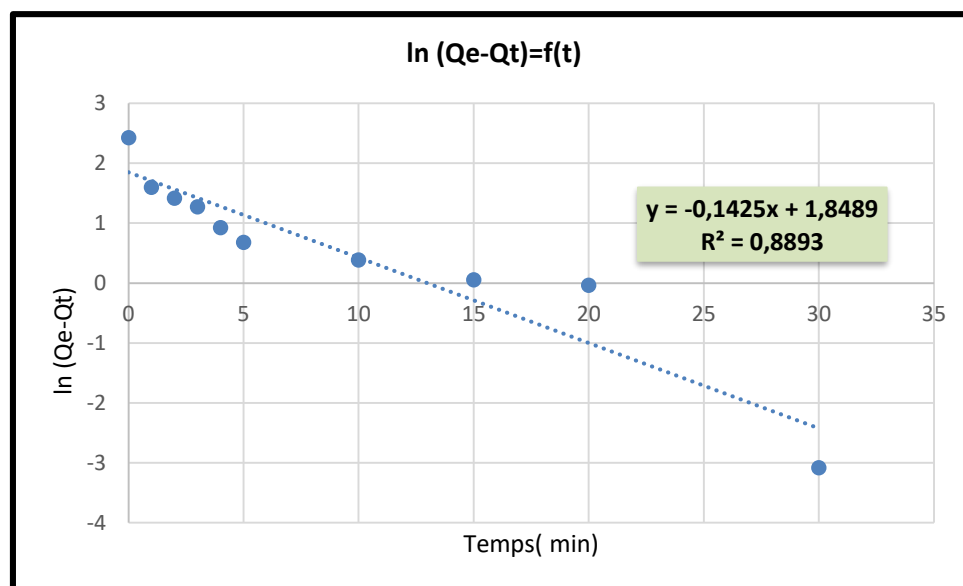


Figure 67: Graphe cinétique de l'adsorption du RT par le modèle pseudo premier ordre.

Tableau 9 : Les différents paramètres obtenus par le modèle cinétique pseudo premier ordre.

Q_{eex} (mg /g)	Q_{ecal} (mg/g)	K_1	R^2
11,3511	6.3528	0.1425	0.8893

A partir du tableau 9, on remarque que le coefficient de corrélation est égal à 0,88, et la quantité adsorbée calculer Q_{ecal} est égale à 6.3528mg/g, ce qui présente un écart par rapport à la valeur expérimentale qui est égale à 11.3511mg/g.

On peut conclure que le modèle pseudo premier ordre n'est pas le bon modèle pour la description de la cinétique d'adsorption du rouge télon.

Chapitre III : Résultats et discussions

b. Le modèle pseudo-second ordre :

Les résultats de cette étude sont représentés dans la figure 68, et le tableau 10.

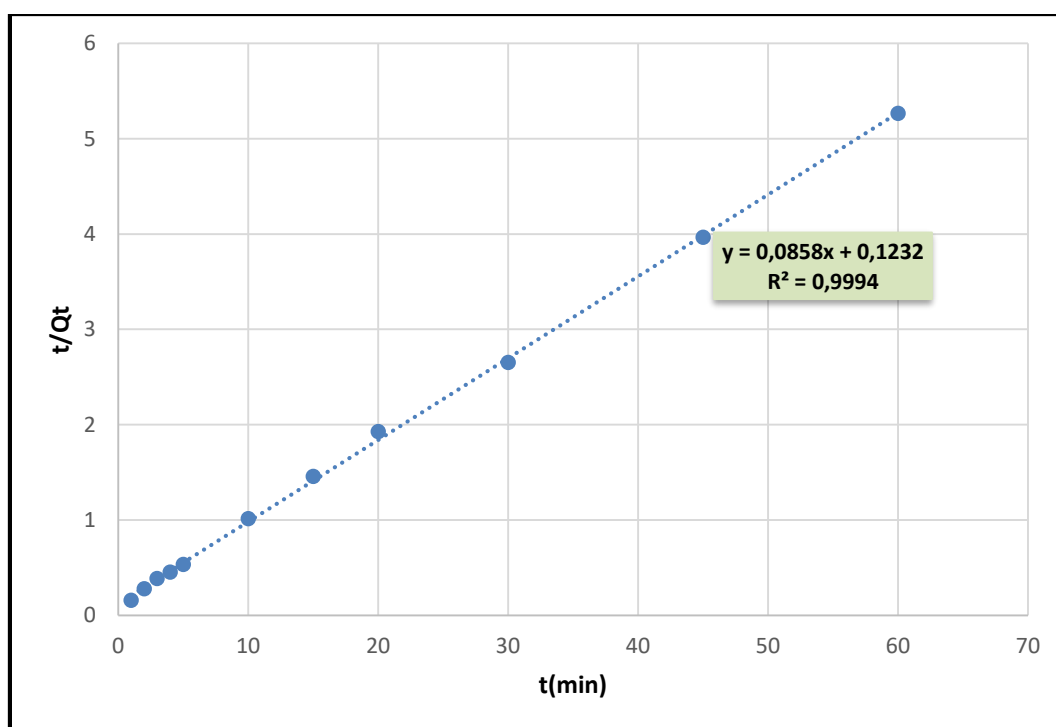


Figure 68: Graphe cinétique de l'adsorption du RT par le modèle pseudo second ordre.

Tableau 10 : Les différents paramètres obtenus par le modèle cinétique pseudo second ordre.

Q_{ex} (mg /g)	Q_{ecal} (mg/g)	K_2	R^2
11.3511	11.6550	0.063	0.9994

On remarque à partir des résultats obtenus que le coefficient de corrélation est proche de l'unité ($R=0,9994$). De même, la valeur de la quantité adsorbée calculé ($Q_{\text{ecal}}=11.6550\text{mg/g}$) est très proche de celle déterminée expérimentalement ($Q_{\text{ex}}= 11.3511\text{mg/g}$).

Ce qui nous amène à dire que le modèle pseudo second ordre est fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du colorant RT.

3.2.3 Modélisation des isothermes d'adsorption :

Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin, ont été utilisés pour obtenir l'adsorption des isothermes, (figure 69-71).

Chapitre III : Résultats et discussions

a. Modèle de Langmuir

Ce modèle est décrit aussi par l'équation 20 :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot K} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (20)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/Q_{max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_{max} \cdot K$, afin de déterminer les paramètres d'équilibres décrits dans l'équation il suffit de calculer la pente et l'ordonnée à l'origine et faire l'analogie (Figure 69).

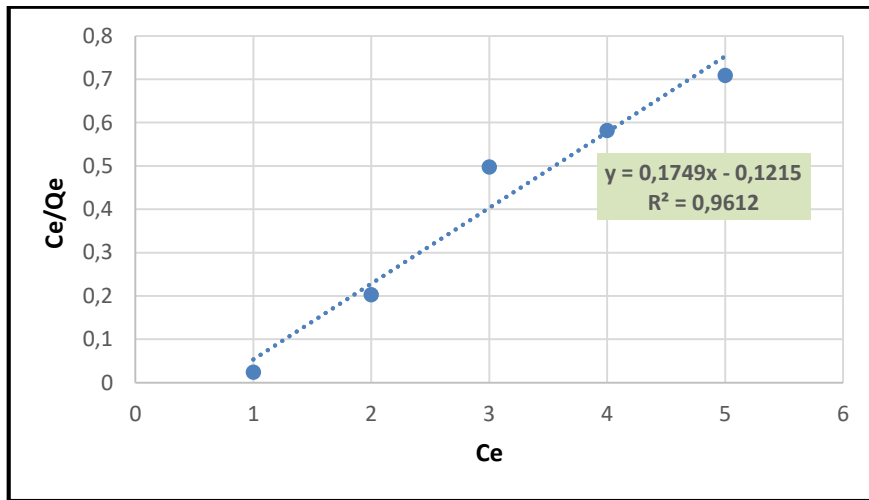


Figure 69: Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

b. Modèle de Freundlich :

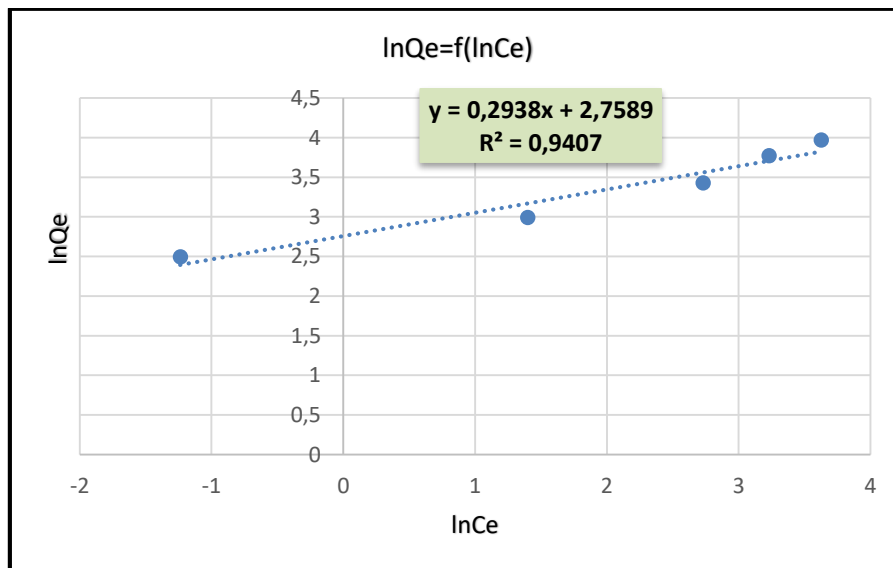


Figure 70: Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

Chapitre III : Résultats et discussions

Nous avons obtenu une valeur de la constante n égale à 3.40, qui présente un faible degré d'homogénéité de surface, et une valeur de la constante K_f élevée égale à 15.78, qui montre une grande affinité du MOF Mip-202 pour le rouge télon.

c. Modèle de Temkin :

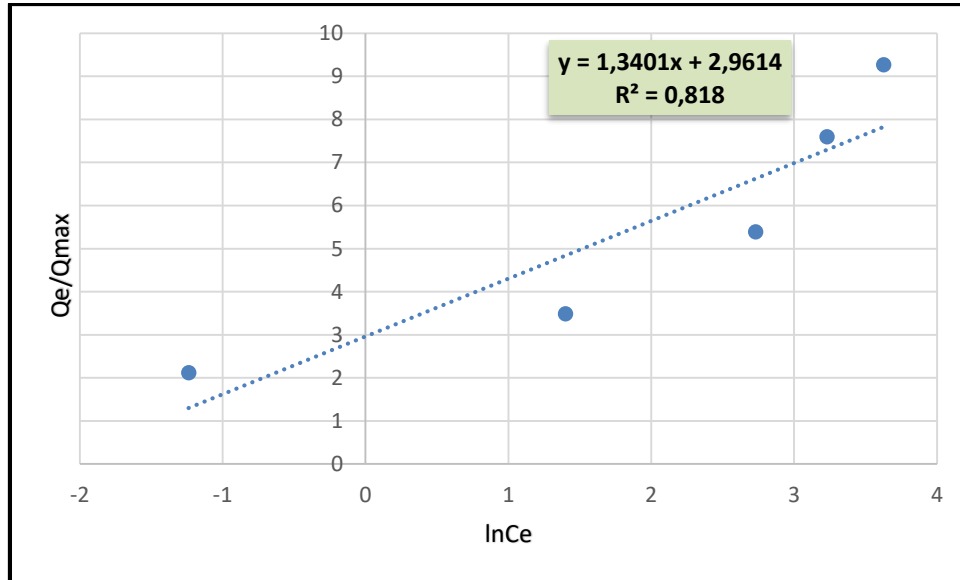


Figure 71: Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin.

La valeur de ΔQ obtenu est de 2885.92 J/mol, et la constante K_T égale à 1.156.

Dans le modèle de langmuir, le coefficient de corrélation (R^2) est égal à 0.9612. ce qui nous amène à conclure que l'isotherme de Langmuir décrit le mieux l'adsorption du RT sur le MOF MIP-202.

3.2.4 Etude de l'isotherme d'adsorption :

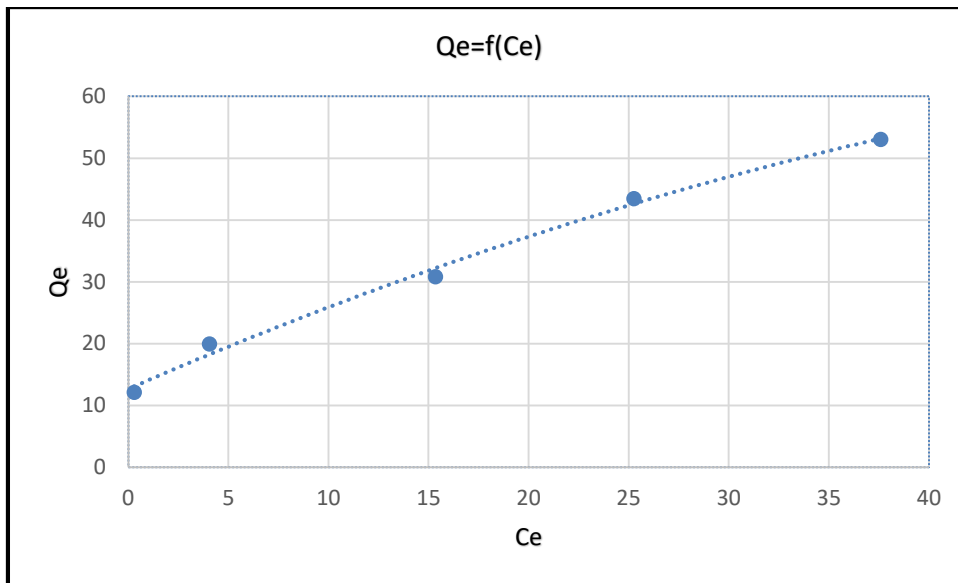


Figure 72: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption.

Comme on peut le constater à partir de la Figure 72, l'isotherme est de type L : forme correspondant à l'isotherme de langmuir [201].

3.2.5 Détermination des paramètres thermodynamiques :

Nous avons tracé $\ln K_e$ en fonction de $1/T$ (figure 73), en utilisant les différentes équations décrites précédemment (équation 15-17) nous aurons une droite de pente $-\Delta H^\circ/R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ/R$.

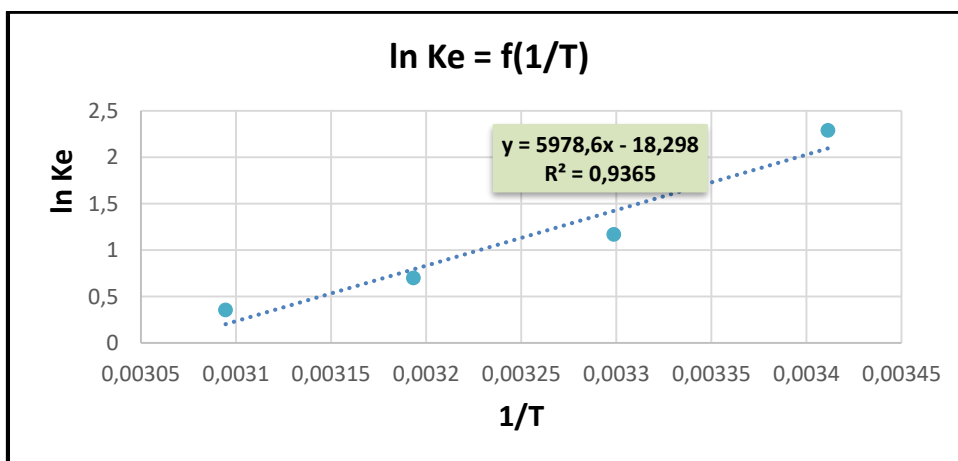


Figure 73: Représentation graphique de la thermodynamique d'adsorption.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau 11 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption

ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol.K)	$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_e$ (J/mol)	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (J/mol)	T(K)	R ²
-49.7061	-0.1521	-5.58131582	-5.117985	293.15	0.9988
		-2.9452533	-3.596985	303.15	
		-1.82521022	-2.075985	313.15	
		-0.96115489	-0.554985	323.15	

Les résultats mentionnés dans le Tableau 11 montrent que [203, 204, 215]:

- Le processus d'adsorption est exothermique du fait de la valeur négative de la variation de l'enthalpie standard.
- La valeur de la variation de l'entropie est négative, ce qui indique que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant est important par rapport à celui dans la solution.
- Le processus d'adsorption est spontané au vu des valeurs négatives de l'énergie libre.

Les valeurs de ΔH° (ΔG°) suggèrent que le processus correspond à une physisorption.

3.3 Adsorption du rouge télon par le MOF Zr-muc

3.3.1 Recherche des conditions optimales d'adsorption :

a. Effet du temps de contact :

L'étude de l'effet du temps de contact a été effectuée, en utilisant une solution de 75ml du rouge télon avec une concentration de 10ppm et 100mg de MOF Zr-muc.

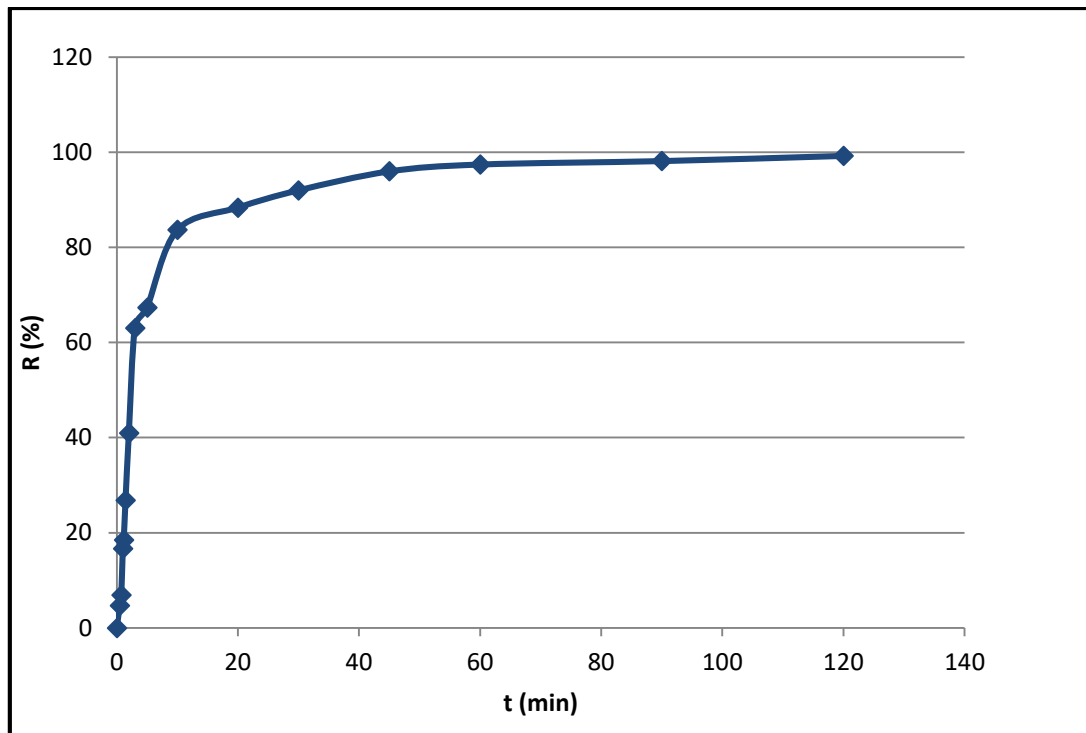


Figure 74: Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps.

D'après la figure 74 on remarque que l'adsorption du rouge télon, s'effectue d'une manière assez rapide de sorte que 65% du colorant a été éliminé en moins d'une minute

b. Effet de la masse de l'adsorbant

L'effet de masse de l'adsorbant (MOF Zr-muc), sur l'adsorption du rouge télon (10ppm), a été étudié en faisant varier les quantités du MOF, de 10 à 100mg,

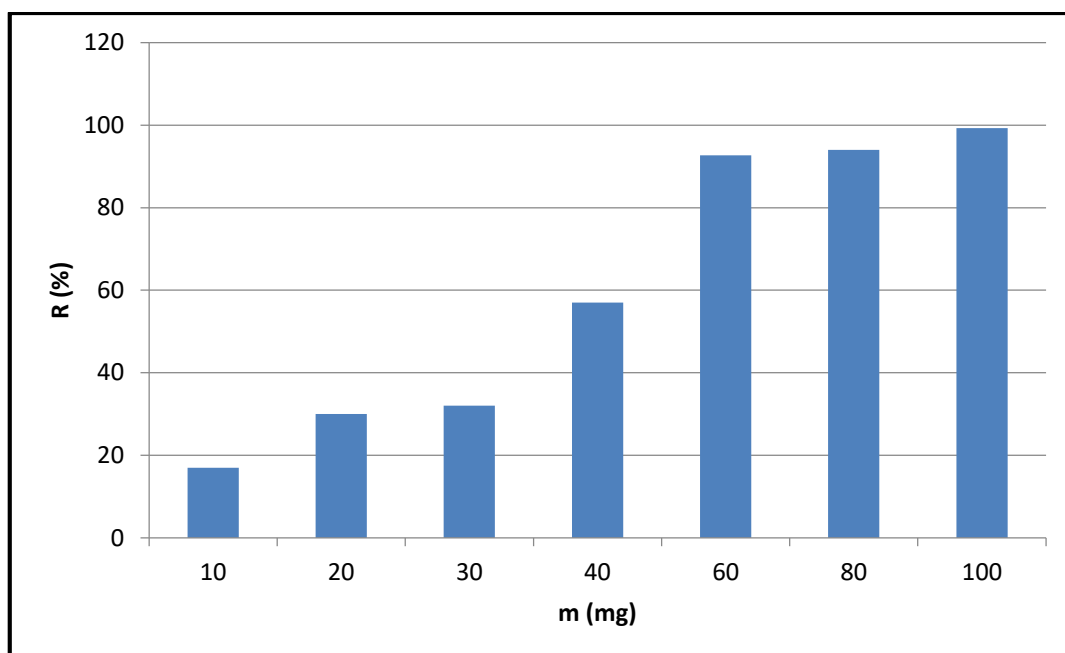


Figure 75: L'effet de la masse d'adsorbants sur le rendement d'adsorption du colorant.

On constate à partir des résultats obtenus représentés dans la figure 75, que le rendement d'adsorption du rouge télon augmente en fonction des quantités de MOF Zr-muc ajoutés. Ceci est dû à l'augmentation des sites d'adsorption. On remarque que la masse de 100mg représente la masse optimale pour notre étude et on suppose qu'au-delà de cette concentration y'aura l'effet d'agglomération et par conséquent une diminution du taux d'adsorption.

c. Effet de la concentration initiale du colorant

Nous avons varié la concentration initiale du rouge télon de 10 à 100ppm avec 100mg du MOF Zr-muc, les résultats sont représentés sur la figure 76.

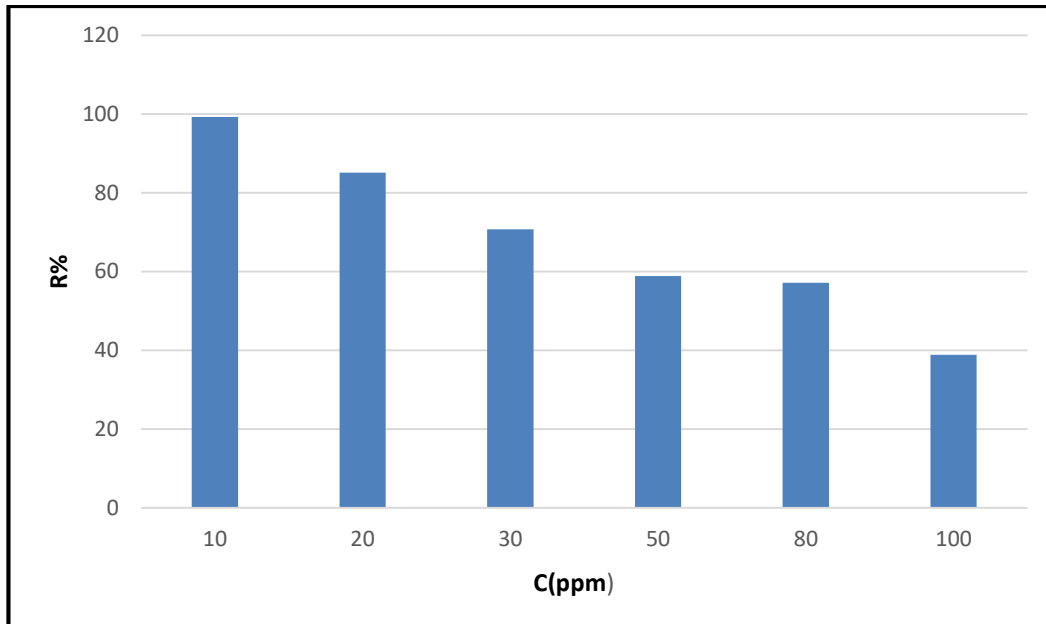


Figure 76: L'effet de de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption du colorant.

On constate que la concentration de 10ppm du rouge télon est la concentration optimale pour notre étude, au-delà de cette concentration les sites d'adsorption diminuent ce qui provoque une diminution de l'adsorption du rouge télon

d. L'effet du pH

Le pH représente, l'un des facteurs important dans l'étude d'adsorption. Nous avons fait varier ce paramètre de 2 à 12, les résultats obtenus sont représentés sur la figure 77

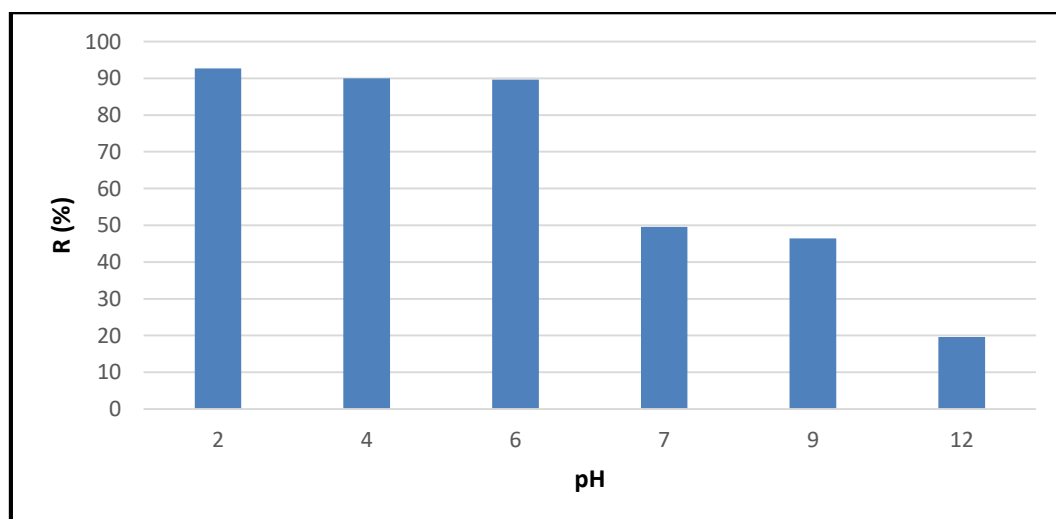


Figure 77:L'influence du pH sur l'adsorption du colorant Rouge Téton.

On déduit à partir de la figure 77, que le meilleur rendement est obtenu à pH égale à 2.

e. L'effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption du rouge télon par le MOF Zr-muc a été mis en évidence, en faisant varier la température de 10 à 50°C, à l'aide d'un thermostat qui permet le maintien de la température à une valeur désirée. Cette étude a été réalisée en utilisant une solution de 75ml de rouge télon 10ppm, et 100mg du MOF Zr -muc, à pH=2.

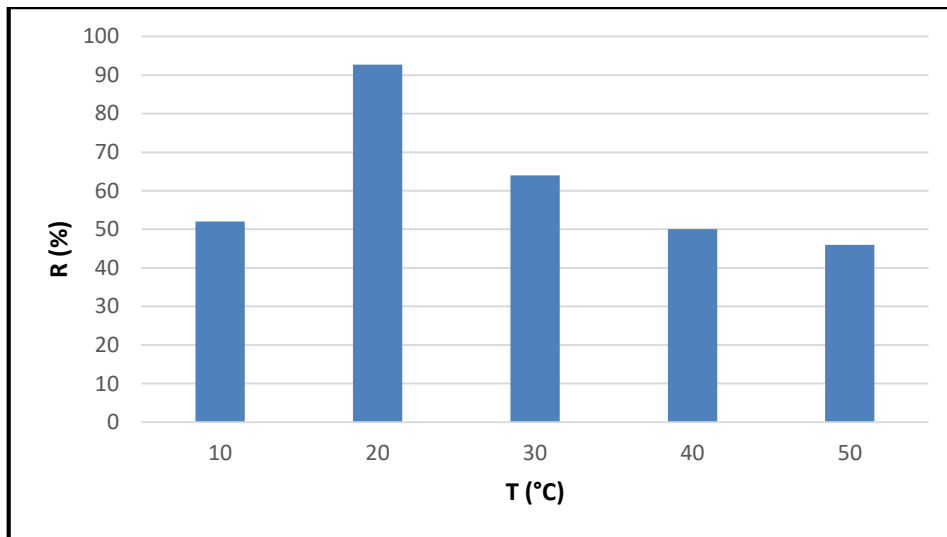


Figure 78: Influence de la température sur le rendement d'adsorption.

Le meilleur rendement d'adsorption du rouge télon est obtenu à 20°C (figure 78), à des températures plus élevées le déroulement du phénomène d'adsorption est défavorisé [212].

f. Etude de la cinétique

L'étude cinétique a été réalisée en utilisant les paramètres optimaux obtenus, les résultats sont illustrés dans la figure 79.

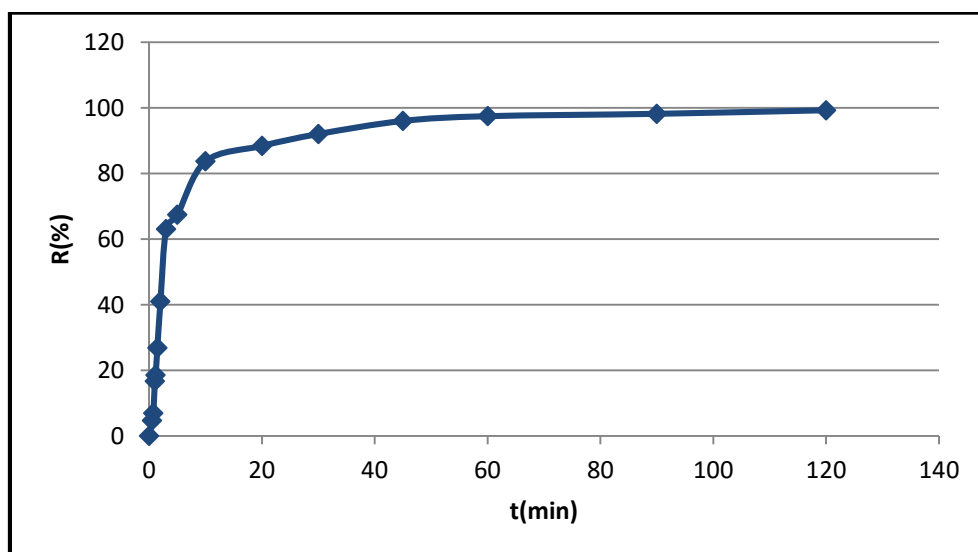


Figure 79: La cinétique d'adsorption du colorant.

Chapitre III : Résultats et discussions

On constate que la cinétique est assez rapide et l'équilibre est atteint à $t=60\text{min}$.

3.3.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption :

a. Le modèle pseudo-premier-ordre

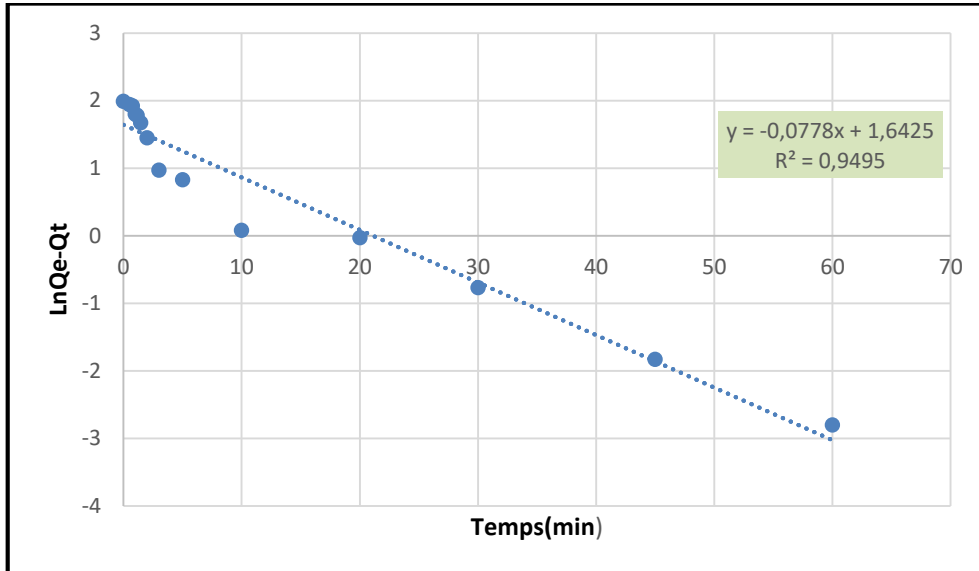


Figure 80: Graphique cinétique de l'adsorption du RT par le modèle pseudo premier ordre.

b. Le modèle pseudo-second-ordre :

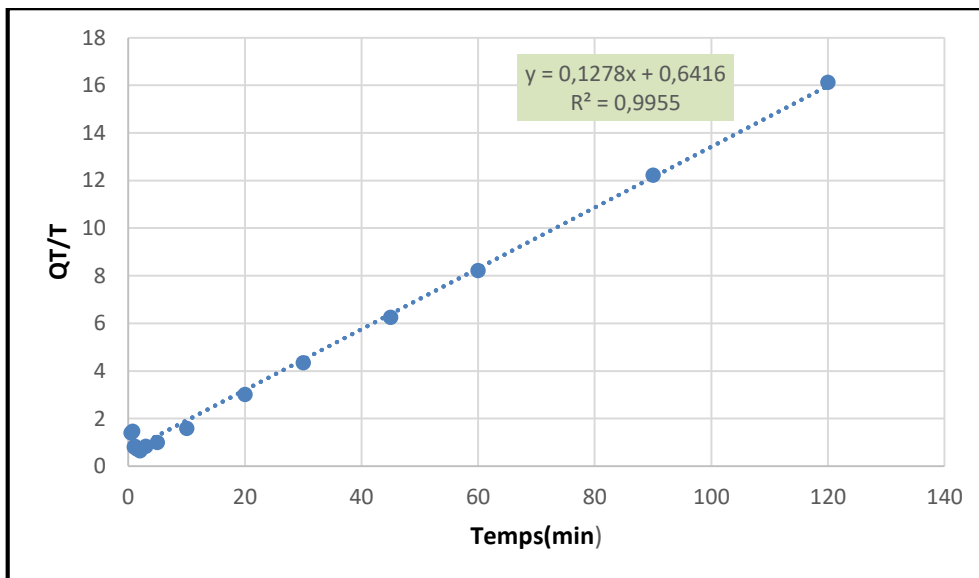


Figure 81: Graphes cinétiques de l'adsorption du RT par le modèle pseudo second ordre

A partir des figures (80-81) on constate que le modèle pseudo second ordre est fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du rouge télon, avec un coefficient de corrélation proche de l'unité ($R=0.9955$).

3.3.3 Modélisation des isothermes d'adsorption :

a. Modèle de Langmuir

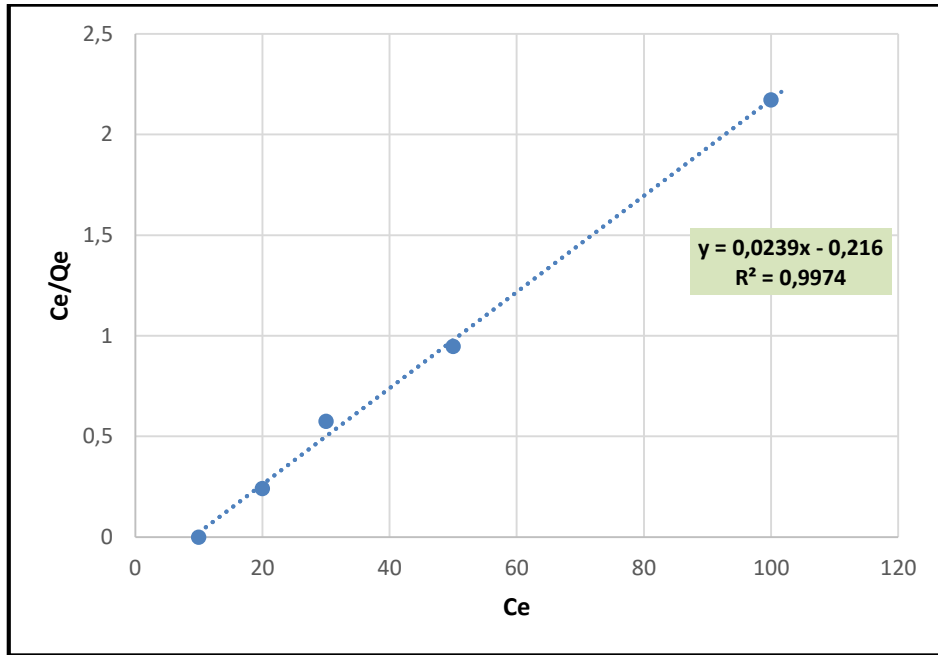


Figure 82: Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

b. Modèle de Freundlich

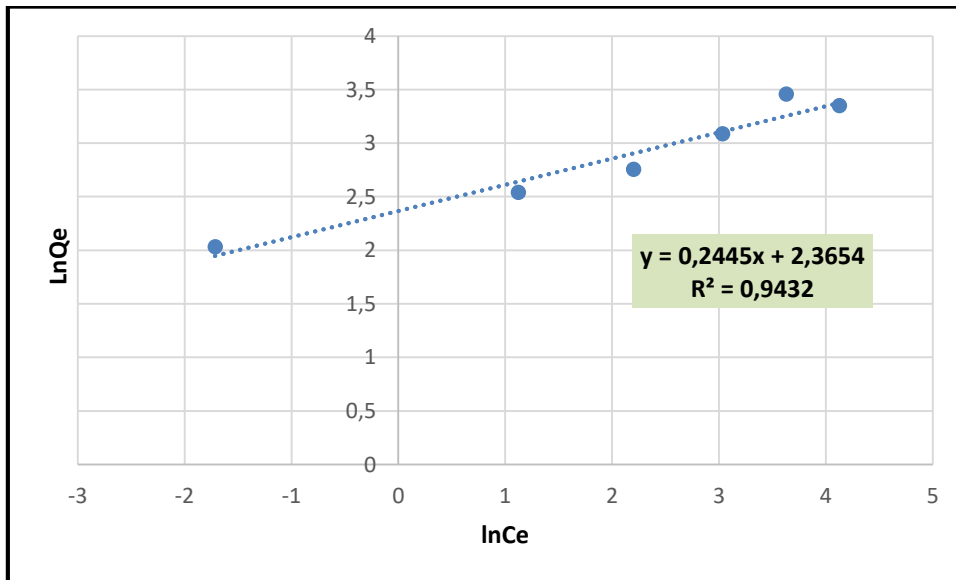


Figure 83: Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

c. Modèle de Temkin :

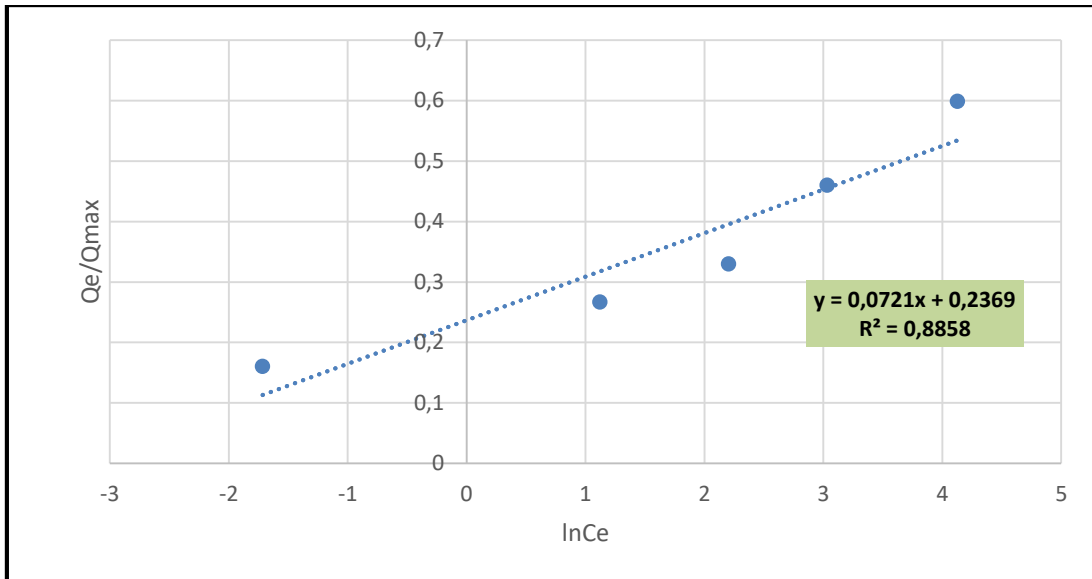


Figure 84: Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin.

D'après la figure 82-84, on constate que le modèle de langmuir, avec un coefficient de corrélation de ($R^2=0.9974$), décrit le mieux l'adsorption du RT sur le MOF Zr-tmuc.

3.3.4 Etude de l'isotherme d'adsorption

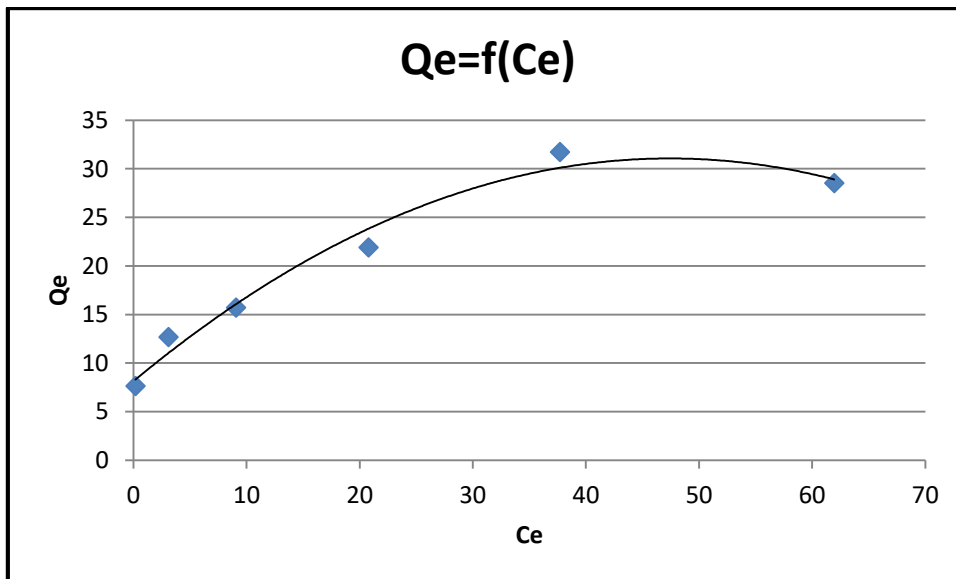


Figure 85: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption.

Comme on peut le constater à partir de la figure 85, l'isotherme est de type L : forme correspondant à l'isotherme de langmuir.

Chapitre III : Résultats et discussions

3.3.5 Détermination des paramètres thermodynamiques

Nous avons tracé $\ln K_e$ en fonction de $1/T$ (figure 73), en utilisant les différentes équations décrites précédemment (équation 15-17) nous aurons une droite de pente $-\Delta H^\circ/R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ/R$.

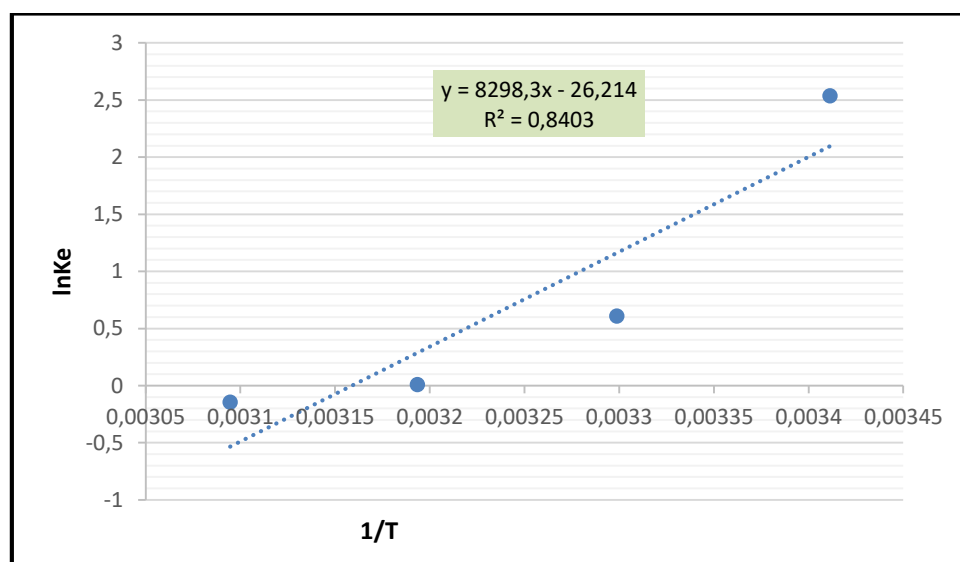


Figure 86: Représentation graphique de la thermodynamique d'adsorption

Tableau 12: Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption.

ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol.K)	$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_e$ (J/mol)	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (J/mol)	T(K)	R^2
-68,9920662	-0,21794	-6,182274057	-5,102018293	293,15	0.843
		-1,530059093	-2,922586333	303,15	
		-0,018663371	-0,743154373	313,15	

On constate à partir de la valeur de ΔH° que l'adsorption du RT est exothermique, et que la réaction est spontanée car $\Delta G^\circ < 0$.

a. Représentation des différentes quantités adsorbées par les trois MOFs Zr :

La Figure 87 illustre les différentes quantités adsorbées du rouge télon par les trois différents MOF Zr à savoir : le MOF-801, le MOF Zr-tmuc, ainsi que le MOF Mip-202.

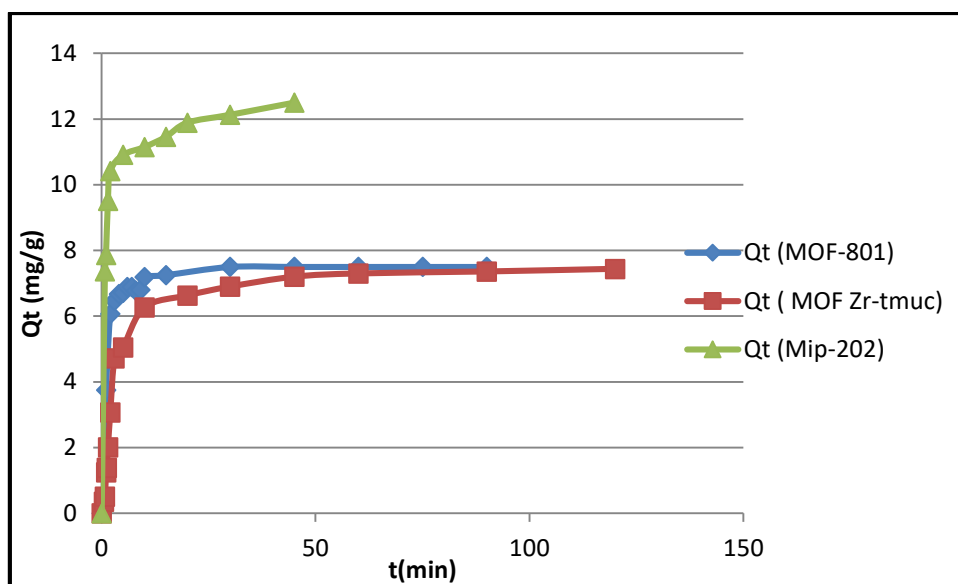


Figure 87: Les différentes quantités adsorbées par les trois MOF Zr en fonction du temps.

On remarque bien à partir de la figure 87, que l'affinité RT/MOFs est bien mise en évidence, de sorte que l'inflexion des courbes qui traduit cette affinité est bien marquée. Cette dernière augmente comme suite : Mip-202 > MOF-801 > MOF Zr-tmuc.

La présence des fonctions aminée explique la forte affinité du MIP-202, comparé aux MOF-801, et le MOF Zr-tmuc.

On peut conclure que la présente étude nous a permis d'affirmer que les trois MOFs Zr synthétisés, sont de très bons candidats, qui pourraient être utilisés pour l'élimination des colorants organiques, de sorte que :

- La décoloration atteint un rendement de 90%, avec une cinétique assez rapide pour les trois différents MOFs.
- Le modèle cinétique pseudo second ordre s'applique pour les trois MOFs Zr.
- Le modèle de langmuir décrit le mieux l'adsorption du rouge télon par le Mip-202 et le MOF Zr -tmuc qui sont des pures microporeux, et le modèle de freundlich pour le MOF-801, qui présente des mésopores.

4. L'étude comparative de la capture du dioxyde de carbone et des vapeurs d'éthanol

Certaines études récentes ont étudié la possibilité d'adsorber le CO₂ ou les COV à une pression plutôt basse et une température ambiante [22-24, 216, 217]; La raison en est probablement de se concentrer sur des conditions réalistes car dans l'atmosphère, ces polluants sont dilués dans l'air à pression ambiante. Les trois MOFs étudiés ont donc été testés dans ces conditions plutôt vertes.

4.1. La capture du CO₂

• Résultats expérimentaux

Ces expériences ont été réalisées en utilisant des quantités inhabituellement importantes d'adsorbants (~ 100 mg), car une adsorption modérée était attendue à pression ambiante, en raison de l'interaction plutôt modérée impliquant le CO₂ avec les MOFs [121, 218].

Les isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone sont présentées sur la Figure 88

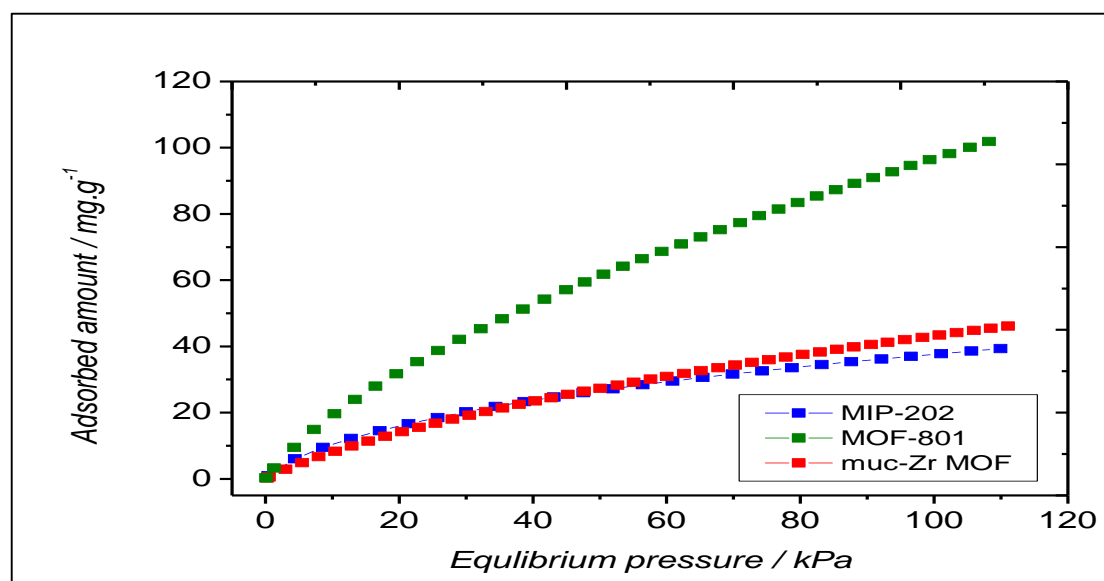


Figure 88: Isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone à 298 K par les MOF préparés. (rouge) Muc-Zr MOF, (vert) MOF-801, (bleu) MIP-202, données expérimentales.

La forme des isothermes d'adsorption suit les mêmes tendances, quel que soit le matériau étudié. Comme prévu, l'affinité CO₂/MOF n'est pas très élevée comme l'indique la pente plutôt modérée à basse pression relative. De plus, l'inflexion des courbes qui traduit également cette affinité n'est pas très marquée. C'est plus particulièrement vrai dans le cas du MOF Zr-Muc et du MOF-801, ce qui suggère que ces matériaux interagissent faiblement avec les molécules de dioxyde de carbone.

On peut noter que jusqu'à 20 kPa dans le cas du MOF-801 et du Muc-Zr, la quantité adsorbée augmente de façon linéaire en fonction de la pression relative. C'est l'indication que la surface apparaît comme homogène pour les molécules de CO₂. En revanche, dans le cas du MIP-202, il y a une inflexion notable de l'isotherme d'adsorption située à $p = 10$ kPa. Cette inflexion peut être interprétée comme le changement entre deux régimes d'adsorption [219]. Un tel comportement peut être interprété comme l'influence des sites d'interactions élevées (Extra-framework anions (Cl⁻)) et (les fonctions amines) ainsi que l'impact de la charpente sur le mécanisme d'adsorption du CO₂.

Chapitre III : Résultats et discussions

On peut en déduire que le CO₂ a deux régimes d'adsorption différents dans MIP-202. Dans MIP202, les anions de charpente supplémentaires et les groupes amino portés par le ligand acide aspartique sont probablement la principale interaction pour le dioxyde de carbone. Une fois que ces sites sont saturés, l'adsorption peut se produire à des pressions plus élevées sur les autres sites de ce MOF.

En termes de quantités adsorbées, le MOF 801 présente une capacité d'adsorption légèrement supérieure à celle du MIP-202, ce qui est cohérent avec les volumes de pores théoriques similaires (0,32 cm³/g pour le MOF -801 et 0,27 cm³/g pour le MIP-202). Ceci est également cohérent avec la différence observée en termes de surfaces spécifiques de ces deux matériaux. D'une manière générale, les quantités adsorbées obtenues sont cohérentes avec la littérature [220].

Afin d'écartier l'influence de l'étendue surface spécifique sur les propriétés d'adsorption des matériaux, l'interaction impliquée peut être mieux appréciée en traçant la quantité adsorbée par mètre carré (Figure 89).

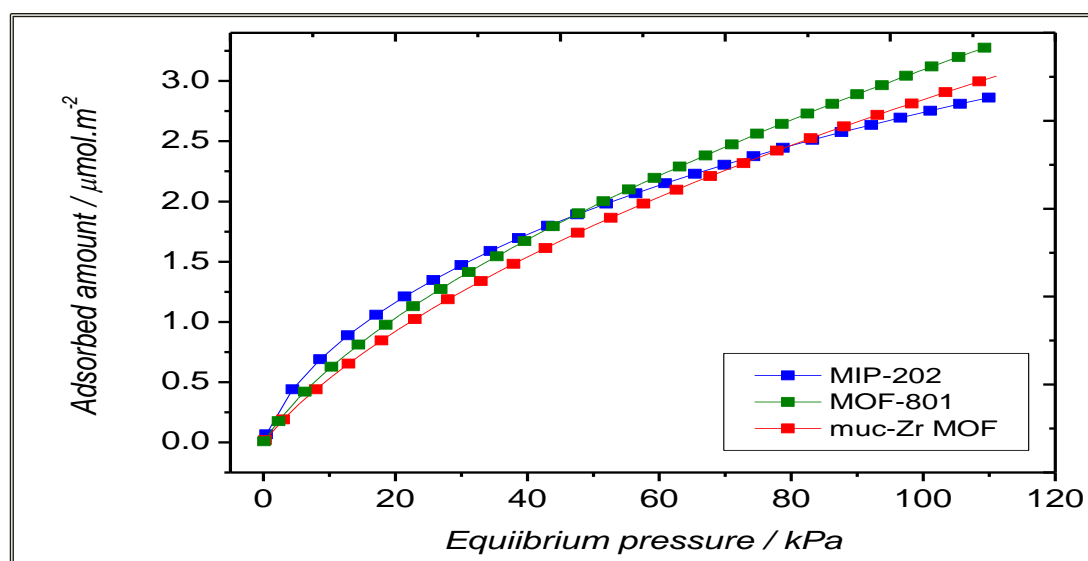


Figure 89 : Isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone à 298 K par les MOF préparés. (rouge) Muc-Zr MOF, (vert) MOF-801, (bleu) MIP-202, Données expérimentales rapportées par mètre carré.

• Résultats obtenus par modélisation

Nos résultats sont également cohérents avec les isothermes d'adsorption théoriques, ces derniers sont présentés sur les figures 90-91.

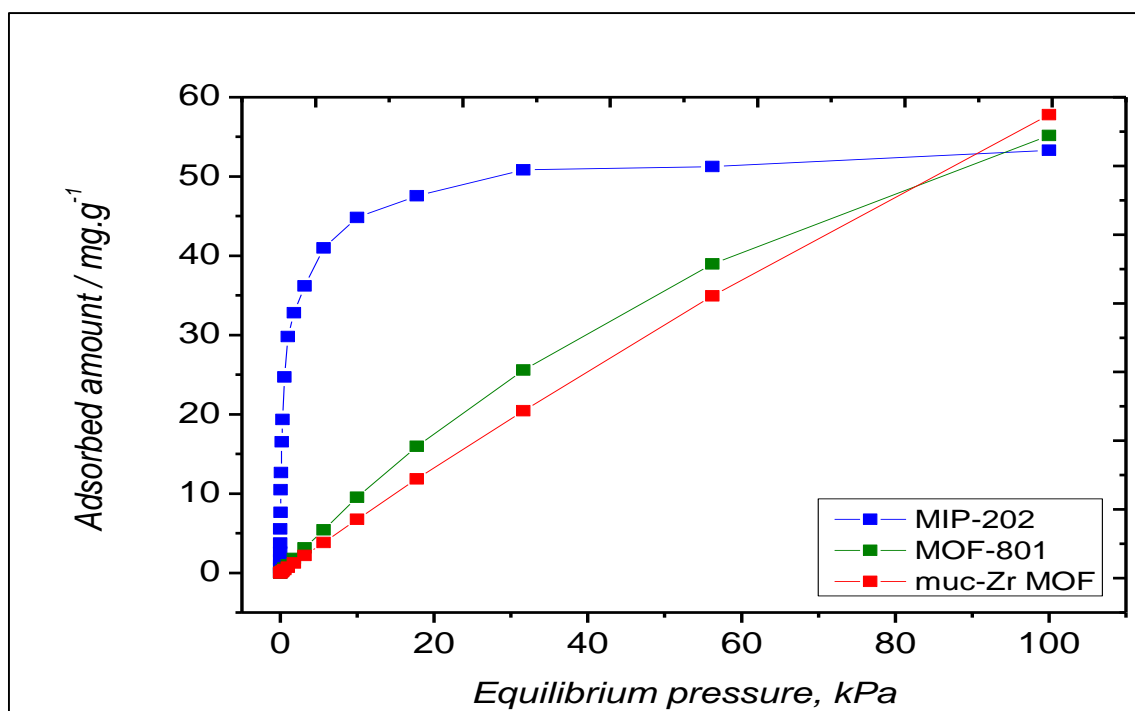


Figure 90 : Isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone à 298 K par les MOF préparés. (rouge) Muc-Zr MOF, (vert) MOF-801, (bleu) MIP-202, données simulées.

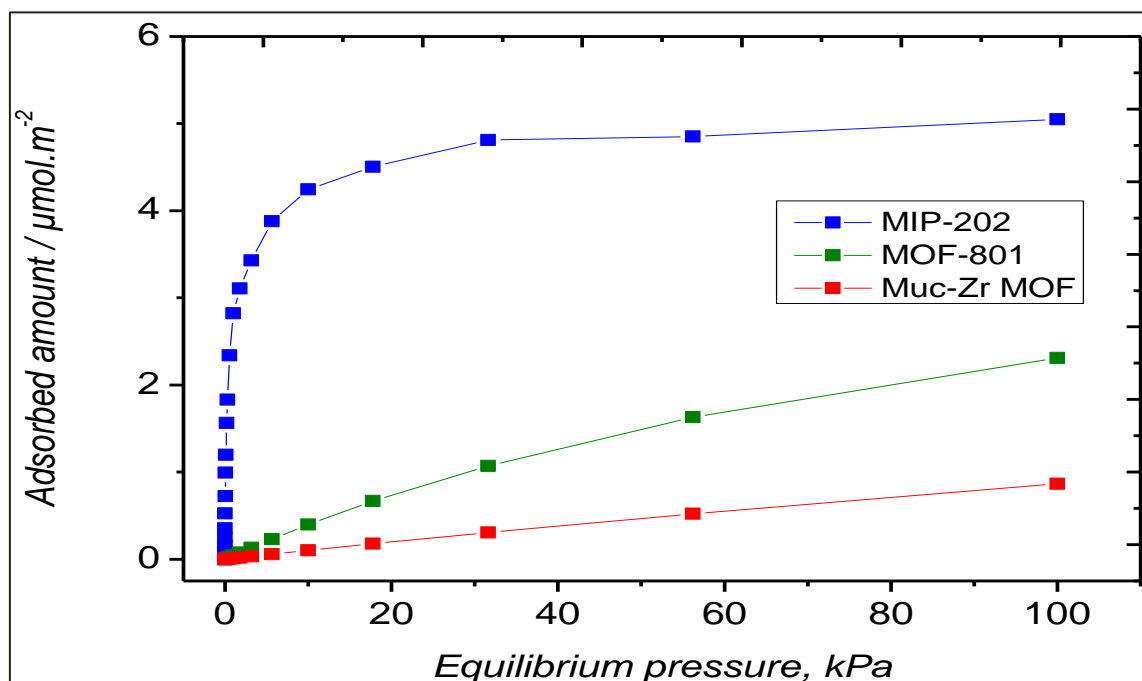


Figure 91 : Isothermes d'adsorption de dioxyde de carbone à 298 K par les MOF préparés. (rouge) Muc-Zr MOF, (vert) MOF-801, (bleu) MIP-202, Données simulées rapportées par mètre carré

On remarque que d'après la Figure 91, que l'isotherme obtenue avec le MIP-202, présente une affinité plus élevée, et l'inflexion correspondant au changement de processus d'adsorption est plus prononcée que dans le cas des autres matériaux. Ceci est vraiment bien mis en évidence ici comparé avec l'isotherme expérimentale.

Chapitre III : Résultats et discussions

Les différences observées entre les quantités adsorbées à 100 kPa peuvent être liées à la forte affinité du MIP-202 contrairement aux autres MOF (comme illustré ci-dessous par l'enthalpie théorique d'adsorption à faible couverture), l'effet du confinement (MOF-801 a des pores plus petits que MOF Zr-MUc) et probablement la densité/accessibilité des sites plus énergétiques (fortement dépendante de la taille des ligands). Cette représentation met donc en évidence les interprétations suggérées ci-dessus.

a. Etude de la chaleur iso stérique d'adsorption

- **Résultats expérimentaux**

En termes d'interactions, nous avons également dérivé la chaleur isostérique d'adsorption pour les différents systèmes comme le montre la figure 92. Expérimentalement, les chaleurs isostériques d'adsorption ont été dérivées en mesurant les isothermes d'adsorption à deux températures différentes (à savoir 298 K et 273K) pour les trois matériaux. A basse pression, malgré la difficulté d'interpoler les quantités adsorbées expérimentales, les enthalpies d'adsorption calculées se sont révélées très proches comme indiqué dans le tableau 2 (entre -32 kJ.mol^{-1} et -34 kJ.mol^{-1} dans le cas de MIP-202). Cependant, les profils enthalpiques sont très différents. Dans le cas du MIP-202, la diminution de la chaleur d'adsorption est très modérée par rapport aux autres matériaux.

Ce comportement pourrait être attribué à l'interaction entre le CO_2 et les fonctions aminés ou les anions extra-cadres, qui constitueraient un processus d'adsorption important, jusqu'à $\theta = \sim 0,4$ où les courbes isostériques deviennent parallèles. En regardant l'isotherme d'adsorption, la valeur de $\theta = \sim 0,4$ correspond à l'inflexion mentionnée ci-dessus, ce qui est la preuve que le CO_2 s'adsorbe selon deux processus d'adsorption différents.

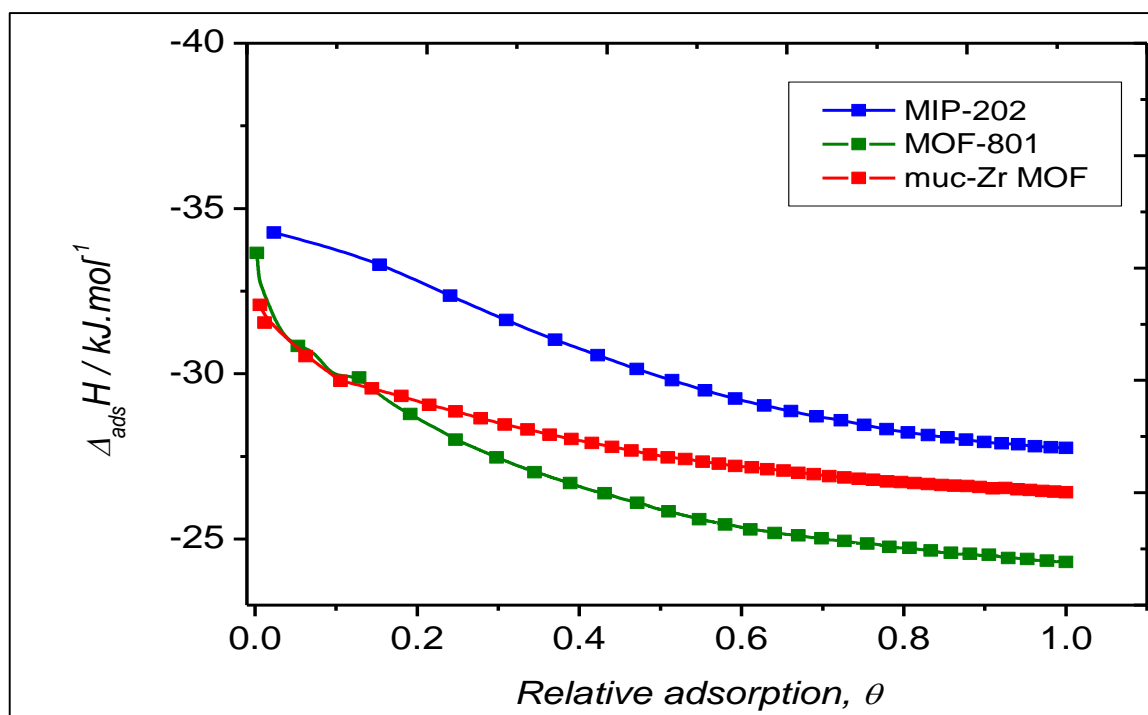


Figure 92: Chaleur isostérique d'adsorption du CO₂ par les trois MOF obtenus à des températures de 273 K et 298 K.

Cette différence confirme le rôle des groupements aminés pour l'adsorption du CO₂ comme cela a été déjà démontré dans la littérature [221]. Dans le cas du MOF Zr-Muc et MOF-801, si l'enthalpie d'adsorption est proche de celle de MIP-202 à faible couverture, elle diminue très drastiquement, ce qui peut être interprété par l'existence de très peu de sites de plus haute énergie, qui sont saturés à très faible couverture. Ces sites sont probablement les sites chimiquement insaturés portés par les centres de Zr, une caractéristique commune aux matériaux explorés dans ce travail. Une fois ces sites saturés, l'adsorption a lieu dans les cavités des matériaux, alors que dans le cas du MIP-202, l'adsorption peut avoir lieu sur la fonction aminée, justifiant ainsi la lente décroissance de l'enthalpie d'adsorption avec recouvrement.

• Résultats obtenus par modélisation

Les enthalpies théoriques d'adsorption obtenues à partir des simulations de Monte Carlo sont reportées dans le tableau 13. Elles sont plus faibles, situées entre -19 et -23 kJ.mol⁻¹ pour le MOF Zr-Muc et le MOF-801. Les calculs Monte Carlo classiques ne prennent pas en compte la création et la suppression de liaisons chimiques et ne parviennent donc pas à reproduire la chimisorption, ce qui explique les différences observées entre les résultats expérimentaux et théoriques. Cependant, les données expérimentales et modélisées sont très proches à saturation où seule la physisorption est observée. Fait intéressant, proche de la saturation, l'enthalpie d'adsorption reste plus élevée dans le cas du MIP-202, ce qui est probablement la conséquence

Chapitre III : Résultats et discussions

d'effets de confinement plus importants en raison de la plus petite taille des cavités [222, 223] parce que le MOF Zr-Muc a des cavités plus grandes, cet effet de confinement est moindre ainsi que l'enthalpie d'adsorption du CO₂. La valeur la plus faible est trouvée pour le MOF-801, ce qui est cohérent avec l'existence de mésopores dans ce matériau. De plus, on peut noter que, quel que soit le système, l'enthalpie d'adsorption n'est pas très supérieure à l'enthalpie de liquéfaction du CO₂, ce qui confirme une interaction adsorbat/adsorbant modérée. Elle reste cependant au-dessus de l'enthalpie de liquéfaction, voire proche de la saturation, ce qui est une conséquence des effets de confinement.

Tableau 13: Enthalpies d'adsorption du CO₂ par les trois MOF.

	Experimental data		Simulated data
	$\Delta_{\text{ads}}H / -\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ Low coverage	$\Delta_{\text{ads}}H / -\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $p = 10^5 \text{ Pa}$	$\Delta_{\text{ads}}H / -\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ Low coverage
Muc-Zr MOF	32	26	19
MOF-801	33	24	23
MIP-202	34	28	50
Enthalpy of condensation of CO ₂ at 288 K			16.7

De ces résultats, on peut conclure que l'adsorption du CO₂ est sensible à deux effets différents (i) la présence de groupements aminés, qui favorise le MIP-202 au détriment des autres MOFs et (ii) la taille des cavités dans lesquelles le CO₂ est confiné. Les ligands muconiques et fumariques n'ont pas d'interaction spécifique pour le CO₂, cependant, le ligand muconique est plus long, induisant des cavités plus grandes et donc un effet de confinement plus faible. En d'autres termes, il y a plus de place pour le dioxyde de carbone dans ces cavités, mais une interaction plus faible est impliquée. De plus, dans MIP-202, la présence d'anions extra-cadre (Cl⁻) illustrés dans la littérature doit également être considérée comme des sites d'adsorption importants si disponibles. [148] De telles conclusions peuvent être étayées par les instantanés obtenus à partir des simulations de Monte Carlo et correspondant aux positions les plus probables des molécules invitées dans les pores (voir Figure 93). On peut clairement observer sur les clichés que les molécules de CO₂ interagissent fortement avec le MIP-202 (principalement avec les groupes NH₂ et Cl⁻), alors qu'elles interagissent plus faiblement avec le MOF-801 et le Muc-Zr (principalement avec les groupes carboxylate et les groupes muconiques/fumariques).

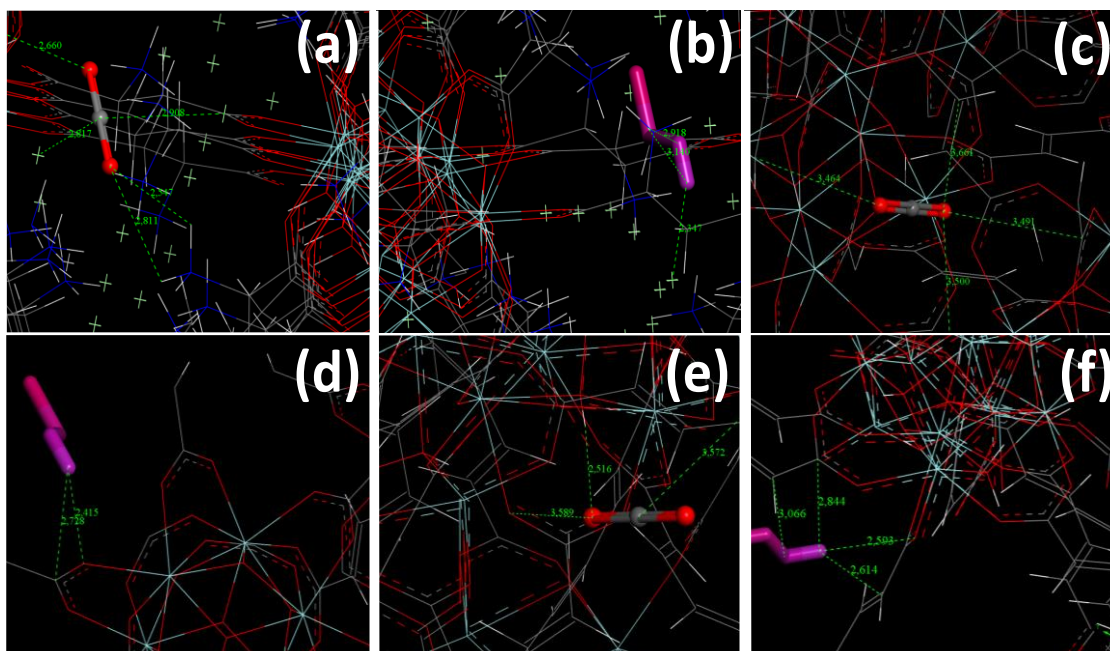


Figure 93: Instantanés obtenus à partir de simulations Monte Carlo et correspondant aux sites d'adsorption les plus probables pour le CO₂ et l'EtOH respectivement dans MIP-202 (a et b), MOF-80 (c et d) et Muc Zr (e et f). Les couleurs des différents atomes sont C (gris), O (rouge), H (blanc), Cl (vert), Zr (cyan), N (bleu).

4.2 L'adsorption de l'éthanol

• Résultats expérimentaux et simulés

Concernant les COVs, qui ont des températures d'ébullition plus élevées et donc une interaction plus forte par rapport au CO₂, nous avons décidé de nous concentrer sur un modèle assez simple, à savoir l'éthanol. Cette molécule est capable d'interagir par interaction de van der Waals, mais aussi par liaison hydrogène. Les isothermes d'adsorption obtenus à 303 K sont reportés sur les figures 94.

La comparaison entre les isothermes expérimentales et théoriques montre une relative bonne concordance de la quantité adsorbée dans les trois solides. Les saturations théoriques obtenues à partir des calculs de Monte Carlo sont en bon accord avec les valeurs de volumes poreux théoriques obtenues sur les structures optimisées.

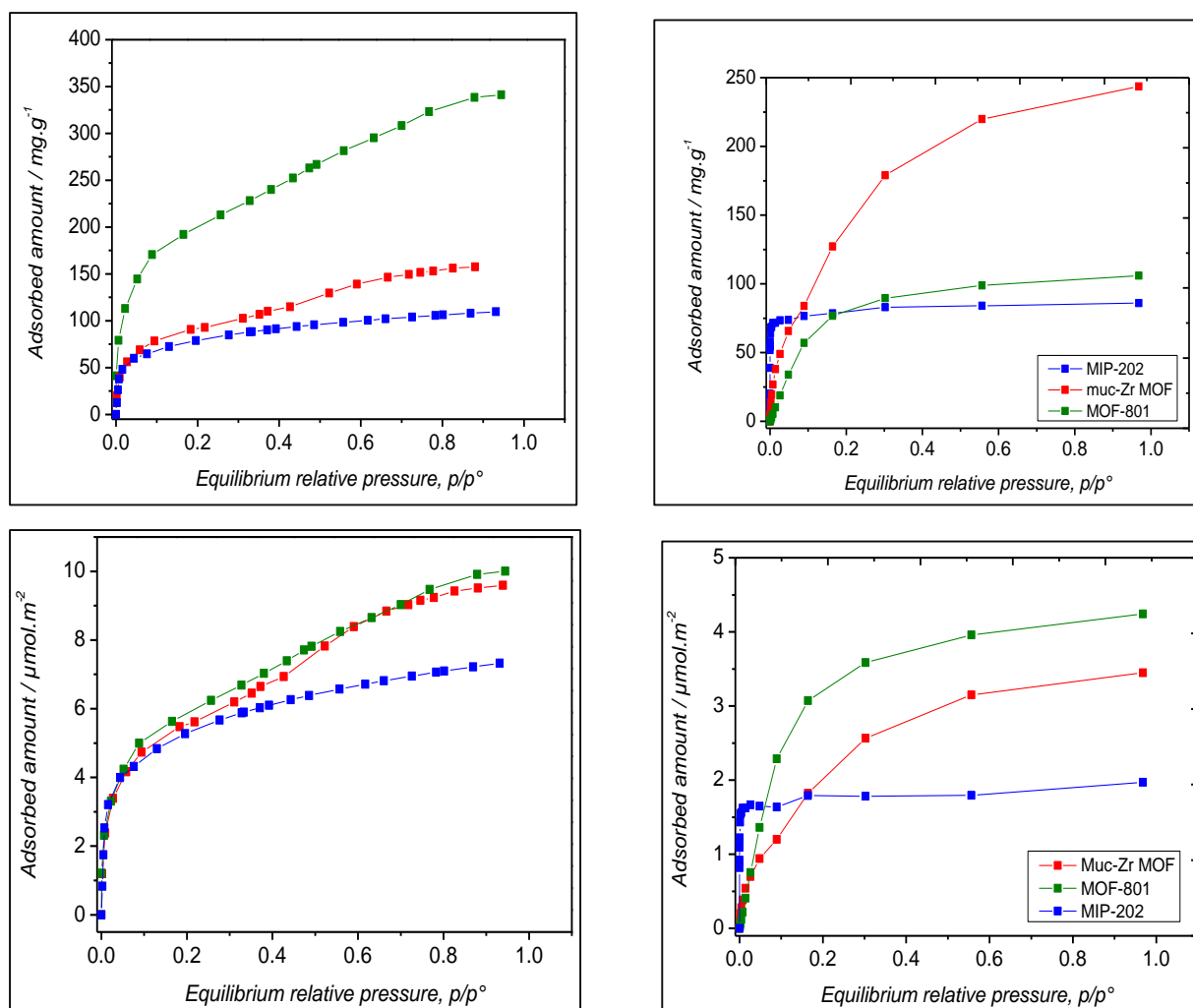


Figure 94: Isothermes d'adsorption d'éthanol à 303 K par les MOFs préparés. (Rouge) Muc-Zr MOF, (vert) MOF-801, (bleu) MIP-202. (Gauche) Données expérimentales (Droite) données simulées.

Comme le MIP-202 et MOF-801 ont des volumes de pores et des tailles de pores similaires, les valeurs de saturation pour l'éthanol sont également proches. La comparaison de l'affinité des solides pour l'éthanol peut être discutée en utilisant l'enthalpie d'adsorption et la pente des isothermes. Il s'ensuit que l'affinité augmente en fonction de la séquence : MIP-202 > Muc-Zr > MOF-801. Comme le confirment les clichés (figure 93), la présence de Cl^- semble fortement renforcer l'interaction entre l'éthanol et le MIP-202, tandis que les groupes NH_2 apparaissent comme un groupe interagissant secondaire dans ce cas. Concernant Zr-Muc, la présence de groupements carboxylate semble importante dans l'interaction avec l'éthanol.

a. Etude de la chaleur isostérique d'adsorption

Les profils enthalpiques obtenus par microcalorimétrie in situ sont présentés sur la figure 95, et les enthalpies d'adsorption correspondantes dans le tableau 14.

Chapitre III : Résultats et discussions

Les tendances générales observées dans le cas de l'adsorption du CO₂ peuvent être observées pour l'éthanol. L'enthalpie d'adsorption obtenue dans le cas du MIP-202 est plus élevée à faible couverture ce qui souligne l'importance des fonctions aminés pour l'adsorption des espèces polarisables ou acides [224].

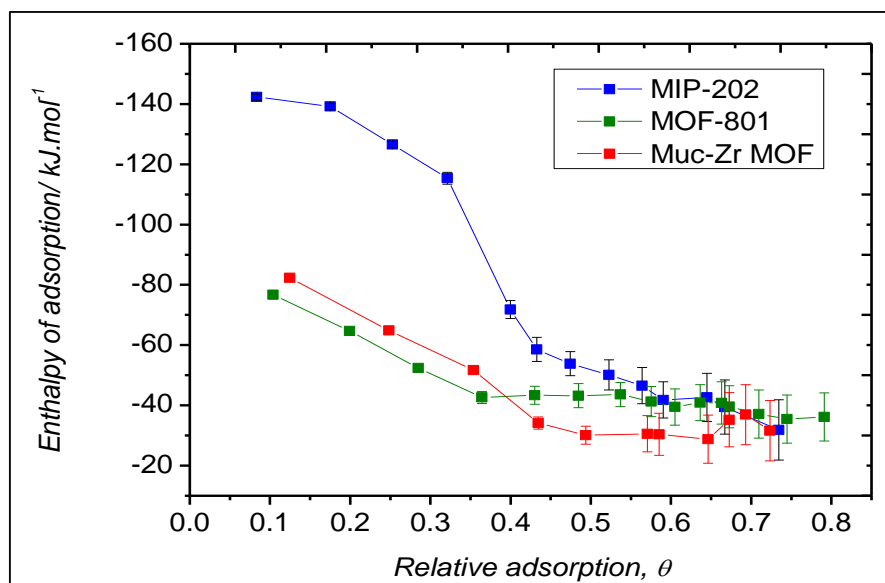


Figure 95: Profils enthalpiques obtenus par microcalorimétrie lors de l'adsorption d'éthanol par les trois MOF à 303 K.

Tableau 14: Enthalpies d'adsorption de l'éthanol par les trois MOFs.

	Experimental data		Simulated data
	$\Delta_{ads}H / -kJ.mol^{-1}$ Extrapolation at low coverage	$\Delta_{ads}H / -kJ.mol^{-1}$ $p = 10^5 Pa$	$\Delta_{ads}H / -kJ.mol^{-1}$ Low coverage
Muc-Zr MOF	~100	~35	54
MOF-801	~90	~40	39
MIP-202	~145	~40	90
Enthalpy of condensation of ethanol at 298 K			42.3

On peut noter que, compte tenu des barres d'erreur, les enthalpies sont proches à saturation, c'est-à-dire très proches de l'enthalpie de liquéfaction de l'éthanol (-42,3 kJ.mol⁻¹). Cependant, les formes des profils enthalpiques sont très différentes car elles diminuent progressivement de très faible couverture jusqu'à saturation pour MOF-801 et MOF Zr-muc alors que dans le cas du MIP-202, il y a une diminution brutale de $\approx 0,35$. Cette valeur est similaire à celle observée dans le cas de l'adsorption du CO₂ ce qui suggère que les espèces éthanol et dioxyde de carbone subissent le même processus d'adsorption sur MIP-202. Il faut se rappeler que le MOF-801 possède des mésopores induisant des cavités encore plus grandes, expliquant ainsi la valeur la plus faible trouvée pour ce matériau.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Cette thèse a pour objectif de prouver l'énorme potentielle des MOFs, en adsorption et en photocatalyse, pour la décontamination des eaux polluées ainsi que pour l'adsorption du CO₂ et des COVS. Afin de réaliser notre étude une série de MOFs à base de zirconium a été choisi et présente une très grande stabilité thermique et chimique.

- ✚ Dans un premier temps, nous avons étudié la photodégradation du méthyle violet 2B (MV2B) à l'aide de MOF Zr-fum sous irradiation de lumière UV, nous avons obtenus des résultats satisfaisants, de sorte que la capacité d'adsorption maximale de Zr-fum MOF était de 90 % de MV2B dans des conditions d'opérateur de pH = 7, [MV2B] = 10 mg/L et [Zr fum] = 0,125 g/L. Les résultats photocatalytique indiquent que le MOF non modifié présente une photodégradation efficace du MV2B entraînée par la lumière UV et pourrait être un photocatalyseur hétérogène prometteur pour la dégradation des colorants organiques.
- ✚ En deuxième lieu, nous avons étudiés l'adsorption du rouge télon par trois différents MOFs Zr à savoir : Le MOF-801, le Mip-202, et le MOF Zr -tmuc. Cette étude a permis d'aboutir aux résultats suivants :
 - La décoloration du rouge Téton atteint un rendement d'environ 90% en utilisant les trois différents MOFs comme adsorbant.
 - La modélisation des cinétiques d'adsorption nous a permis de conclure que le modèle cinétique du pseudo second ordre s'applique bien à l'étude en utilisant les trois MOFs Zr choisi.
 - La modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues montre que le modèle de Freundlich décrit le mieux l'adsorption du RT, pour le MOF-801, tandis que le modèle de Langmuir décrit l'adsorption du RT pour les deux MOFs purement microporeux à savoir : le Mip-202, et le MOF Zr-tmuc.
 - L'étude des paramètres thermodynamique a permis d'arriver à la conclusion suivante :

Les valeurs négatives des trois paramètres ΔH° , ΔG° et ΔS° du système MOFs Zr/RT Indiquent que la réaction d'adsorption est exothermique, et spontanée.

- ✚ En troisième lieu nous avons étudiés, la comparaison de trois structures organométalliques (MOF) à base de zirconium pour la capture de dioxyde de carbone et de vapeur d'éthanol dans des conditions ambiantes. En termes d'efficacité, deux

Conclusion générale

paramètres ont été évalués par des moyens expérimentaux et de modélisation, à savoir la nature des ligands et la taille des cavités. Nous avons démontré que parmi les trois MOF à base de Zr, le MIP-202 a la plus forte affinité pour le CO₂ (-50 kJ.mol⁻¹ à faible couverture contre environ -20 kJ.mol⁻¹ pour MOF-801 et Muc Zr MOF) ce qui pourrait être liée à la présence de fonctions aminés portées par ses ligands d'acide aspartique ainsi qu'à la présence d'anions de charpente supplémentaires. D'autre part, quelle que soit la taille des ligands, ces trois matériaux étaient capables d'adsorber des quantités similaires de dioxyde de carbone à 1 atm (entre 2 et 2,5 μmol.m⁻² à 298 K). Ces résultats expérimentaux étaient cohérents avec les études de modélisation, malgré des effets de chimisorption qui n'ont pas pu être pris en compte par les simulations de Monte Carlo classiques. L'adsorption d'éthanol a confirmé ces résultats, des enthalpies plus élevées étant trouvées à faible couverture pour les trois matériaux en raison d'interactions de van der Waals plus fortes. Deux processus de sorption distincts ont été proposés dans le cas du MIP-202, pour expliquer la forme des profils enthalpiques.

Références:

1. Dahri, M.K., Kooh, M.R.R. and Lim L.B, *Adsorption of toxic methyl violet 2B dye from aqueous solution using Artocarpus heterophyllus (Jackfruit) seed as an adsorbent*. Am Chem Sci J, 2016. **15**(2): p. 1-12.
2. Gakidou, E., et al., *Global, regional, and national comparative risk assessment of 84 behavioural, environmental and occupational, and metabolic risks or clusters of risks, 1990–2016: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2016*. The Lancet, 2017. **390**(10100): p. 1345-1422.
3. Rumchev, K., et al., *Association of domestic exposure to volatile organic compounds with asthma in young children*. Thorax, 2004. **59**(9): p. 746-751.
4. Guo, H., et al., *Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments*. Environmental Research, 2004. **94**(1): p. 57-66.
5. Dedecker, K., et al., *Metal-organic frameworks for the capture of volatile organic compounds and toxic chemicals*, in *Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Environmental Applications*. 2019, Elsevier. p. 141-178.
6. Monastersky, R., *Global carbon dioxide levels near worrisome milestone*. Nature News, 2013. **497**(7447): p. 13.
7. Demain, J.G., *Climate change and the impact on respiratory and allergic disease: 2018*. Current allergy and asthma reports, 2018. **18**(4): p. 1-5.
8. Fitzgerald, J.B., J.B. Schor, and A.K. Jorgenson, *Working hours and carbon dioxide emissions in the United States, 2007–2013*. Social Forces, 2018. **96**(4): p. 1851-1874.
9. Mukherjee, S., A. Kumar, and M.J. Zaworotko, *Metal-organic framework based carbon capture and purification technologies for clean environment*, in *Metal-organic frameworks (MOFs) for environmental applications*. 2019, Elsevier. p. 5-61.
10. Pi, Y., et al., *Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs)*. Chemical Engineering Journal, 2018. **337**: p. 351-371.
11. Liang, H., et al., *Diatomite coated with Fe₂O₃ as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015. **49**: p. 105-112.
12. Hamon, L., et al., *Comparative study of hydrogen sulfide adsorption in the MIL-53 (Al, Cr, Fe), MIL-47 (V), MIL-100 (Cr), and MIL-101 (Cr) metal– organic frameworks at*

- room temperature. *Journal of the American Chemical Society*, 2009. **131**(25): p. 8775-8777.
13. Hu, P., et al., *Preparation of highly-hydrophobic novel N-coordinated UiO-66 (Zr) with dopamine via fast mechano-chemical method for (CHO-/Cl-)-VOCs competitive adsorption in humid environment*. *Chemical Engineering Journal*, 2018. **332**: p. 608-618.
 14. Zhu, B.-J., et al., *Iron and 1, 3, 5-benzenetricarboxylic metal-organic coordination polymers prepared by solvothermal method and their application in efficient As (V) removal from aqueous solutions*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**(15): p. 8601-8607.
 15. Jabbari, V., et al., *Green synthesis of magnetic MOF@ GO and MOF@ CNT hybrid nanocomposites with high adsorption capacity towards organic pollutants*. *Chemical Engineering Journal*, 2016. **304**: p. 774-783.
 16. Lee, J., et al., *Metal-organic framework materials as catalysts*. *Chemical Society Reviews*, 2009. **38**(5): p. 1450-1459.
 17. Zhou, J.-J., et al., *In situ growth of CdS nanoparticles on UiO-66 metal-organic framework octahedrons for enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation*. *Applied Surface Science*, 2015. **346**: p. 278-283.
 18. Huang, W., et al., *Metal organic framework g-C₃N₄/MIL-53 (Fe) heterojunctions with enhanced photocatalytic activity for Cr (VI) reduction under visible light*. *Applied Surface Science*, 2017. **425**: p. 107-116.
 19. Ghanbari, T., F. Abnisa, and W.M.A.W. Daud, *A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption*. *Science of The Total Environment*, 2020. **707**: p. 135090.
 20. Li, X., et al., *Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review*. *Separation and Purification Technology*, 2020. **235**: p. 116213.
 21. Li, J.-R., et al., *Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2011. **255**(15-16): p. 1791-1823.
 22. He, Y., et al., *Metal-organic framework-derived nanomaterials in environment related fields: Fundamentals, properties and applications*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021. **429**: p. 213618.

23. Sun, X., et al., *Novel Hierarchical Fe (III)-Doped Cu-MOFs With Enhanced Adsorption of Benzene Vapor*. *Frontiers in chemistry*, 2019. **7**: p. 652.
24. Haghghi, E. and S. Zeinali, *Nanoporous MIL-101 (Cr) as a sensing layer coated on a quartz crystal microbalance (QCM) nanosensor to detect volatile organic compounds (VOCs)*. *RSC advances*, 2019. **9**(42): p. 24460-24470.
25. Shafiei, M., et al., *Synthesis and adsorption performance of a modified micro-mesoporous MIL-101 (Cr) for VOCs removal at ambient conditions*. *Chemical Engineering Journal*, 2018. **341**: p. 164-174.
26. Anbia, M. and V. Hoseini, *Development of MWCNT@ MIL-101 hybrid composite with enhanced adsorption capacity for carbon dioxide*. *Chemical Engineering Journal*, 2012. **191**: p. 326-330.
27. He, H., et al., *A bifunctional metal–organic framework featuring the combination of open metal sites and Lewis basic sites for selective gas adsorption and heterogeneous cascade catalysis*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016. **4**(39): p. 15240-15246.
28. Makhoukhi, B., M. Djab, and M.A. Didi, *Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions*. *Journal of environmental chemical engineering*, 2015. **3**(2): p. 1384-1392.
29. Emam, H.E., R.M. Abdelhameed, and H.B. Ahmed, *Adsorptive performance of MOFs and MOF containing composites for clean energy and safe environment*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020: p. 104-386.
30. Furukawa, H., et al., *Water adsorption in porous metal–organic frameworks and related materials*. *Journal of the American Chemical Society*, 2014. **136**(11): p. 4369-4381.
31. Yaghi, O.M., et al., *Open-framework solids with diamond-like structures prepared from clusters and metal-organic building blocks*. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 1994. **371**.
32. Li, H., et al., *Establishing microporosity in open metal– organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn (BDC)(BDC= 1, 4-benzenedicarboxylate)*. *Journal of the American Chemical Society*, 1998. **120**(33): p. 8571-8572.
33. Li, H., et al., *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*. *nature*, 1999. **402**(6759): p. 276-279.
34. Ghazvini, M.F., et al., *Investigation of the MOF adsorbents and the gas adsorptive separation mechanisms*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021. **9**(1): p. 104790.

35. Gangu, K.K., et al., *A review on contemporary metal–organic framework materials*. *Inorganica Chimica Acta*, 2016. **446**: p. 61-74.
36. Butova, V.V.e., et al., *Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization*. *Russian Chemical Reviews*, 2016. **85**(3): p. 280.
37. Yap, M.H., K.L. Fow, and G.Z. Chen, *Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures*. *Green Energy & Environment*, 2017. **2**(3): p. 218-245.
38. Rasheed, T., et al., *Metal-organic framework-based engineered materials—fundamentals and applications*. *Molecules*, 2020. **25**(7): p. 1598.
39. Dey, C., et al., *Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function*. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 2014. **70**(1): p. 3-10.
40. Seetharaj, R., et al., *Dependence of solvents, pH, molar ratio and temperature in tuning metal organic framework architecture*. *Arabian journal of chemistry*, 2019. **12**(3): p. 295-315.
41. Friščić, T., et al., *Real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions*. *Nature chemistry*, 2013. **5**(1): p. 66-73.
42. Al-Janabi, N., *Engineering novel porous materials for carbon capture and storage*. 2017: The University of Manchester (United Kingdom).
43. Lee, Y.-R., J. Kim, and W.-S. Ahn, *Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review*. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2013. **30**(9): p. 1667-1680.
44. Nunes, D., et al., *Room temperature synthesis of Cu₂O nanospheres: optical properties and thermal behavior*. *Microscopy and Microanalysis*, 2015. **21**(1): p. 108-119.
45. Mondloch, J.E., et al., *Activation of metal–organic framework materials*. *Cryst Eng Comm*, 2013. **15**(45): p. 9258-9264.
46. Pichon, A. and S.L. James, *An array-based study of reactivity under solvent-free mechanochemical conditions—insights and trends*. *CrystEngComm*, 2008. **10**(12): p. 1839-1847.
47. Russo, V., et al., *Applications of Metal Organic Frameworks in Wastewater Treatment: A Review on Adsorption and Photodegradation*. *Frontiers in Chemical Engineering*, 2020: p. 15.
48. Pi, Y., et al., *Formation of willow leaf-like structures composed of NH₂-MIL68 (In) on a multifunctional multiwalled carbon nanotube backbone for enhanced photocatalytic reduction of Cr (VI)*. *Nano Research*, 2017. **10**(10): p. 3543-3556.

49. Li, J.-R., et al., *Porous materials with pre-designed single-molecule traps for CO₂ selective adsorption*. Nature communications, 2013. **4**(1): p. 1-8.
50. Li, J.-R., J. Sculley, and H.-C. Zhou, *Metal–organic frameworks for separations*. Chemical reviews, 2012. **112**(2): p. 869-932.
51. Adhikari, A.K. and K.-S. Lin, *Improving CO₂ adsorption capacities and CO₂/N₂ separation efficiencies of MOF-74 (Ni, Co) by doping palladium-containing activated carbon*. Chemical Engineering Journal, 2016. **284**: p. 1348-1360.
52. Rosi, N.L., et al., *Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks*. Science, 2003. **300**(5622): p. 1127-1129.
53. Collins, D.J. and H.-C. Zhou, *Hydrogen storage in metal–organic frameworks*. Journal of materials chemistry, 2007. **17**(30): p. 3154-3160.
54. Alezi, D., et al., *MOF crystal chemistry paving the way to gas storage needs: aluminum-based soc-MOF for CH₄, O₂, and CO₂ storage*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**(41): p. 13308-13318.
55. Ma, S. and H.-C. Zhou, *Gas storage in porous metal–organic frameworks for clean energy applications*. Chemical Communications, 2010. **46**(1): p. 44-53.
56. Kalra, A. and A. Gupta, *Recent advances in decolourization of dyes using iron nanoparticles: A mini review*. Materials Today: Proceedings, 2021. **36**: p. 689-696.
57. Garole, V., et al., *Detoxification of toxic dyes using biosynthesized iron nanoparticles by photo-Fenton processes*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2018. **15**(8): p. 1649-1656.
58. Dutta, S., et al., *Rapid reductive degradation of azo and anthraquinone dyes by nanoscale zero-valent iron*. Environmental Technology & Innovation, 2016. **5**: p. 176-187.
59. Eslami, H., et al., *Decolorization and biodegradation of reactive Red 198 Azo dye by a new Enterococcus faecalis–Klebsiella variicola bacterial consortium isolated from textile wastewater sludge*. World Journal of Microbiology and Biotechnology, 2019. **35**(3): p. 38.
60. Jasińska, A., et al., *Lignocellulose resources for the Myrothecium roridum laccase production and their integrated application for dyes removal*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2019. **16**(8): p. 4811-4822.
61. Joshi, S., et al., *Applications of Fe₃O₄@ AC nanoparticles for dye removal from simulated wastewater*. Chemosphere, 2019. **236**: p. 124280.

62. Sahoo, J.K., et al., *Amine functionalized magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, antibacterial activity and rapid removal of Congo red dye*. Journal of Molecular Liquids, 2019. **282**: p. 428-440.
63. Bhosale, S.S., et al., *Photocatalytic decolorization of methyl violet dye using Rhamnolipid biosurfactant modified iron oxide nanoparticles for wastewater treatment*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019. **30**(5): p. 4590-4598.
64. Naidja, L., *Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption*. 2010.
65. Yamil, L.d.O., et al., *Powdered biosorbent from pecan pericarp (Carya illinoensis) as an efficient material to uptake methyl violet 2B from effluents in batch and column operations*. Advanced Powder Technology, 2020. **31**(7): p. 2843-2852.
66. Mohod, A.V., et al., *Process intensified removal of methyl violet 2B using modified cavity-bubbles oxidation reactor*. Journal of environmental chemical engineering, 2018. **6**(1): p. 574-582.
67. Santos, J.G., T. Miranda, and G.M. Soares, *Selective control of polyamide dyeing with acid dyes using hydroxypropyl- β -cyclodextrin*. Fibers and Polymers, 2014. **15**(4): p. 788-793.
68. Kumar, V., K. Singh, and M.P. Shah, *Advanced oxidation processes for complex wastewater treatment*, in *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants*. 2021, Elsevier. p. 1-31.
69. Ray, M., et al., *Advanced oxidation processes*, in *Advanced Physicochemical Treatment Processes*. 2006, Springer. p. 463-481.
70. Giwa, A., et al., *Recent advances in advanced oxidation processes for removal of contaminants from water: A comprehensive review*. Process Safety and Environmental Protection, 2021. **146**: p. 220-256.
71. Kaur, H., et al., *Metal-organic frameworks for photocatalytic degradation of pollutants*, in *Nano-Materials as Photocatalysts for Degradation of Environmental Pollutants*. 2020, Elsevier. p. 91-126.
72. Saidi, M., Tebsi, M., *Dégradation Photocatalytique Du Méthyl Violet 2b En Solution Aqueuse*. Master (2017), Université Abou Bekr Belkaid - Tlemcen

73. Sharma, V.K. and M. Feng, *Water depollution using metal-organic frameworks-catalyzed advanced oxidation processes: a review*. Journal of hazardous materials, 2019. **372**: p. 3-16.
74. Nasalevich, M., et al., *Metal-organic frameworks as heterogeneous photocatalysts: advantages and challenges*. Cryst Eng Comm, 2014. **16**(23): p. 4919-4926.
75. Wang, C.-C., et al., *Photocatalytic Cr (VI) reduction in metal-organic frameworks: a mini-review*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **193**: p. 198-216.
76. Wu, Z., et al., *Photocatalytic decontamination of wastewater containing organic dyes by metal-organic frameworks and their derivatives*. ChemCatChem, 2017. **9**(1): p. 41-64.
77. Dias, E.M. and C. Petit, *Towards the use of metal-organic frameworks for water reuse: a review of the recent advances in the field of organic pollutants removal and degradation and the next steps in the field*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(45): p. 22484-22506.
78. Byrne, C., G. Subramanian, and S.C. Pillai, *Recent advances in photocatalysis for environmental applications*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018. **6**(3): p. 3531-3555.
79. Alvaro, M., et al., *Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF)*. Chemistry—A European Journal, 2007. **13**(18): p. 5106-5112.
80. Wang, C.-C., et al., *Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(9): p. 2831-2867.
81. Das, M.C., et al., *A Zn 4 O-containing doubly interpenetrated porous metal-organic framework for photocatalytic decomposition of methyl orange*. Chemical communications, 2011. **47**(42): p. 11715-11717.
82. Mahata, P., G. Madras, and S. Natarajan, *Novel photocatalysts for the decomposition of organic dyes based on metal-organic framework compounds*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(28): p. 13759-13768.
83. Wen, L.-L., et al., *Structures, photoluminescence, and photocatalytic properties of six new metal-organic frameworks based on aromatic polycarboxylate acids and rigid imidazole-based synthons*. Crystal Growth and Design, 2009. **9**(8): p. 3581-3589.
84. Shen, L., R. Liang, and L. Wu, *Strategies for engineering metal-organic frameworks as efficient photocatalysts*. Chinese Journal of Catalysis, 2015. **36**(12): p. 2071-2088.

85. Khan, N.A., Z. Hasan, and S.H. Jung, *Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review*. Journal of hazardous materials, 2013. **244**: p. 444-456.
86. Abbasi, Z., et al., *Metal-organic frameworks (MOFs) and MOF-derived porous carbon materials for sustainable adsorptive wastewater treatment*, in *Sustainable Nanoscale Engineering*. 2020, Elsevier. p. 163-194.
87. Yagub, M.T., et al., *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review*. Advances in colloid and interface science, 2014. **209**: p. 172-184.
88. Terzyk, A.P., *Molecular properties and intermolecular forces—factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2004. **275**(1): p. 9-29.
89. Zhang, X., et al., *Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: effect of adsorbate size and pore size distribution*. Journal of hazardous materials, 2006. **137**(2): p. 1115-1122.
90. Al-Degs, Y.S., et al., *Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon*. Dyes and pigments, 2008. **77**(1): p. 16-23.
91. Dhaka, S., et al., *Metal-organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments*. Coordination Chemistry Reviews, 2019. **380**: p. 330-352.
92. Sindoro, M., et al., *Colloidal-sized metal-organic frameworks: synthesis and applications*. Accounts of chemical research, 2014. **47**(2): p. 459-469.
93. Cheng, M., et al., *Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis*. Coordination Chemistry Reviews, 2018. **368**: p. 80-92.
94. Guan, H.-Y., et al., *Recent progress in the syntheses of mesoporous metal-organic framework materials*. Coordination Chemistry Reviews, 2018. **369**: p. 76-90.
95. Li, S., et al., *Water purification: adsorption over metal-organic frameworks*. Chinese Journal of Chemistry, 2016. **34**(2): p. 175-185.
96. Wen, J., Y. Fang, and G. Zeng, *Progress and prospect of adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution using metal-organic frameworks: a review of studies from the last decade*. Chemosphere, 2018. **201**: p. 627-643.
97. Feng, M., et al., *Water-stable metal-organic frameworks for aqueous removal of heavy metals and radionuclides: A review*. Chemosphere, 2018. **209**: p. 783-800.

98. Li, J., et al., *Metal–organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions*. Chemical Society Reviews, 2018. **47**(7): p. 2322-2356.
99. Samokhvalov, A., *Adsorption on mesoporous metal–organic frameworks in solution: aromatic and heterocyclic compounds*. Chemistry–A European Journal, 2015. **21**(47): p. 16726-16742.
100. Ayati, A., et al., *Emerging adsorptive removal of azo dye by metal–organic frameworks*. Chemosphere, 2016. **160**: p. 30-44.
101. Hasan, Z. and S.H. Jung, *Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions*. Journal of hazardous materials, 2015. **283**: p. 329-339.
102. Xie, Z., et al., *Recent progress in metal–organic frameworks and their derived nanostructures for energy and environmental applications*. ChemSusChem, 2017. **10**(8): p. 1645-1663.
103. Easun, T.L., et al., *Structural and dynamic studies of substrate binding in porous metal–organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 2017. **46**(1): p. 239-274.
104. Zhang, P., et al., *Metal-organic frameworks for capture and degradation of organic pollutants*, in *Metal-Organic Frameworks (MOFs) for Environmental Applications*. 2019, Elsevier. p. 203-229.
105. Haque, E., et al., *Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **181**(1-3): p. 535-542.
106. Haque, E., et al., *Dichotomous adsorption behaviour of dyes on an amino-functionalised metal–organic framework, amino-MIL-101 (Al)*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. **2**(1): p. 193-203.
107. Jia, Y., et al., *Investigation of the adsorption behaviour of different types of dyes on MIL-100 (Fe) and their removal from natural water*. Analytical Methods, 2015. **7**(4): p. 1463-1470.
108. Zhang, X., et al., *Fabrication of porous metal–organic frameworks via a mixed-ligand strategy for highly selective and efficient dye adsorption in aqueous solution*. CrystEngComm, 2015. **17**(31): p. 6037-6043.
109. Geng, C., et al., *Emission factors, ozone and secondary organic aerosol formation potential of volatile organic compounds emitted from industrial biomass boilers*. Journal of Environmental Sciences, 2019. **83**: p. 64-72.

110. Ling, Y., et al., *Long-term aerosol size distributions and the potential role of volatile organic compounds (VOCs) in new particle formation events in Shanghai*. Atmospheric Environment, 2019. **202**: p. 345-356.
111. Yang, W., et al., *Investigating secondary organic aerosol formation pathways in China during 2014*. Atmospheric environment, 2019. **213**: p. 133-147.
112. Institute, H.E., *State of global air 2019*. Data source: Global Burden of Disease Study, 2019.
113. Zhu, L., D. Shen, and K.H. Luo, *A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods*. Journal of hazardous materials, 2020. **389**: p. 122102.
114. Jafari, S., et al., *Adsorptive removal of toluene and carbon tetrachloride from gas phase using Zeolitic Imidazolate Framework-8: effects of synthesis method, particle size, and pretreatment of the adsorbent*. Microporous and Mesoporous Materials, 2018. **268**: p. 58-68.
115. Vikrant, K., et al., *Adsorptive removal of an eight-component volatile organic compound mixture by Cu-, Co-, and Zr-metal-organic frameworks: Experimental and theoretical studies*. Chemical Engineering Journal, 2020. **397**: p. 125391.
116. Wang, Y., et al., *Preparation of surface-functionalized porous clay heterostructures via carbonization of soft-template and their adsorption performance for toluene*. Applied Surface Science, 2016. **363**: p. 113-121.
117. Lai, C., et al., *Metal-organic frameworks as burgeoning materials for the capture and sensing of indoor VOCs and radon gases*. Coordination Chemistry Reviews, 2021. **427**: p. 213565.
118. Deng, L., et al., *Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors*. Applied Clay Science, 2017. **143**: p. 184-191.
119. Tamon, H., et al., *Preparation of mesoporous carbon by freeze drying*. Carbon, 1999. **37**(12): p. 2049-2055.
120. Vellingiri, K., et al., *Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure*. Chemical Engineering Journal, 2017. **307**: p. 1116-1126.
121. Ma, X., et al., *Heteroatom-doped nanoporous carbon derived from MOF-5 for CO₂ capture*. Applied Surface Science, 2018. **435**: p. 494-502.

122. Cavka, J.H., et al., *A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability*. *Journal of the American Chemical Society*, 2008. **130**(42): p. 13850-13851.
123. Ramezanzadeh, M., et al., *Development of an active/barrier bi-functional anti-corrosion system based on the epoxy nanocomposite loaded with highly-coordinated functionalized zirconium-based nanoporous metal-organic framework (Zr-MOF)*. *Chemical Engineering Journal*, 2021. **408**: p. 127361.
124. Winarta, J., et al., *A decade of UiO-66 research: a historic review of dynamic structure, synthesis mechanisms, and characterization techniques of an archetypal metal–organic framework*. *Crystal Growth & Design*, 2019. **20**(2): p. 1347-1362.
125. Bai, Y., et al., *Zr-based metal–organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications*. *Chemical Society Reviews*, 2016. **45**(8): p. 2327-2367.
126. Ahmadijokani, F., et al., *Superior chemical stability of UiO-66 metal-organic frameworks (MOFs) for selective dye adsorption*. *Chemical Engineering Journal*, 2020. **399**: p. 125346.
127. Kandiah, M., et al., *Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs*. *Chemistry of Materials*, 2010. **22**(24): p. 6632-6640.
128. Li, J., et al., *Screening of zirconium-based metal–organic frameworks for efficient simultaneous removal of antimonite (Sb (III)) and antimonate (Sb (V)) from aqueous solution*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017. **5**(12): p. 11496-11503.
129. Sini, K., et al., *Metal–organic framework sorbents for the removal of perfluorinated compounds in an aqueous environment*. *New Journal of Chemistry*, 2018. **42**(22): p. 17889-17894.
130. Ahmed, I., et al., *Ionic liquid entrapped UiO-66: efficient adsorbent for Gd³⁺ capture from water*. *Chemical Engineering Journal*, 2019. **370**: p. 792-799.
131. Huang, L., et al., *Magnetic Zr-MOFs nanocomposites for rapid removal of heavy metal ions and dyes from water*. *Chemosphere*, 2018. **199**: p. 435-444.
132. Zhou, Y., et al., *Effective capture of cefradines in water with a highly stable Zr (IV)-based bimetal–organic Framework*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019. **58**(41): p. 19202-19210.
133. Ge, J., L. Liu, and Y. Shen, *Facile synthesis of amine-functionalized UiO-66 by microwave method and application for methylene blue adsorption*. *Journal of Porous Materials*, 2017. **24**(3): p. 647-655.

134. Zhang, X., et al., *Turn-on and ratiometric luminescent sensing of hydrogen sulfide based on metal–organic frameworks*. ACS applied materials & interfaces, 2016. **8**(47): p. 32259-32265.
135. Haque, E., J.W. Jun, and S.H. Jhung, *Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235)*. Journal of Hazardous materials, 2011. **185**(1): p. 507-511.
136. Zhao, J., et al., *Zr-MOFs loaded on polyurethane foam by polydopamine for enhanced dye adsorption*. Journal of Environmental Sciences, 2021. **101**: p. 177-188.
137. Gomes Silva, C., et al., *Water stable Zr–benzenedicarboxylate metal–organic frameworks as photocatalysts for hydrogen generation*. Chemistry–A European Journal, 2010. **16**(36): p. 11133-11138.
138. Sun, D., et al., *Studies on Photocatalytic CO₂ Reduction over NH₂-UiO-66 (Zr) and Its Derivatives: Towards a Better Understanding of Photocatalysis on Metal–Organic Frameworks*. Chemistry–A European Journal, 2013. **19**(42): p. 14279-14285.
139. Long, J., et al., *Amine-functionalized zirconium metal–organic framework as efficient visible-light photocatalyst for aerobic organic transformations*. Chemical Communications, 2012. **48**(95): p. 11656-11658.
140. Saidi, M., et al., *Sonochemical synthesis of Zr-fumaric based metal-organic framework (MOF) and its performance evaluation in methyl violet 2B decolorization by photocatalysis*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2020. **131**(2): p. 1009-1021.
141. Shi, X., et al., *Effective toluene adsorption over defective UiO-66-NH₂: An experimental and computational exploration*. Journal of Molecular Liquids, 2020. **316**: p. 113812.
142. Zhang, X., et al., *Enhanced hydrophobic UiO-66 (University of Oslo 66) metal-organic framework with high capacity and selectivity for toluene capture from high humid air*. Journal of colloid and interface science, 2019. **539**: p. 152-160.
143. Zhang, X., et al., *Enhanced adsorption performance of gaseous toluene on defective UiO-66 metal organic framework: equilibrium and kinetic studies*. Journal of hazardous materials, 2019. **365**: p. 597-605.
144. Zhang, X., et al., *Adsorption/desorption kinetics and breakthrough of gaseous toluene for modified microporous-mesoporous UiO-66 metal organic framework*. Journal of hazardous materials, 2019. **366**: p. 140-150.

145. David, J., et al., *Study of the reaction mechanisms involved in the formation of zirconium oxycarbide from Metal-Organic Frameworks (MOFs) precursors*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **680**: p. 571-585.
146. Wißmann, G., et al., *Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **152**: p. 64-70.
147. Lv, D., et al., *Ultrahigh CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ adsorption selectivities on a cost-effectively L-aspartic acid based metal-organic framework*. Chemical Engineering Journal, 2019. **375**: p. 122074.
148. Wang, S., et al., *A robust zirconium amino acid metal-organic framework for proton conduction*. Nature communications, 2018. **9**(1): p. 1-8.
149. Buragohain, A. and S. Biswas, *Improved Synthesis of a Zirconium (IV) Muconate Metal–Organic Framework: Characterization, Stability and Gas Sorption Properties*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2015. **2015**(14): p. 2463-2468.
150. Chen, W., et al., *Metal-organic framework MOF-801/PIM-1 mixed-matrix membranes for enhanced CO₂/N₂ separation performance*. Separation and Purification Technology, 2020. **250**: p. 117198.
151. Sun, J., et al., *MOF-801 incorporated PEBA mixed-matrix composite membranes for CO₂ capture*. Separation and Purification Technology, 2019. **217**: p. 229-239.
152. Iacomì, P., et al., *Role of structural defects in the adsorption and separation of C₃ hydrocarbons in Zr-fumarate-MOF (MOF-801)*. Chemistry of Materials, 2019. **31**(20): p. 8413-8423.
153. Amina, B., *Elimination sonochimique du Méthyl Violet 2B Couplage avec la photolyse et la photocatalyse*, thèse de doctorat département de chimie. 2020, UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM.
154. Ramsahye, N.A., et al., *Influence of the organic ligand functionalization on the breathing of the porous iron terephthalate metal organic framework type material upon hydrocarbon adsorption*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(38): p. 18683-18695.
155. Trens, P., et al., *Adsorption and separation of xylene isomers vapors onto the chromium terephthalate-based porous material MIL-101 (Cr): An experimental and computational study*. Microporous and mesoporous materials, 2014. **183**: p. 17-22.
156. Mattausch, H., R.K. Kremer, and A. Simon, *Pr₂CBr: Ein Ferromagnet mit Pr₂C-Schichten/Pr₂CBr: A Ferromagnet with Pr₂C Layers*. Zeitschrift für Naturforschung B, 2009. **64**(4): p. 371-374.

157. Kaur, H., et al., *Trifunctional metal–organic platform for environmental remediation: structural features with peripheral hydroxyl groups facilitate adsorption, degradation and reduction processes*. Dalton Transactions, 2019. **48**(3): p. 915-927.
158. Monnier, G.F., *A review of infrared spectroscopy in microarchaeology: Methods, applications, and recent trends*. Journal of Archaeological Science: Reports, 2018. **18**: p. 806-823.
159. Sing, K.S., *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure and applied chemistry, 1985. **57**(4): p. 603-619.
160. Barrett, E.P., L.G. Joyner, and P.P. Halenda, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*. Journal of the American Chemical society, 1951. **73**(1): p. 373-380.
161. Alp, E., S. Mini, and M. Ramanathan, *X-ray absorption spectroscopy: EXAFS and XANES-A versatile tool to study the atomic and electronic structure of materials*. 1990.
162. Thommes, M., *Physical adsorption characterization of nanoporous materials*. Chemie Ingenieur Technik, 2010. **82**(7): p. 1059-1073.
163. Farha, O.K., et al., *Metal–organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit?* Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(36): p. 15016-15021.
164. Howarth, A.J., et al., *Best practices for the synthesis, activation, and characterization of metal–organic frameworks*. Chemistry of Materials, 2017. **29**(1): p. 26-39.
165. Brunauer, S., P.H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*. Journal of the American chemical society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
166. Sharma, S., P. Kumar, and R. Chandra, *Applications of BIOVIA materials studio, LAMMPS, and GROMACS in various fields of science and engineering*. Molecular Dynamics Simulation of Nanocomposites Using BIOVIA Materials Studio, Lammmps and Gromacs, 2019: p. 329-341.
167. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*. Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.
168. Harris, J.G. and K.H. Yung, *Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model*. The Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(31): p. 12021-12024.
169. Chen, B., J.J. Potoff, and J.I. Siepmann, *Monte Carlo calculations for alcohols and their mixtures with alkanes. Transferable potentials for phase equilibria. 5. United-atom*

- description of primary, secondary, and tertiary alcohols.* The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(15): p. 3093-3104.
170. Boudjema, L., et al., *Adsorption of volatile organic compounds by ZIF-8, Cu-BTC and a Prussian blue analogue: A comparative study.* Inorganica Chimica Acta, 2020. **501**: p. 119316.
171. Mamontova, E., et al., *Enantioselective separation under humid conditions by chiral Hofmann clathrates: new opportunities for vintage materials.* Inorganic Chemistry Frontiers, 2019. **6**(11): p. 3245-3254.
172. Benzaria, S., et al., *Heat Release Kinetics upon Water Vapor Sorption Using Cation-Exchanged Zeolites and Prussian Blue Analogues as Adsorbents: Application to Short-Term Low-Temperature Thermochemical Storage of Energy.* Energies, 2021. **14**(12): p. 3505.
173. Farhan, A.M., et al., *Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the biosorption of heavy metals by Ceratonia siliqua bark.* American Journal of Chemistry, 2012. **2**(6): p. 335-342.
174. Malamis, S. and E. Katsou, *A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: examination of process parameters, kinetics and isotherms.* Journal of hazardous materials, 2013. **252**: p. 428-461.
175. Guillerm, V., et al., *A zirconium methacrylate oxocluster as precursor for the low-temperature synthesis of porous zirconium (IV) dicarboxylates.* Chemical communications, 2010. **46**(5): p. 767-769.
176. Ren, J., et al., *In-situ IR monitoring of the formation of Zr-fumarate MOF.* Applied Surface Science, 2017. **404**: p. 263-267.
177. Vetlitsyna-Novikova, K., et al., *Zirconium-based metal-organic UiO-66, UiO-66-NDC and MOF-801 frameworks. Influence of the linker effect on the hydrogen sorption efficiency.* Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2019. **13**(5): p. 787-792.
178. Ke, F., et al., *Fumarate-based metal-organic frameworks as a new platform for highly selective removal of fluoride from brick tea.* Scientific reports, 2018. **8**(1): p. 1-11.
179. Pelaez, M., et al., *A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications.* Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **125**: p. 331-349.
180. Keane, D.A., et al., *Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design.* Catalysis Science & Technology, 2014. **4**(5): p. 1211-1226.

181. Banerjee, S., et al., *New insights into the mechanism of visible light photocatalysis*. The journal of physical chemistry letters, 2014. **5**(15): p. 2543-2554.
182. Ahmed, S., et al., *Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review*. Journal of environmental management, 2011. **92**(3): p. 311-330.
183. Lente, G., *Deterministic kinetics in chemistry and systems biology: the dynamics of complex reaction networks*. 2015: Springer.
184. Guettaia, D., et al., *Enhanced performance of Fe-JUL-15 prepared by ultrasonic method through the photo-degradation of ibuprofen*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2018. **37**(2): p. 738-745.
185. Kasiri, M., H. Aleboyeh, and A. Aleboyeh, *Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **84**(1-2): p. 9-15.
186. Ejhieh, A.N. and M. Khorsandi, *Photodecolorization of Eriochrome Black T using NiS-P zeolite as a heterogeneous catalyst*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **176**(1-3): p. 629-637.
187. Bouziane, N., *Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre*. 2007, Université Mentouri-Constantine.
188. Karim, A., et al., *Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi*. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2010. **23**(4): p. 375-388.
189. Jawad, A.H., et al., *Adsorption of methylene blue onto coconut (Cocos nucifera) leaf: optimization, isotherm and kinetic studies*. Desalination and Water Treatment, 2016. **57**(19): p. 8839-8853.
190. Kooh, M.R.R., M.K. Dahri, and L.B. Lim, *Removal of the methyl violet 2B dye from aqueous solution using sustainable adsorbent Artocarpus odoratissimus stem axis*. Applied Water Science, 2017. **7**(7): p. 3573-3581.
191. Zhu, X.-H., C.-X. Yang, and X.-P. Yan, *Metal-organic framework-801 for efficient removal of fluoride from water*. Microporous and Mesoporous Materials, 2018. **259**: p. 163-170.
192. Arroussi, A., *Synthèse, Caractérisation et applications de quelques composés hybrides type MOFs*, thèse de doctorat, 2020, université Abouk Bekr Belkaid Tlemcen.

193. Aarfane, A., et al., *Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium)*. Journal of Materials and Environmental Science, 2014. **5**(6): p. 1927-1939.
194. Wang, X.-S., et al., *Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni (II) from aqueous solutions by Na-mordenite*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **142**(1-2): p. 468-476.
195. Hamdaoui, O., *Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick*. Journal of hazardous materials, 2006. **135**(1-3): p. 264-273.
196. Malekbala, M.R., et al., *Adsorption/desorption of cationic dye on surfactant modified mesoporous carbon coated monolith: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015. **21**: p. 369-377.
197. Rangabhashiyam, S., et al., *Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(1): p. 398-414.
198. Abdelnaeim, M.Y., et al., *Impact of chemical activation on the adsorption performance of common reed towards Cu (II) and Cd (II)*. International Journal of Mineral Processing, 2016. **157**: p. 80-88.
199. Turoti, M. and E. Bello, *Cypermethrin adsorption unto sodium chloride-activated Cacao theobroma (Cocoa) pod using digital GC*. World Rural Observations, 2013. **5**(2): p. 20-29.
200. Esfandiari, B. and M. Monajjemi, *Physical adsorption between mono and diatomic gases inside of Carbon nanotube with respect to potential energy*. Journal of physical & Théorétique Chemistry, 2013. **10**(1): p. 31-42.
201. Giles, C.H., D. Smith, and A. Huitson, *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical*. Journal of colloid and interface science, 1974. **47**(3): p. 755-765.
202. Lima, E.C., et al., *A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption*. Journal of molecular liquids, 2019. **273**: p. 425-434.

203. Ada, K., et al., *Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies*. Journal of hazardous materials, 2009. **165**(1-3): p. 637-644.
204. Alkan, M., Ö. Demirbaş, and M. Doğan, *Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite*. Microporous and mesoporous materials, 2007. **101**(3): p. 388-396.
205. Aly, H.M. and E.M. Kamar, *Kinetic Studies of Some Actinide Ions Exchange on Al-13-Phosphatoantimonic Acid*. Solvent extraction and ion exchange, 2003. **21**(4): p. 613-620.
206. Gherbi, N., *Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels*. thèse de doctorat université de canstantine, 2008.
207. Al-Anber, M.A., *Thermodynamics approach in the adsorption of heavy metals*. 2011: IntechOpen.
208. El-Araby, H.A., et al., *Sesame husk as adsorbent for copper (II) ions removal from aqueous solution*. Journal of geoscience and environment protection, 2017. **5**(07): p. 109.
209. Febrianto, J., et al., *Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies*. Journal of hazardous materials, 2009. **162**(2-3): p. 616-645.
210. Parida, K. and A.C. Pradhan, *Removal of phenolic compounds from aqueous solutions by adsorption onto manganese nodule leached residue*. Journal of hazardous materials, 2010. **173**(1-3): p. 758-764.
211. Kuang, Y., X. Zhang, and S. Zhou, *Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification*. Water, 2020. **12**(2): p. 587.
212. Ray, S.S., R. Gusain, and N. Kumar, *Carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification: Fundamentals and applications*. 2020: Elsevier.
213. Zhu, H.-Y., et al., *A novel magnetically separable γ -Fe₂O₃/crosslinked chitosan adsorbent: preparation, characterization and adsorption application for removal of hazardous azo dye*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **179**(1-3): p. 251-257.
214. Ait Salem, D., *Adsorption d'un colorant sur un matériau naturel*. 2018, thèse de doctorat université mouloud Mammeri de tizi-ouzou UMMTO.

215. Ferrah, N., *Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Application dans la Rétenion de Cd (II), Cu (II), U (VI) et Eu (III)*. Thèse de doctorat Université de Tlemcen-Abou Bekr Belkaid.
216. Sumida, K., et al., *Carbon dioxide capture in metal–organic frameworks*. Chemical reviews, 2012. **112**(2): p. 724-781.
217. Sha, M., et al., *Synthesis and adsorption performance of a modified micro-mesoporous MIL-101 (Cr) for VOCs removal at ambient conditions*. *Journal Chemical engineering*, 2018. **341**:p. 164-174.
218. Chen, C., J. Kim, and W.-S. Ahn, *Efficient carbon dioxide capture over a nitrogen-rich carbon having a hierarchical micro-mesopore structure*. Fuel, 2012. **95**: p. 360-364.
219. Raut, U., et al., *Characterization of porosity in vapor-deposited amorphous solid water from methane adsorption*. The Journal of chemical physics, 2007. **127**(20): p. 204713.
220. Zahn, G., et al., *A water-born Zr-based porous coordination polymer: Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF*. Microporous and Mesoporous Materials, 2015. **203**: p. 186-194.
221. Vitillo, J.G., et al., *Tailoring metal–organic frameworks for CO₂ capture: The amino effect*. ChemSusChem, 2011. **4**(9): p. 1281-1290.
222. Trens, P., et al., *A macrothermodynamic approach to the limit of reversible capillary condensation*. Langmuir, 2005. **21**(18): p. 8560-8564.
223. Trens, P., et al., *Study of n-hexane adsorption in MCM-41 mesoporous materials: a scaling effect approach of capillary condensation processes*. New Journal of Chemistry, 2004. **28**(7): p. 874-879.
224. Becker, T.M., et al., *Polarizable force fields for CO₂ and CH₄ adsorption in M-MOF-74*. The Journal of Physical Chemistry C, 2017. **121**(8): p. 4659-4673.



Sonochemical synthesis and crystal structure of dimethylammonium bis[3-carboxy-2-(dimethylamino)propanoate- κ^2N,O^1]chloridochromium(II) monohydrate

Meriem Saidi,^a Michel Giorgi^b and Leila Boukli-hacene^{a*}

Received 25 March 2019
Accepted 6 April 2019

Edited by H. Stoeckli-Evans, University of Neuchâtel, Switzerland

Keywords: crystal structure; sonochemical synthesis; chromium(II) complex anion; dimethylammonium; hydrogen bonding; supramolecular framework.

Supporting information: this article has supporting information at journals.iucr.org/e

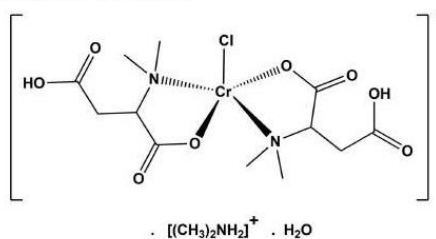
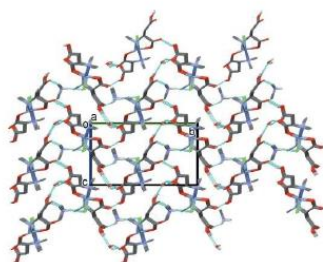
^aLaboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, Faculty of Science, University of Tlemcen, Tlemcen - 13000, Algeria, and ^bAix-Marseille University, Spectropole, Campus St. Jerome, 52 av. Escadrille Normandie Niemen, 13013 Marseille, France. *Correspondence e-mail: leila.bouklihacene@univ-tlemcen.dz

The title complex, $[(CH_3)_2NH_2][Cr(C_6H_{10}NO_4)_2Cl] \cdot H_2O$, was synthesized sonochemically. The complex anion consists of a chromium(II) ion ligated by two 3-carboxy-2-(dimethylamino)propanoate anions. They coordinate in a bidentate manner, with a carboxylate oxygen atom and the nitrogen atom *cis* to each other in the equatorial plane, while the apical position is occupied by a Cl^- ion. Hence, the chromium(II) ion is five-coordinate with a quasi-ideal square-pyramidal geometry; τ_5 parameter = 0.01. The complex crystallizes as a monohydrate and in the crystal, the water molecule and the dimethylammonium counter-ion link the complex cations *via* $N-H \cdots O$, $N-H \cdots Cl$, $O_{water} - H \cdots O$, $O-H \cdots O_{water}$ and $O-H \cdots O$ hydrogen bonds, forming a supramolecular framework. There are also a number of $C-H \cdots O$ hydrogen bonds present that reinforce the framework structure. The crystal studied was refined as a racemic twin.

1. Chemical context

Fumaric acid, also known as *trans*-butenedioic acid, boletic acid, lichenic acid or allomaleic acid, occurs naturally in many plants and is named after *Fumaria officinalis*, a climbing annual plant (Felthouse *et al.*, 2001). Besides being 'practically non-toxic' (European Commission, 2003), it is used as an acidity regulator in the food industry (Linstrom & Mallard, 1998), in medicine (Gold *et al.*, 2012), and as a raw material in the manufacture of unsaturated polyester resins (Duty & Liu, 1980).

Since the beginning of the 21st century, fumaric acid has been used to synthesize one of the first metal-organic frameworks for commercial applications (Al-MOF: A520), presenting remarkable adsorption and mechanical properties, combined with low toxicity (Gaab *et al.*, 2012). In this context, the novel title compound was obtained during an attempt to synthesize a Cr-Fum MOF.



OPEN ACCESS

The reaction of fumaric acid and chromium(II)acetate dihydrate in the presence of dimethylamine hydrochloride resulted in the hydroamination of fumaric acid to form *N,N*-dimethylaspartic acid, which coordinates in a bidentate fashion to the chromium(II) ion.

2. Structural commentary

The molecular structure of the title complex anion is illustrated in Fig. 1. The chromium(II) ion, atom Cr1, is coordinated to two 3-carboxy-2-(dimethylamino) propanoate anions in a bidentate manner with a carboxylate oxygen atom O1 and the nitrogen N1 *cis* to each other for one ligand and for the other ligand atoms O5 and N2 are *cis* to each other. The chloride anion, Cl1, occupies the apical position. The five-coordinate chromium ion is displaced by 0.3469 (7) Å from the mean plane through atoms O1, N1, O5 and N2. The equatorial Cu–O bond lengths are Cr1–O1 = 1.960 (5) Å and Cr1–O5 = 1.954 (5) Å, while the equatorial Cu–N bond lengths are slightly longer *viz.* Cr1–N1 = 2.025 (5) Å and Cr1–N2 = 2.030 (5) Å. The axial Cr1–Cl1 bond length is 2.5301 (16) Å. The C–C, C–O, and C–N bond lengths of the ligands are close to those reported for similar compounds (Zheng *et al.*, 2003; Devereux *et al.*, 2000; Kim *et al.*, 2002). The *cisoid* and *transoid* bond angles vary from 83.62 (19) to 100.88 (16)° and from 159.6 (2) to 160.3 (2)°, respectively. This leads to a quasi-ideal square-pyramidal geometry for atom Cr1 with a τ_5 parameter of 0.01 ($\tau_5 = 0$ for an ideal square-pyramidal geometry and 1 for an ideal trigonal-bipyramidal geometry; Addison *et al.*, 1984). An intramolecular C6–H6C···O5 hydrogen bond (Table 1) occurs.

3. Supramolecular features

The crystal structure is stabilized by an extensive array of hydrogen bonds, forming a supramolecular framework (Fig. 2 and Table 1). Beyond metal coordination, the ligand has potential sites for hydrogen bonding. Ten of the thirteen heteroatoms are involved in strong and moderate hydrogen bonds (Fig. 2 and Table 1). The complex crystallizes as a monohydrate and in the crystal, the water molecule and the dimethylammonium counter-ion link the complex cations *via*

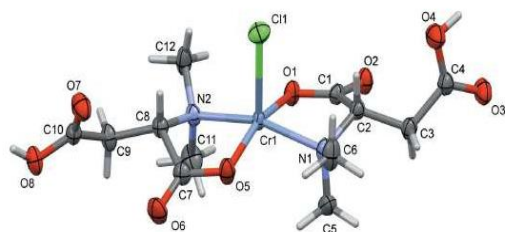


Figure 1
The molecular structure of the title complex anion, with the atom labelling. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. For clarity, the dimethylammonium counter-ion and the water molecule of crystallization have been omitted.

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

<i>D</i> –H··· <i>A</i>	<i>D</i> –H	H··· <i>A</i>	<i>D</i> ··· <i>A</i>	<i>D</i> –H··· <i>A</i>
O4–H4O···O1W	0.82	1.77	2.591 (8)	180
O8–H8O···O2 ⁱ	0.82	1.91	2.585 (7)	139
N3–H3C···Cl1 ⁱⁱ	0.89	2.24	3.121 (7)	172
N3–H3D···O3 ⁱⁱⁱ	0.89	1.94	2.763 (9)	153
O1W–H1WA···O7 ⁱⁱ	0.86 (3)	2.17 (8)	2.895 (8)	142 (12)
O1W–H1WB···O6 ^{iv}	0.86 (3)	2.18 (3)	3.006 (9)	160 (7)
C6–H6B···O8 ^v	0.96	2.51	3.351 (9)	146
C6–H6C···O5	0.96	2.46	3.038 (9)	119
Cl2–H12C···O6 ^{vi}	0.96	2.52	3.193 (10)	127
Cl3–H13B···O8 ^{vi}	0.96	2.56	3.451 (12)	154

Symmetry codes: (i) $-x + 2, y - \frac{1}{2}, -z + 2$; (ii) $-x + 2, y + \frac{1}{2}, -z + 1$; (iii) $x + 1, y, z$; (iv) $-x + 1, y + \frac{1}{2}, -z + 1$; (v) $x - 1, y, z - 1$; (vi) $-x + 2, y + \frac{1}{2}, -z + 2$.

N–H···O, N–H···Cl, O_{water}–H···O, O–H···O_{water} and O–H···O hydrogen bonds, forming a supramolecular framework. There are also a number of C–H···O hydrogen bonds present that reinforce the framework structure.

4. Database survey

A search of the Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.40, update February 2019; Groom *et al.*, 2016) indicated that there are no reports of chromium complexes of fumaric acid and no reports of the structure of the title ligand, *N,N*-dimethylaspartic acid. There is only one report of a complex containing a similar ligand, *viz.* [(*R,S*)-dimethyl 3-(diphenylphosphino)-*N,N*-dimethylaspartate]dichloropalladium(II) [CASTIB; Chen *et al.*, 2012]. This chiral *P,N*-ligand was synthesized by hydrophosphination using diphenylphosphine followed by hydroamination with a secondary amine.

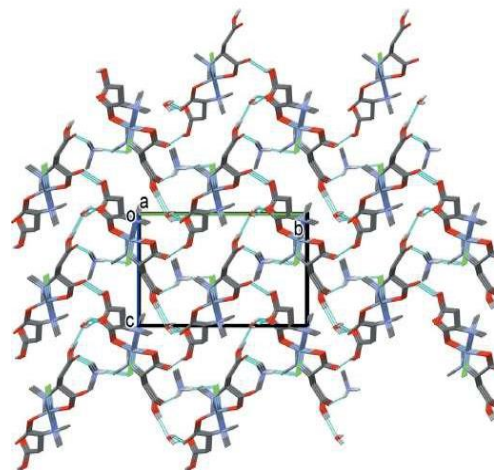


Figure 2
A view along the *a* axis of the crystal packing of the title complex. The hydrogen bonds (Table 1) are shown as dashed lines and, for clarity, all the C-bound H atoms have been omitted.

Table 2
Experimental details.

Crystal data	
Chemical formula	(C ₂ H ₆ N)[Cr(C ₆ H ₁₀ NO ₄) ₂ Cl]·H ₂ O
<i>M_r</i>	471.86
Crystal system, space group	Monoclinic, <i>P</i> 2 ₁
Temperature (K)	298
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	8.2246 (2), 15.1419 (4), 8.6851 (2)
β (°)	93.339 (2)
<i>V</i> (Å ³)	1079.77 (5)
<i>Z</i>	2
Radiation type	Cu <i>K</i> α
μ (mm ⁻¹)	5.94
Crystal size (mm)	0.16 × 0.10 × 0.06
Data collection	
Diffractometer	Rigaku Oxford Diffraction Super-Nova, Dual, Cu at home/near, AtlasS2
Absorption correction	Multi-scan (<i>CrysAlis PRO</i> ; Rigaku OD, 2018)
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.917, 1.000
No. of measured, independent and observed [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] reflections	11333, 3930, 3864
<i>R_{int}</i>	0.039
(<i>sin</i> θ / λ) _{max} (Å ⁻¹)	0.605
Refinement	
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)], <i>wR</i> (<i>F</i> ²), <i>S</i>	0.053, 0.146, 1.08
No. of reflections	3930
No. of parameters	268
No. of restraints	4
H-atom treatment	H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å ⁻³)	1.14, -0.36
Absolute structure	Refined as an inversion twin
Absolute structure parameter	0.422 (11)

Computer programs: *CrysAlis PRO* (Rigaku OD, 2018), *SHELXT2014* (Sheldrick, 2015a), *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015b), *Mercury* (Macrae et al., 2008), *PLATON* (Spek, 2009), *OLEX2* (Dolomanov et al., 2009), *PLATON* (Spek, 2009) and *publCIF* (Westrip, 2010).

5. Synthesis and crystallization

A mixture of fumaric acid (25 mg, 0.22 mmol) and dimethylamine hydrochloride (0.09 ml) dissolved in 20 ml methanol was stirred for 1 h. Chromium(II) acetate dihydrate [Cr₂(OAc)₄·2H₂O; 25.2 mg, 0.11 mmol] in 10 ml of water was added with magnetic stirring for a further 30 min. The mixture was then put in an ultrasonic bath (353 K, 45 KHz, 90 W) for 2 h. The solution was then left to evaporate slowly and blue prismatic crystals were collected after two months.

6. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 2. The crystal was refined as a

racemic twin [BASF = 0.422 (11)]. The water H atoms were located in a difference-Fourier map and refined with a distance restraint of O–H = 0.85 (2) Å with *U*_{iso}(H) = 1.5*U*_{eq}(O). All other H atoms were placed in geometrically idealized positions and constrained to ride on their parent atoms: O–H = 0.82 Å, N–H = 0.89 Å, C–H = 0.96–0.99 Å with *U*_{iso}(H) = 1.5*U*_{eq}(O-hydroxyl, C-methyl) and 1.2*U*_{eq}(N, C) for other H atoms.

Funding information

The authors are grateful for the support provided by the Algerian Ministry for Education and Research.

References

- Addison, A. W., Rao, T. N., Reedijk, J., van Rijn, J. & Verschoor, G. C. (1984). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp. 1349–1356.
- Chen, K., Pullarkat, S. A., Ma, M., Li, Y. & Leung, P.-H. (2012). *Dalton Trans.* **41**, 5391–5400.
- Devereux, M., McCann, M., Leon, V., Geraghty, M., McKee, V. & Wikaira, J. (2000). *Polyhedron*, **19**, 1205–1211.
- Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A. K. & Puschmann, H. (2009). *J. Appl. Cryst.* **42**, 339–341.
- Duty, R. C. & Liu, H. F. (1980). *Fuel*, **59**, 546–550.
- European Commission (2003). *Report of the Scientific Committee on Animal Nutrition on the Safety of Fumaric Acid*, pp. 1–18. https://ec.europa.eu/food/sites/food/files/safety/docs/animal-feed_additives_rules_scan-old_report_out112.pdf.
- Felthouse, T. R., Burnett, J. C., Horrell, B., Mummy, M. J. & Kuo, Y.-J. (2001). *J. ECT*, **15**, 893–928.
- Gaab, M., Trukhan, N., Maurer, S., Gummaraju, R. & Müller, U. (2012). *Microporous Mesoporous Mater.* **157**, 131–136.
- Gold, R., Kappos, L., Arnold, D. L., Bar-Or, A., Giovannoni, G., Selmaj, K., Tornatore, C., Sweetser, M. T., Yang, M., Sheikh, S. I. & Dawson, K. T. (2012). *N. Engl. J. Med.* **367**, 1098–1107.
- Groom, C. R., Bruno, I. J., Lightfoot, M. P. & Ward, S. C. (2016). *Acta Cryst.* **B72**, 171–179.
- Kim, J. C., Lough, A. J. & Jo, H. (2002). *Inorg. Chem. Commun.* **5**, 616–620.
- Linstrom, P. J. & Mallard, W. G. (1998). *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, edited by P. J. Linstrom & W. G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <https://doi.org/10.18434/T4D303>
- Macrae, C. F., Bruno, I. J., Chisholm, J. A., Edgington, P. R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J. & Wood, P. A. (2008). *J. Appl. Cryst.* **41**, 466–470.
- Rigaku OD (2018). *CrysAlis PRO*. Rigaku Oxford Diffraction, Yarnton, England.
- Sheldrick, G. M. (2015a). *Acta Cryst.* **A71**, 3–8.
- Sheldrick, G. M. (2015b). *Acta Cryst.* **C71**, 3–8.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst.* **D65**, 148–155.
- Westrip, S. P. (2010). *J. Appl. Cryst.* **43**, 920–925.
- Zheng, Y.-Q., Lin, J.-L. & Chen, B.-Y. (2003). *J. Mol. Struct.* **646**, 151–159.

supporting information

Acta Cryst. (2019). E75, 604-606 [https://doi.org/10.1107/S2056989019004717]

Sonochemical synthesis and crystal structure of dimethylammonium bis[3-carboxy-2-(dimethylamino)propanoato- κ^2N,O^1]chloridochromium(II) monohydrate

Meriem Saidi, Michel Giorgi and Leila Boukli-hacene

Computing details

Data collection: *CrysAlis PRO* (Rigaku OD, 2018); cell refinement: *CrysAlis PRO* (Rigaku OD, 2018); data reduction: *CrysAlis PRO* (Rigaku OD, 2018); program(s) used to solve structure: SHELXT2014 (Sheldrick, 2015a); program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015b); molecular graphics: *Mercury* (Macrae *et al.*, 2008) and *PLATON* (Spek, 2009); software used to prepare material for publication: *OLEX2* (Dolomanov *et al.*, 2009), *PLATON* (Spek, 2009) and *publCIF* (Westrip, 2010).

Dimethylammonium bis[3-carboxy-2-(dimethylamino)propanoato- κ^2N,O^1]\ chloridochromium(II) monohydrate

Crystal data

(C₂H₈N)[Cr(C₆H₁₀NO₄)₂Cl]·H₂O

$M_r = 471.86$

Monoclinic, $P2_1$

$a = 8.2246$ (2) Å

$b = 15.1419$ (4) Å

$c = 8.6851$ (2) Å

$\beta = 93.339$ (2)°

$V = 1079.77$ (5) Å³

$Z = 2$

$F(000) = 496$

$D_x = 1.451$ Mg m⁻³

Cu $K\alpha$ radiation, $\lambda = 1.54184$ Å

Cell parameters from 7960 reflections

$\theta = 5.4$ –68.8°

$\mu = 5.94$ mm⁻¹

$T = 298$ K

Prism, blue

0.16 × 0.10 × 0.06 mm

Data collection

Rigaku Oxford Diffraction SuperNova, Dual,
Cu at home/near, AtlasS2
diffractometer

Radiation source: micro-focus sealed X-ray
tube, SuperNova (Cu) X-ray Source

Mirror monochromator

Detector resolution: 5.3048 pixels mm⁻¹

ω scans

Absorption correction: multi-scan
(*CrysAlis PRO*; Rigaku OD, 2018)

$T_{\min} = 0.917$, $T_{\max} = 1.000$

11333 measured reflections

3930 independent reflections

3864 reflections with $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0.039$

$\theta_{\max} = 69.0^\circ$, $\theta_{\min} = 5.1^\circ$

$h = -8 \rightarrow 9$

$k = -18 \rightarrow 18$

$l = -10 \rightarrow 10$

Refinement

Refinement on F^2

Least-squares matrix: full

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.053$

$wR(F^2) = 0.146$

$S = 1.08$

3930 reflections

268 parameters

4 restraints

Primary atom site location: structure-invariant
direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier
map

Hydrogen site location: mixed

H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement

$$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1071P)^2 + 0.4201P]$$

$$\text{where } P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$$

$$(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$$

$$\Delta\rho_{\max} = 1.14 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

$$\Delta\rho_{\min} = -0.36 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$$

Absolute structure: Refined as an inversion twin

Absolute structure parameter: 0.422 (11)

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Refinement. Refined as a 2-component inversion twin.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Cr1	0.77728 (9)	0.46008 (6)	0.77478 (8)	0.0331 (3)
Cl1	0.96891 (19)	0.44269 (11)	0.55923 (19)	0.0567 (4)
O1	0.7158 (5)	0.5842 (3)	0.7439 (5)	0.0467 (10)
O2	0.5397 (6)	0.6689 (3)	0.6095 (6)	0.0507 (10)
O3	0.2468 (7)	0.6241 (5)	0.2902 (6)	0.0647 (16)
O4	0.4927 (7)	0.5814 (5)	0.2465 (7)	0.0727 (16)
H4O	0.473620	0.609797	0.167158	0.109*
O5	0.7816 (6)	0.3408 (3)	0.8608 (6)	0.0568 (12)
O6	0.8881 (8)	0.2659 (4)	1.0581 (7)	0.0679 (14)
O7	1.2888 (7)	0.2838 (4)	1.0339 (6)	0.0686 (15)
O8	1.2813 (7)	0.2989 (4)	1.2885 (6)	0.0578 (14)
H8O	1.366024	0.270333	1.290499	0.087*
N1	0.5641 (6)	0.4365 (3)	0.6532 (6)	0.0439 (11)
N2	0.9374 (6)	0.4869 (3)	0.9555 (6)	0.0422 (11)
C1	0.6020 (7)	0.5955 (4)	0.6425 (7)	0.0388 (12)
C2	0.5452 (7)	0.5140 (4)	0.5487 (6)	0.0395 (12)
H2	0.622057	0.505921	0.467737	0.047*
C3	0.3768 (8)	0.5244 (5)	0.4683 (7)	0.0469 (13)
H3A	0.337458	0.466321	0.437155	0.056*
H3B	0.303802	0.547195	0.542577	0.056*
C4	0.3661 (8)	0.5834 (4)	0.3295 (7)	0.0458 (13)
C5	0.4376 (8)	0.4347 (6)	0.7677 (9)	0.062 (2)
H8A	0.470785	0.395257	0.850250	0.093*
H8B	0.336623	0.414570	0.718912	0.093*
H8C	0.423522	0.492985	0.808217	0.093*
C6	0.5626 (11)	0.3524 (5)	0.5675 (11)	0.067 (2)
H6A	0.635292	0.356419	0.485227	0.100*
H6B	0.454227	0.340600	0.525437	0.100*
H6C	0.597207	0.305432	0.636040	0.100*
C7	0.8884 (8)	0.3294 (4)	0.9699 (7)	0.0438 (12)
C8	1.0189 (7)	0.4011 (4)	0.9867 (7)	0.0395 (12)
H8	1.093246	0.391531	0.904066	0.047*
C9	1.1207 (9)	0.3964 (4)	1.1380 (8)	0.0499 (14)

supporting information

H9A	1.181580	0.450948	1.151865	0.060*
H9B	1.048333	0.391704	1.221919	0.060*
C10	1.2384 (7)	0.3197 (4)	1.1473 (7)	0.0436 (12)
C11	0.8385 (11)	0.5139 (6)	1.0840 (9)	0.067 (2)
H11A	0.790995	0.570782	1.061941	0.100*
H11B	0.906629	0.517222	1.177456	0.100*
H19C	0.753661	0.471417	1.096277	0.100*
C12	1.0545 (10)	0.5576 (5)	0.9208 (11)	0.067 (2)
H12A	1.108472	0.542490	0.829352	0.100*
H12B	1.133630	0.563742	1.005790	0.100*
H12C	0.997048	0.612331	0.904808	0.100*
N3	1.0276 (9)	0.7370 (4)	0.4178 (8)	0.0607 (15)
H3C	1.036403	0.795574	0.417595	0.073*
H3D	1.101606	0.715613	0.356926	0.073*
C13	1.0657 (14)	0.7039 (7)	0.5796 (11)	0.079 (3)
H13A	1.055159	0.640779	0.581505	0.119*
H13B	0.991100	0.729742	0.647664	0.119*
H13C	1.175078	0.720115	0.612551	0.119*
C14	0.8635 (12)	0.7125 (7)	0.3526 (12)	0.078 (2)
H14A	0.854076	0.727475	0.245084	0.118*
H14B	0.782581	0.743983	0.406017	0.118*
H14C	0.847500	0.650115	0.364519	0.118*
O1W	0.4309 (7)	0.6707 (5)	-0.0045 (7)	0.0703 (15)
H1WA	0.492 (14)	0.704 (8)	-0.056 (13)	0.105*
H1WB	0.341 (10)	0.699 (8)	0.004 (8)	0.105*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Cr1	0.0310 (4)	0.0267 (4)	0.0401 (4)	-0.0011 (3)	-0.0118 (3)	0.0011 (3)
Cl1	0.0540 (8)	0.0532 (10)	0.0636 (8)	-0.0009 (6)	0.0104 (6)	-0.0049 (6)
O1	0.049 (2)	0.033 (2)	0.056 (2)	-0.0003 (16)	-0.016 (2)	-0.0034 (17)
O2	0.053 (2)	0.033 (2)	0.064 (3)	0.0047 (18)	-0.017 (2)	0.0016 (19)
O3	0.057 (3)	0.079 (4)	0.057 (3)	0.025 (3)	-0.001 (2)	0.010 (3)
O4	0.058 (3)	0.094 (5)	0.067 (3)	0.023 (3)	0.008 (2)	0.022 (3)
O5	0.060 (3)	0.040 (2)	0.067 (3)	-0.009 (2)	-0.025 (2)	0.009 (2)
O6	0.082 (4)	0.047 (3)	0.072 (3)	-0.004 (2)	-0.015 (3)	0.019 (2)
O7	0.073 (3)	0.077 (4)	0.056 (3)	0.029 (3)	0.003 (2)	0.005 (3)
O8	0.071 (4)	0.048 (3)	0.052 (3)	0.016 (2)	-0.016 (2)	0.000 (2)
N1	0.040 (2)	0.035 (3)	0.055 (3)	0.0016 (18)	-0.011 (2)	0.002 (2)
N2	0.046 (3)	0.034 (3)	0.045 (2)	-0.0006 (19)	-0.009 (2)	0.0015 (18)
C1	0.038 (3)	0.033 (3)	0.045 (3)	-0.003 (2)	-0.005 (2)	-0.002 (2)
C2	0.037 (3)	0.038 (3)	0.043 (3)	-0.003 (2)	-0.006 (2)	0.000 (2)
C3	0.040 (3)	0.046 (3)	0.054 (3)	-0.007 (2)	-0.011 (2)	0.002 (3)
C4	0.046 (3)	0.041 (3)	0.049 (3)	-0.001 (3)	-0.010 (2)	-0.001 (3)
C5	0.044 (3)	0.071 (5)	0.071 (4)	-0.008 (3)	-0.003 (3)	0.026 (4)
C6	0.071 (5)	0.035 (4)	0.090 (6)	-0.001 (3)	-0.035 (4)	-0.008 (3)
C7	0.051 (3)	0.029 (3)	0.051 (3)	0.002 (2)	-0.005 (3)	-0.001 (2)

supporting information

C8	0.044 (3)	0.030 (3)	0.044 (3)	0.004 (2)	-0.004 (2)	-0.002 (2)
C9	0.061 (4)	0.035 (3)	0.051 (3)	0.008 (3)	-0.016 (3)	-0.004 (2)
C10	0.042 (3)	0.039 (3)	0.048 (3)	0.001 (2)	-0.010 (2)	0.002 (2)
C11	0.080 (5)	0.061 (5)	0.059 (4)	0.027 (4)	0.001 (4)	-0.011 (3)
C12	0.063 (4)	0.046 (4)	0.086 (5)	-0.013 (3)	-0.039 (4)	0.013 (4)
N3	0.069 (4)	0.047 (3)	0.066 (3)	0.001 (3)	0.008 (3)	0.000 (3)
C13	0.101 (7)	0.066 (6)	0.072 (5)	0.011 (5)	0.010 (5)	0.003 (4)
C14	0.072 (5)	0.071 (6)	0.093 (6)	0.000 (4)	0.008 (5)	-0.014 (5)
O1W	0.063 (3)	0.070 (4)	0.080 (4)	0.001 (3)	0.013 (3)	0.019 (3)

Geometric parameters (Å, °)

Cr1—O5	1.954 (5)	C5—H8C	0.9600
Cr1—O1	1.960 (5)	C6—H6A	0.9600
Cr1—N1	2.025 (5)	C6—H6B	0.9600
Cr1—N2	2.030 (5)	C6—H6C	0.9600
Cr1—C11	2.5301 (16)	C7—C8	1.527 (8)
O1—C1	1.259 (7)	C8—C9	1.518 (9)
O2—C1	1.250 (8)	C8—H8	0.9800
O3—C4	1.191 (8)	C9—C10	1.511 (9)
O4—C4	1.300 (9)	C9—H9A	0.9700
O4—H4O	0.8200	C9—H9B	0.9700
O5—C7	1.266 (8)	C11—H11A	0.9600
O6—C7	1.230 (8)	C11—H11B	0.9600
O7—C10	1.220 (9)	C11—H19C	0.9600
O8—C10	1.294 (8)	C12—H12A	0.9600
O8—H8O	0.8200	C12—H12B	0.9600
N1—C6	1.475 (9)	C12—H12C	0.9600
N1—C5	1.481 (9)	N3—C14	1.480 (12)
N1—C2	1.485 (8)	N3—C13	1.507 (11)
N2—C11	1.477 (9)	N3—H3C	0.8900
N2—C8	1.480 (7)	N3—H3D	0.8900
N2—C12	1.483 (9)	C13—H13A	0.9600
C1—C2	1.536 (8)	C13—H13B	0.9600
C2—C3	1.523 (8)	C13—H13C	0.9600
C2—H2	0.9800	C14—H14A	0.9600
C3—C4	1.499 (9)	C14—H14B	0.9600
C3—H3A	0.9700	C14—H14C	0.9600
C3—H3B	0.9700	O1W—H1WA	0.86 (3)
C5—H8A	0.9600	O1W—H1WB	0.86 (3)
C5—H8B	0.9600		
O5—Cr1—O1	159.6 (2)	N1—C6—H6C	109.5
O5—Cr1—N1	91.9 (2)	H6A—C6—H6C	109.5
O1—Cr1—N1	83.62 (19)	H6B—C6—H6C	109.5
O5—Cr1—N2	83.8 (2)	O6—C7—O5	123.1 (6)
O1—Cr1—N2	93.71 (19)	O6—C7—C8	121.5 (6)
N1—Cr1—N2	160.3 (2)	O5—C7—C8	115.3 (5)

supporting information

O5—Cr1—C11	100.87 (19)	N2—C8—C9	114.9 (5)
O1—Cr1—C11	99.51 (15)	N2—C8—C7	107.3 (5)
N1—Cr1—C11	98.83 (16)	C9—C8—C7	113.5 (5)
N2—Cr1—C11	100.88 (16)	N2—C8—H8	106.9
C1—O1—Cr1	113.7 (4)	C9—C8—H8	106.9
C4—O4—H4O	109.5	C7—C8—H8	106.9
C7—O5—Cr1	114.1 (4)	C10—C9—C8	113.7 (5)
C10—O8—H8O	109.5	C10—C9—H9A	108.8
C6—N1—C5	109.7 (6)	C8—C9—H9A	108.8
C6—N1—C2	112.1 (6)	C10—C9—H9B	108.8
C5—N1—C2	111.9 (5)	C8—C9—H9B	108.8
C6—N1—Cr1	113.4 (4)	H9A—C9—H9B	107.7
C5—N1—Cr1	105.9 (4)	O7—C10—O8	124.7 (6)
C2—N1—Cr1	103.7 (3)	O7—C10—C9	123.1 (6)
C11—N2—C8	111.6 (5)	O8—C10—C9	112.1 (6)
C11—N2—C12	110.2 (7)	N2—C11—H11A	109.5
C8—N2—C12	112.3 (5)	N2—C11—H11B	109.5
C11—N2—Cr1	106.2 (5)	H11A—C11—H11B	109.5
C8—N2—Cr1	103.4 (4)	N2—C11—H19C	109.5
C12—N2—Cr1	112.8 (4)	H11A—C11—H19C	109.5
O2—C1—O1	124.0 (6)	H11B—C11—H19C	109.5
O2—C1—C2	119.0 (5)	N2—C12—H12A	109.5
O1—C1—C2	116.9 (5)	N2—C12—H12B	109.5
N1—C2—C3	115.0 (5)	H12A—C12—H12B	109.5
N1—C2—C1	107.0 (4)	N2—C12—H12C	109.5
C3—C2—C1	113.6 (5)	H12A—C12—H12C	109.5
N1—C2—H2	106.9	H12B—C12—H12C	109.5
C3—C2—H2	106.9	C14—N3—C13	114.1 (8)
C1—C2—H2	106.9	C14—N3—H3C	108.7
C4—C3—C2	116.1 (5)	C13—N3—H3C	108.7
C4—C3—H3A	108.3	C14—N3—H3D	108.7
C2—C3—H3A	108.3	C13—N3—H3D	108.7
C4—C3—H3B	108.3	H3C—N3—H3D	107.6
C2—C3—H3B	108.3	N3—C13—H13A	109.5
H3A—C3—H3B	107.4	N3—C13—H13B	109.5
O3—C4—O4	121.7 (7)	H13A—C13—H13B	109.5
O3—C4—C3	123.2 (6)	N3—C13—H13C	109.5
O4—C4—C3	114.9 (6)	H13A—C13—H13C	109.5
N1—C5—H8A	109.5	H13B—C13—H13C	109.5
N1—C5—H8B	109.5	N3—C14—H14A	109.5
H8A—C5—H8B	109.5	N3—C14—H14B	109.5
N1—C5—H8C	109.5	H14A—C14—H14B	109.5
H8A—C5—H8C	109.5	N3—C14—H14C	109.5
H8B—C5—H8C	109.5	H14A—C14—H14C	109.5
N1—C6—H6A	109.5	H14B—C14—H14C	109.5
N1—C6—H6B	109.5	H1WA—O1W—H1WB	107 (10)
H6A—C6—H6B	109.5		

supporting information

Cr1—O1—C1—O2	176.8 (5)	Cr1—O5—C7—O6	164.7 (6)
Cr1—O1—C1—C2	-6.8 (7)	Cr1—O5—C7—C8	-14.7 (7)
C6—N1—C2—C3	70.4 (7)	C11—N2—C8—C9	-53.9 (8)
C5—N1—C2—C3	-53.3 (7)	C12—N2—C8—C9	70.4 (7)
Cr1—N1—C2—C3	-166.9 (4)	Cr1—N2—C8—C9	-167.7 (5)
C6—N1—C2—C1	-162.4 (6)	C11—N2—C8—C7	73.3 (7)
C5—N1—C2—C1	73.9 (6)	C12—N2—C8—C7	-162.4 (6)
Cr1—N1—C2—C1	-39.8 (5)	Cr1—N2—C8—C7	-40.5 (5)
O2—C1—C2—N1	-150.3 (5)	O6—C7—C8—N2	-140.5 (6)
O1—C1—C2—N1	33.1 (7)	O5—C7—C8—N2	38.9 (7)
O2—C1—C2—C3	-22.4 (8)	O6—C7—C8—C9	-12.5 (9)
O1—C1—C2—C3	161.1 (5)	O5—C7—C8—C9	166.9 (6)
N1—C2—C3—C4	-162.3 (5)	N2—C8—C9—C10	-163.7 (5)
C1—C2—C3—C4	74.0 (7)	C7—C8—C9—C10	72.3 (7)
C2—C3—C4—O3	-150.8 (7)	C8—C9—C10—O7	23.7 (10)
C2—C3—C4—O4	34.8 (9)	C8—C9—C10—O8	-157.9 (6)

Hydrogen-bond geometry (\AA , $^\circ$)

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
O4—H4O \cdots O1 W	0.82	1.77	2.591 (8)	180
O8—H8O \cdots O2 ⁱ	0.82	1.91	2.585 (7)	139
N3—H3C \cdots C11 ⁱⁱ	0.89	2.24	3.121 (7)	172
N3—H3D \cdots O3 ⁱⁱⁱ	0.89	1.94	2.763 (9)	153
O1 W —H1 WA \cdots O7 ⁱⁱ	0.86 (3)	2.17 (8)	2.895 (8)	142 (12)
O1 W —H1 WB \cdots O6 ^{iv}	0.86 (3)	2.18 (3)	3.006 (9)	160 (7)
C6—H6B \cdots O8 ^v	0.96	2.51	3.351 (9)	146
C6—H6C \cdots O5	0.96	2.46	3.038 (9)	119
C12—H12C \cdots O6 ^{vi}	0.96	2.52	3.193 (10)	127
C13—H13B \cdots O8 ^{vi}	0.96	2.56	3.451 (12)	154

Symmetry codes: (i) $-x+2, y-1/2, -z+2$; (ii) $-x+2, y+1/2, -z+1$; (iii) $x+1, y, z$; (iv) $-x+1, y+1/2, -z+1$; (v) $x-1, y, z-1$; (vi) $-x+2, y+1/2, -z+2$.

Sonochemical synthesis of Zr-fumaric based metal-organic framework (MOF) and its performance evaluation in methyl violet 2B decolorization by photocatalysis

Meryem Saidi, Amina Benomara, Malika Mokhtari & Leila Boukli-Hacene

Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis

ISSN 1878-5190

Reac Kinet Mech Cat
DOI 10.1007/s11144-020-01897-3



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".



Sonochemical synthesis of Zr-fumaric based metal-organic framework (MOF) and its performance evaluation in methyl violet 2B decolorization by photocatalysis

Meryem Saidi¹ · Amina Benomara¹ · Malika Mokhtari¹ · Leila Boukli-Hacene¹

Received: 27 August 2020 / Accepted: 18 October 2020
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2020

Abstract

Zr-fumaric based metal-organic framework (MOF) was successfully sonochemically synthesized and characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area analysis, thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The photocatalytic degradation of Methyl Violet 2B (MV2B) using Zr-fum MOF under UV light irradiation was investigated and showed satisfactory results. A catalytic mechanism is proposed in terms of the conduction band (CB) and valence band (VB) gap and the associated light-induced transition. The results showed that the studied MOF-based photocatalyst exhibit 90% photocatalytic efficiency for the degradation of the organic pollutant.

Keywords Zr-fum MOF · Sonochemistry · Photocatalysis · Methyl violet 2B

Introduction

Water is undeniably the most important natural resource, not only for human beings but for flora and fauna as well. Taking care of it became of great challenge, since the rapid expansion of industry and consequently the increase of wastewater. Toxic waste like dyes, generated by textile, cosmetics, paper, food industries, etc., are carcinogenic, chemically stable, and non-biodegradable [1]. It is, therefore, essential to eliminate them to remedy this serious worldwide environment issue.

Many works have been carried out in the treatment of wastewater by techniques such as chemical treatment, adsorption, and photocatalysis which remains, by far the most advantageous and most efficient method in the decomposition of pollutants in less toxic products [2].

✉ Leila Boukli-Hacene
leila.boukliyacene@univ-tlemcen.dz

¹ Laboratory of Inorganic Chemistry and Environment, University of Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algeria

However, the effectiveness of heterogeneous photocatalytic processes of pollutants degradation can sometimes be reduced by the corrosion of the catalysts under lighting in aqueous solution [3]. To overcome this problem, it would be judicious to seek for new efficient photocatalysts.

Metal-organic frameworks (MOFs), an innovative category of crystalline porous materials based on metal ions connected by organic linkers, have gained a lot of interest in photocatalytic degradation of organic contaminants [4–8], due to their high surface area, large pore volume and good thermal stability [9, 10]. These special properties have allowed MOFs to be applied in adsorption [11–14], catalysis and photocatalysis [15–19], separation [20–22], gas storage [23–26], electrochemistry, fluorescence, etc. [27–30].

Among the first MOFs to be tested as photocatalyst is MOF-5, which presents semiconductor behavior [31]. This was followed by other studies presenting photocatalytic activities of MOFs due to their unsaturated metal atoms or their catalytically active ligands [32, 33]. Moreover, enhancing MOFs photocatalytic performances can be achieved by functionalizing their structures via the formation of extra active sites [34].

Some MOFs based on “hard” metal ions (like Zr^{4+} , Ti^{4+} , and Fe^{3+}) linked by organic carboxylate ligands (e.g. UiOs, MIL-140, -125, -101), or soft metal ions (like Zn^{2+}) with imidazolate linkers (e.g. ZIFs) have shown high stability in the presence of water, which is promising for the development of stable MOFs required for practical applications, such as photocatalytic pollutant degradation in wastewater treatment [35].

Ti- and Zr-based MOFs are considered as the most widely studied MOFs in photocatalysis. Compared with Ti-based MOFs, Zr-based MOFs usually exhibit higher stability due to the more oxophilic properties of Zr [36]. Among Zr-based MOFs, the UiO family (UiO for University of Oslo), especially the UiO-66(Zr), has attracted huge research in photocatalysis due to its ultra-high stability in water [37–39].

Fumaric acid, also known as trans-butenedioic acid, is part of our study project [40] and represents the organic linker of the first metal-organic frameworks for commercial applications (Al-MOF: A520). Among its remarkable properties are low toxicity, adsorption, and mechanical properties [41, 42].

Methyl violet (MV2B) belongs to the group of triphenylmethane (TPM) dyes, a popular purple color dye used in textile industry and paper printing. It is also an active ingredient in Gram's biological stain for bacteria classification, but it is widely known to cause severe irritation to skin, eye, respiratory tract, and gastrointestinal tract [43]. From this perspective, we herein report a new facile synthesis of Zr-fum MOF (MOF-801) and the investigation of this coordination polymer as a new photocatalyst for the degradation of methyl violet (MV2B).

Material and methods

Zirconium(IV) oxychloride octahydrate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 99.5%), Fumaric acid ($C_4H_4O_4$, 99%), Formic acid ($HCOOH$, 95%), N, N dimethylformamide (DMF, 99%), and ethanol (C_2H_5OH , 96%) were obtained from Sigma-Aldrich Co.

Preparation of MOF Zr-fum with ultrasonic irradiation

MOF-801 was synthesized by mixing $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (3.2 g, 10 mmol) and fumaric acid $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (1.16 g, 10 mmol) in the presence of dimethylformamide DMF (40 ml), and formic acid (HCOOH) (14 ml) as a modulator, with magnetic stirring for 30 min. The mixture was put in an ultrasonic bath (80 °C, 45 kHz, 90 W), with different time synthesis (45 min, 60 min, 90 min). A white precipitate was recovered by centrifugation and washed three times daily for 3 days with DMF, and three times daily for 3 days with ethanol. The solid was then vacuum dried for 24 h at two different temperatures (150 °C and 180 °C) to give an activated sample.

Characterization and analytical procedures

The crystalline phase of the Zr-Fum MOF was characterized by X-ray powder diffraction using a RIGAKU MINIFLEX 600 with monochromated Cu K_α radiation. XRD scanning was performed at room temperature over the 2θ region of 2° – 50° . Thermogravimetric analyses (TGA) were recorded with PerkinElmer Simultaneous Thermal Analyser STA6000 operating at 10 °C/min. The specific surface area of the Zr-Fum MOF was determined by the N_2 Brunauer–Emmett–Teller (BET) method. The measurements were carried out using micromeritics VacPrep 061 (sample degas system) and micromeritics TriStar (Surface Area and Porosity Analyzer) at liquid-nitrogen temperature 77 K. Scanning electron microscope (SEM) images were performed by a Hitachi S4800. The ultrasonic bath is Elma transsonic Ti-H-5 brand. The pH value of the solutions was determined using a pH meter (HANNA, pH 301).

Heterogeneous photocatalytic degradation of MV2B procedure

The photocatalysis behaviors of the MOF Zr-Fum have been evaluated under UV irradiation using an UVP Lamp pencil low mercury vapor pressure in argon, which was purchased from Pen-Ray Lamps Group Type 1115 (25 W, 18 MA, 254 nm). The lamp was contained in a quartz tube Supracil immersed in the solution. All photocatalytic experiments were conducted in a Pyrex glass reactor with a double wall (capacity 1000 mL) at room temperature. The experiments were performed with 500 mL of MV2B solution at 10 mg/L as initial concentration with constant magnetic stirring. Before the illumination, the solution was stirred in the dark for 20 min to reach the equilibrium between the MOF Zr-Fum and the solution. 5 ml of MV2B solution was taken at regular times irradiation, the samples were centrifuged (5000 rpm) to remove the catalyst. The photocatalytic degradation of MV2B was monitored by measuring the maximum absorption peak at 580 nm using a Lambda 25 Perkin Elmer UV–Vis spectrometer.

Results and discussion

Synthesis and characterization of the fumarate-based MOFs

Zr-fumaric based MOF was successfully and easily synthesized under sonochemical conditions. A crystallization time of 45 min was sufficient for obtaining the required MOF. X-ray Powder diffraction (XRPD) pattern was used to identify the atomic and molecular structures of the as-synthesized MOF-801. (Fig. 1). The diffractogram was similar to that of previous studies [44–46] with the main peaks situated at 2θ equal to 8.77, 10.09, and 30.1, revealing the successful synthesis of Zr-fum MOF.

The thermal stability of Zr-fum MOF was studied using TGA (Fig. 2). The main steps can be defined as one first weight loss until 140 °C attributed to the loss of solvent molecules occluded in the pores of the material, and a second major weight loss (from 250 °C to 400 °C) which displays the loss of organic linker, fumaric acid.

The specific surface area of the Zr-Fum MOF was determined by the N_2 Brunauer–Emmett–Teller (BET) method and the result is displayed in Fig. 3. The N_2 adsorption-desorption isotherm exhibits type-I behavior, typical of microporous material. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area is $710\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, and the calculated pore volume is $0.23\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$.

The morphology of the sample was then characterized by SEM. The SEM images reveal that the obtained MOF-801 particles are of regular shape (Fig. 4) and exhibit diverse size distribution.

Heterogeneous photocatalytic degradation of MV2B

Photocatalysis involves the activation of a compound (photocatalyst) using UV light, which enhances the organic pollutants degradation kinetics [47, 48]. During photocatalysis process, the semiconductor is irradiated with light, resulting in

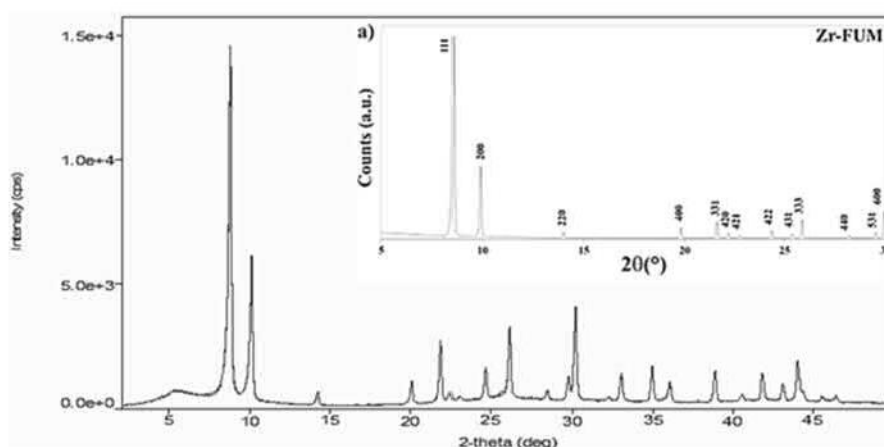


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the synthesized MOF compared with Zr-fum MOF from literature (with the permission of the author Gilles Trolliard) [44]

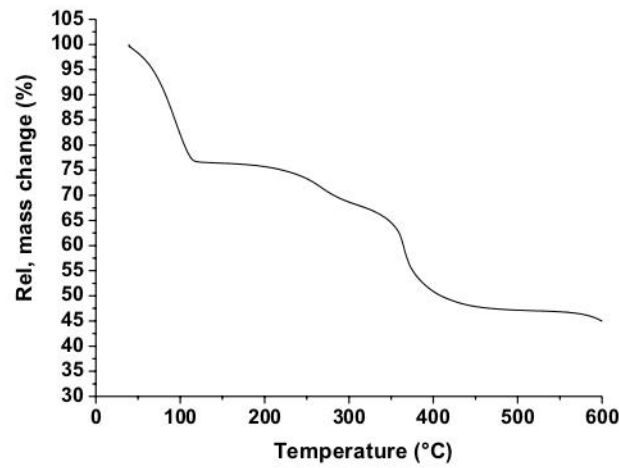


Fig. 2 Thermogram of Zr-fum MOF

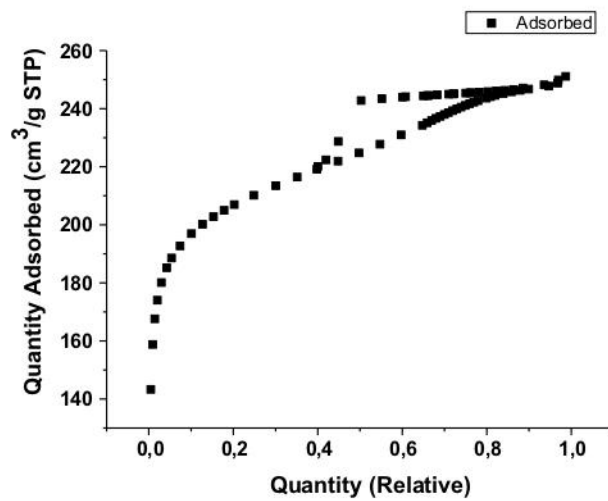
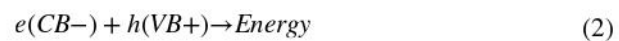
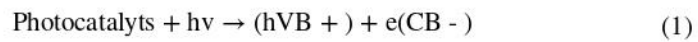


Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms of MOF-801 at 77 K

photoexcitation of the electron (e⁻) of the valence band (VB) to the conduction band (CB), generating a positive electron-hole (h⁺) in the valence band. Electron-hole charge carriers can recombine by dissipating energy (Eqs. 1 and 2) [49].



The photoexcited electron (e⁻) of the conduction band (CB) reacts with oxygen to form superoxide radicals (O₂⁻) or hydroperoxide radicals. These species participate



Fig. 4 SEM image of MOF-801

in the degradation of MV2B, while the positive holes (h^+) in the valence band (VB), oxidize water adsorbed on the surface to generate hydroxyl radical ($\bullet OH$) which is a very powerful oxidizing species, which in turn oxidizes organic pollutants [50].

Effect of activation temperature

The activation temperature plays a very important role in the determination of particle size, pore volume, and the specific surface area of the compound [51]. In order to determine the optimal activation temperature of Zr-fum MOF for degradation of MV2B, we varied the temperature between 150 °C and 180 °C, the results presented in Fig. 5 show that the increase of the activation temperature makes it possible to improve the degradation of the MV2B, this being due to the fact that at 150 °C the pores are still occupied by solvent molecules, whereas at 180 °C the solvent molecules evaporate which frees the pores and therefore increases the specific surface area, and the contact with the dye. Exceeding this temperature, the compound can be degraded according to the results obtained by the ATG curve.

Effect of initial concentration of Zr-fum MOF

The efficiency of photodegradation is tightly related to the amount of photocatalyst used. The effect of this parameter on the degradation of MV2B was monitored by varying the concentration from 0 g/L to 0.5 g/L. The results are shown in Fig. 6.

The optimum concentration for dye degradation is found 0.125 g/L. At higher concentrations, the MOF particles agglomerate which decreases the irradiated area and then the rate of degradation, while decreasing the concentration below 0.125 g/L implies a diminution of the irradiated surface.

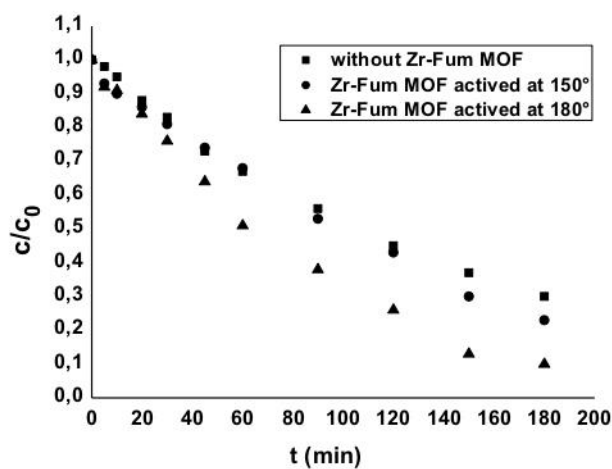


Fig. 5 The degradation rate of the MV2B using different MOF activation temperatures (MV2B) = 10 mg/L; pH = 7; V = 500 mL, [Zr-fum MOF] = 0.125 g/L)

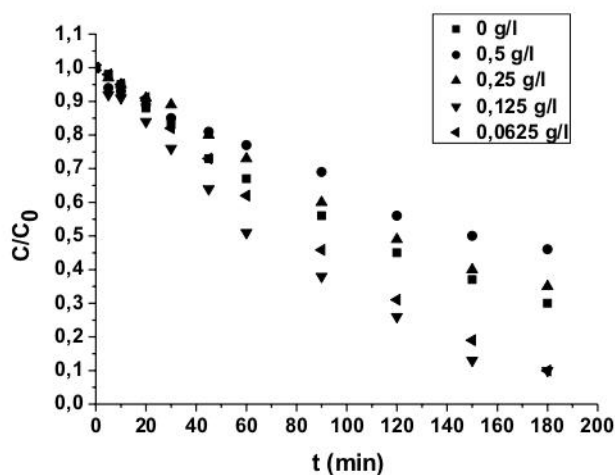


Fig. 6 Effect of [Zr-fum MOF] on degradation of MV2B. ([MV2B] = 10 mg/L; pH = 7; V = 500 mL, activation temperature = 180 °C)

Kinetics of the dye degradation by the Zr-fum MOF catalyst

The kinetics degradation study of organic compounds is very complicated. In general, the organic compounds are first converted into intermediates and then finally oxidized. To evaluate the rate constant, we used the equation proposed by Gabor Lente [52]

$$Yt = X e^{-kt} + E$$

In this equation, X is termed the amplitude, k is the first-order rate constant, whereas E is called the endpoint. The kinetics of MV2B degradation are shown in Fig. 7.

Furthermore, exponential curves are also easily handled for cases when the observed signal is integrated in time or space (or both). Integration in time (in interval τ) is often a key question when the response time of the monitoring method is not much faster than the process studied [52]. The integrated observation is described as:

$$\int_t^{\tau} Y = \frac{1}{\tau} \int_t^{\tau} (Xe^{-ks} + E) ds = \frac{1 - e^{-k\tau}}{k\tau} Xe^{-kt} + E$$

The calculated amplitude (X); the endpoint (E); the kinetic constants (k) and R^2 value (coefficient of determination) are shown in the table (Table 1). It was found from Table 1 that the faster degradation was obtained with 0.125 g/L of Zr-fum MOF which corresponds to a value of k equal to 0.0076 min^{-1} .

Effect of the pH

As known, pH has a great influence on the photodegradation of organic pollutants. We have studied the degradation of MV2B under different initial pH values and the results show that the rate of degradation decreases in acidic pH conditions (see Fig. 8). This may be owed to the recombination between $\bullet\text{OH}$ species in this medium to form hydrogen peroxide which minimizes direct contact with the dye [53]. At pH = 9, the results show that there is also a decrease in degradation rate, which is supposed to be related to the formation of $\text{O}_2^{\cdot-}$ and HO_2^{\cdot} radicals. These particles are not as effective as $\bullet\text{OH}$ radicals for dye removal [54],

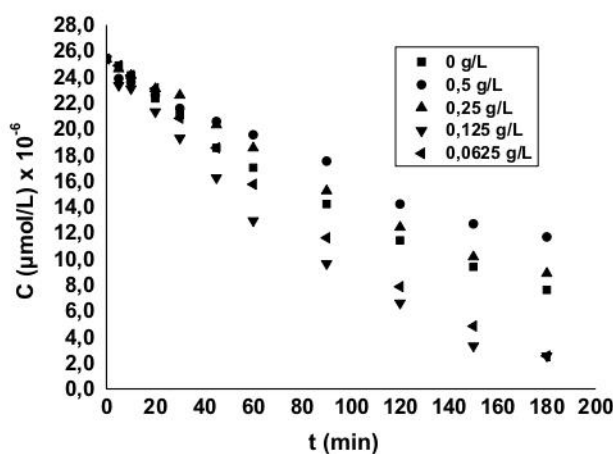


Fig. 7 Kinetic degradation of MV2B, ([MV2B] = 10 mg/L; pH = 7; V=500 mL, activation temperature = 180°)

Table 1 Kinetic results of the dye degradation

[Zr-fum MOF] (g/L)	E	Standard errors	X	Standard errors	k (min ⁻¹)	Standard errors	R ²	Standard errors
0	1.16 × 10 ⁻⁶	2.19 × 10 ⁻⁰⁶	2.44 × 10 ⁻⁵	2.12 × 10 ⁻⁰⁶	0.0071	9.45 × 10 ⁻⁰⁴	0.998	3.18 × 10 ⁻¹³
0.0625	-5.14 × 10 ⁻⁰⁵	3.59 × 10 ⁻⁰⁵	7.72 × 10 ⁻⁵	3.58 × 10 ⁻⁰⁵	0.0022	1.17 × 10 ⁻⁰³	0.997	8.14 × 10 ⁻¹³
0.125	-5.99 × 10 ⁻⁰⁶	4.42 × 10 ⁻⁰⁶	3.12 × 10 ⁻⁰⁶	4.25 × 10 ⁻⁰⁶	0.0076	1.63 × 10 ⁻⁰³	0.995	1.68 × 10 ⁻¹²
0.25	-1.28 × 10 ⁻⁰⁴	2.50 × 10 ⁻⁰⁴	1.54 × 10 ⁻⁰⁴	2.50 × 10 ⁻⁰⁴	0.0007	1.25 × 10 ⁻⁰³	0.996	5.03 × 10 ⁻¹³
0.5	-3.20 × 10 ⁻⁰⁵	8.51 × 10 ⁻⁰⁵	5.66 × 10 ⁻⁰⁵	8.49 × 10 ⁻⁰⁷	0.0016	2.61 × 10 ⁻⁰³	0.985	1.38 × 10 ⁻¹²

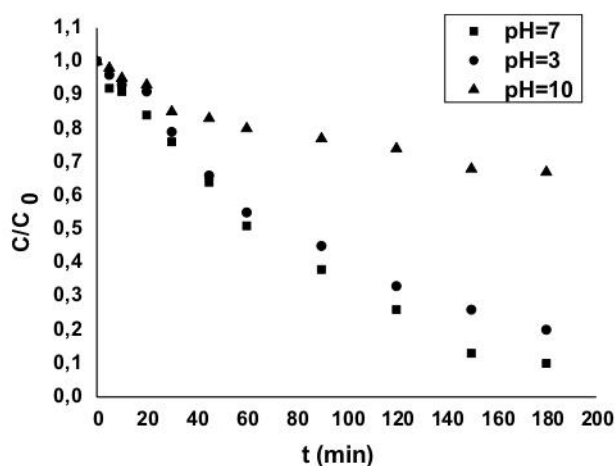


Fig. 8 The photocatalytic degradation of MV2B under different pH values, (MV2B) = 10 mg/L; [Zr-fum MOF] = 0.125 g/L V = 500 mL, activation temperature = 180°

which is in concordance with what was reported about the deactivation of $\cdot\text{OH}$ at high pH levels [55].

Conclusion

Zr-fum MOF as a novel heterogeneous photocatalyst has been successfully sono-chemically synthesized and characterized by using X-ray diffraction, Brunauer–Emmett–Teller, and Thermo Gravimetry Analysis. The photodegradation investigation of Methyl Violet 2B (MV2B) using Zr-fum MOF under UV light irradiation was investigated and showed satisfactory results. The maximum adsorption capacity of Zr-fum MOF was 90% of MV2B under operator conditions of pH = 7, [MV2B] = 10 mg/L, and [Zr-fum] = 0.125 g/L. The photocatalytic results indicate that the non-modified MOF exhibits effective UV-light driven photodegradation of MV2B and could be a promising heterogeneous photocatalyst for degradation of organic dyes.

Acknowledgement The authors are grateful for the support provided by the Algerian Ministry for Education and Research and the Institute Charles Gerhardt of Montpellier (France).

Author contributions Leila BOUKLI-HACENE designed the study and wrote the manuscript. Meryem SAIDI carried out the synthesis and the characterization of Zr-fum MOF. Meryem SAIDI with the help of Amina BENOMARA carried out photocatalytic experiments. Malika Mokhtari provided suggestions on the design of the photocatalytic experiments. All authors reviewed the manuscript.

Compliance with ethical standards

Competing interests The authors declare that they have no competing interests.

References

1. Dahri MK, Kooh MRR, Lim LBL (2016) Adsorption of toxic methyl violet 2B dye from aqueous solution using *Artocarpus heterophyllus* (Jackfruit) seed as an adsorbent. *Am Chem Sci Int J* 15(2):1–12. <https://doi.org/10.9734/ACSJ/201627127>
2. Zhou EH (2017) Photocatalytic degradation of organic dyes by a stable and biocompatible Zn(II) MOF having ferulic acid: experimental findings and theoretical correlation. *J Mol Struct* 1149:352–356
3. Sharma VK, Feng M (2017) Water depollution using metal-organic frameworks-catalyzed advanced oxidation processes. *J Hazard Mater* 372:3–16
4. Wang C, Li J, Lv X, Zhang Y, Guo G (2014) Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks. *Energy Environ Sci* 7:2831–2867
5. Byrne C, Subramanian G, Pillai SC (2017) Recent advances in photocatalysis for environmental applications. *J Environ Chem Eng* 6:3531–3555
6. Dias EM, Petit C (2015) Towards the use of metal-organic frameworks for water reuse: a review of the recent advances in the field of organic pollutants removal and degradation and the next steps in the field. *J Mater Chem A* 3:22484–22506
7. Wang CC et al (2016) Photocatalytic Cr(VI) reduction in metal-organic frameworks: a mini-review. *Appl Catal B Environ* 193:198–216
8. Wu Z et al (2017) Photocatalytic decontamination of wastewater containing organic dyes by metal-organic frameworks and their derivatives. *Chem Cat Chem* 9:41–64
9. Ban JJ et al (2017) Mesoporous ZnO microcube derived from a metalorganic framework as photocatalyst for the degradation of organic dyes. *J Solid State Chem* 256:151–157
10. Mendiratta S et al (2017) Zn(II)-based metal-organic framework: an exceptionally thermal stable, guest-free low dielectric material. *J Mater Chem C* 5:1508–1513
11. Hamon L et al (2009) Comparative study of hydrogen sulfide adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) metal-organic frameworks at room temperature. *J Am Chem Soc* 131:8775–8777
12. Hu P et al (2018) Preparation of highly-hydrophobic novel N-coordinated UiO-66(Zr) with dopamine via fast mechano-chemical method for (CHO-/Cl-)-VOCs competitive adsorption in humid environment. *Chem Eng J* 332:608–618
13. Zhu B et al (2012) Iron and 1,3,5-Benzenetricarboxylic metal-organic coordination polymers prepared by solvothermal method and their application in efficient As(V) removal from aqueous solutions. *J Phys Chem C* 116:8601–8607
14. Jabbari V, Veleta JM, Zarei-Chaleshtori M, Gardea-Torresdey J, Villagrán D (2016) Green synthesis of magnetic MOF@GO and MOF@CNT hybrid nanocomposites with high adsorption capacity towards organic pollutants. *Chem Eng J* 304:774–783
15. Lee JY et al (2009) Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem Soc Rev* 38:1450–1459
16. Zhou JJ et al (2015) In situ growth of CdS nanoparticles on UiO-66 metal-organic framework octahedrons for enhanced photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation. *Appl Surf Sci* 346:278–283
17. Huang W, Liu N, Zhang X, Wu M, Tang L (2017) Metal-organic framework g-C₃N₄/MIL-53(Fe) heterojunctions with enhanced photocatalytic activity for Cr(VI) reduction under visible light. *Appl Surf Sci* 425:107–116
18. Pi Y et al (2017) Formation of willow leaf-like structures composed of NH₂-MIL68(In) on a multi-functional multiwalled carbon nanotube backbone for enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI). *Nano Res* 10:3543–3556
19. Arroussi A, Gaffour H, Mokhtari M, Boukli-Hacene L (2019) Investigating metal-organic framework based on nickel (II) and benzene 1,3,5-tricarboxylic acid (H₃BTC) as a new photocatalyst for degradation of 4-nitrophenol. *Int J Environ Stud* 77:137–151
20. Li JR (2013) Porous materials with pre-designed single-molecule traps for CO₂ selective adsorption. *Nat Commun* 4:1538
21. Li JR, Sculley J, Zhou HC (2012) Metal-organic frameworks for separations. *Chem Rev* 112:869–932
22. Adhikari AK, Lin KS (2016) Improving CO₂ adsorption capacities and CO₂/N₂ separation efficiencies of MOF-74(Ni, Co) by doping palladium-containing activated carbon. *Chem Eng J* 284:1348–1360

23. Rosi NL et al (2003) Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science* 300:1127–1129
24. Collins DJ, Zhou HC (2007) Hydrogen storage in metal-organic frameworks. *J Mater Chem* 17:3154–3160
25. Alezi D et al (2015) MOF Crystal chemistry paving the way to gas storage needs: aluminum-based soc-MOF for CH₄, O₂, and CO₂ storage. *J Am Chem Soc* 137:13308–13318
26. Ma S, Zhou HC (2010) Gas storage in porous metal-organic frameworks for clean energy applications. *Chem Commun* 46:44–53
27. Wang C, Wang P, Feng L (2012) Influence of organic carboxylic acids on self-assembly of silver(I) complexes containing 1,2-bis(4-pyridyl)ethane ligands. *Transit Met Chem* 37:225–234
28. Sun LB et al (2012) Metal-organic polyhedra confinement in silica nanopores. *J Am Chem Soc* 134:15923–15928
29. Xie Y et al (2014) Unusual preservation of polyhedral molecular building units in a metal-organic framework with evident desymmetrization in ligand design. *Chem Commun* 50:563–565
30. Zhou HC, Long JR, Yaghi OM (2012) Introduction to metal-organic frameworks. *Chem Rev* 112:673–674
31. Alvaro M, Carbonell E, Ferrer B, Xamena FXL, Garcia H (2007) Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF). *Chem Eur J* 13:5106–5112
32. Jiang D, Mallat T, Krumeich F, Baiker A (2008) Copper-based metal-organic framework for the facile ring-opening of epoxides. *J Catal* 257:390–395
33. Hasegawa S et al (2007) Three-dimensional porous coordination polymer functionalized with amide groups based on tridentate ligand: selective sorption and catalysis. *J Am Chem Soc* 129:2607–2614
34. Kovtunov KV, Zhivonitko VV, Corma A, Koptuyug IV (2010) Parahydrogen-induced polarization in heterogeneous hydrogenations catalyzed by an immobilized Au(III) complex. *J Phys Chem Lett* 1:1705–1708
35. Wang Q et al (2020) Recent advances in MOF-based photocatalysis: environmental remediation under visible light. *Inorg Chem Front* 7:300–339
36. Sun D, Li Z (2017) Robust Ti- and Zr-based metal-organic frameworks for photocatalysis. *Chin J Chem* 35:135–147
37. Silva CG, Luz I, Xamena FX, Corma A, Garcia H (2010) Water stable Zr-benzenedicarboxylate metal-organic frameworks as photocatalysts for hydrogen generation. *Chem Eur J* 16:11133–11138
38. Sun D et al (2013) Studies on photocatalytic CO₂ reduction over NH₂-Uio-66(Zr) and its derivatives: towards a better understanding of photocatalysis on metal-organic frameworks. *Chem Eur J* 19:14279–14285
39. Long J et al (2012) Amine-functionalized zirconium metal-organic framework as efficient visible-light photocatalyst for aerobic organic transformations. *Chem Commun* 48:11656–11658
40. Saidi M, Giorgi M, Boukli-hacene L (2019) Sonochemical synthesis and crystal structure of dimethylammonium bis[3-carboxy-2-(dimethylamino)propanoato-κ²N,O¹]chloridochromium(II) monohydrate. *Acta Cryst E* 75:604–606. <https://doi.org/10.1107/S205698901900471>
41. Gaab M, Trukhan N, Maurer S, Gummaraju R, Muller U (2012) The progression of Al-based metal-organic frameworks – from academic research to industrial production and applications. *Microporous Mesoporous Mater* 157:131–136
42. Gold R et al (2012) Placebo-controlled phase 3 study of oral BG-12 for relapsing multiple sclerosis. *N Engl J Med* 367:1098–1107
43. Horakova E, Vyskocil V, Berek J (2016) Interaction study of methyl violet 2B with DNA and voltammetric determination of DNA in aqueous solutions. *Monatsh Chem* 147:119–126
44. David J et al (2016) Study of the reaction mechanisms involved in the formation of zirconium oxycarbide from metal-organic frameworks (MOFs) precursors. *J Alloys Compd* 680:571–585
45. Wißmann G et al (2012) Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF. *Microporous Mesoporous Mater* 152:64–70
46. Zahn G et al (2015) A water-born Zr-based porous coordination polymer: modulated synthesis of Zr-fumarate MOF. *Microporous Mesoporous Mater* 203:186–194
47. Pelaez M et al (2012) A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl Catal B Environ* 125:331–349
48. Keane DA et al (2014) Solar photocatalysis for water disinfection: materials and reactor design. *Catal Sci Technol* 4:1211–1226
49. Banerjee S et al (2014) New Insights into the mechanism of visible light photocatalysis. *J Phys Chem Lett* 5:2543–2554

50. Ahmed S, Rasul MG, Brown R, Hashib MA (2011) Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. *J Environ Manag* 92:311–330
51. Furukawa H et al (2014) Water adsorption in porous metal–organic frameworks and related materials. *J Am Chem Soc* 136:4369–4381
52. Lente G (2015) Solving rate equations. In: *Deterministic kinetics in chemistry and systems biology: the dynamics of complex reaction networks*. Springer International Publishing, Cham
53. Guettaia D, Boudjemaa A, Bachari K, Mokhtari M (2018) Enhanced performance of Fe-JUL-15 prepared by ultrasonic method through the photo-degradation of ibuprofen. *Environ Prog Sustain Energy* 37:738–745
54. Kasiri MB, Aleboyeh H, Aleboyeh A (2008) Degradation of acid blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Appl Catal B Environ* 84:9–15
55. Ejhieh AN, Khorsandi M (2010) Photodecolorization of eriochrome black T using NiS–P zeolite as a heterogeneous catalyst. *J Hazard Mater* 176:629–637

Publisher's Note: Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Zirconium-Based Metal Organic Frameworks for the Capture of Carbon Dioxide and Ethanol Vapour. A Comparative Study

Meryem Saidi, Phuoc Ho, Pankaj Yadav, Fabrice Salles, Clarence Charnay, Luc Girard, Leila Boukli-Hacene, Philippe Trens

► **To cite this version:**

Meryem Saidi, Phuoc Ho, Pankaj Yadav, Fabrice Salles, Clarence Charnay, et al.. Zirconium-Based Metal Organic Frameworks for the Capture of Carbon Dioxide and Ethanol Vapour. A Comparative Study. *Molecules*, MDPI, 2021, 26 (24), pp.7620. 10.3390/molecules26247620 . hal-03494621

HAL Id: hal-03494621

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03494621>

Submitted on 19 Dec 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Article

Zirconium-Based Metal Organic Frameworks for the Capture of Carbon Dioxide and Ethanol Vapour. A Comparative Study

Meryem Saidi ^{1,2}, Phuoc Hoang Ho ¹, Pankaj Yadav ¹, Fabrice Salles ¹, Clarence Charnay ¹, Luc Girard ³, Leila Boukli-Hacene ² and Philippe Trens ^{1,*}

¹ Institut Charles Gerhardt des Matériaux (ICGM), Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, 34090 Montpellier, France; meyriem.saidi@gmail.com (M.S.); hoangphuocho@gmail.com (P.H.H.); pankaj.yadav@umontpellier.fr (P.Y.); fabrice.salles@umontpellier.fr (F.S.); clarence.charnay@umontpellier.fr (C.C.)

² Department of Chemistry, Tlemcen University, Tlemcen BP 119, Algeria; leila.bouklihacene@univ-tlemcen.dz

³ Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), Univ. Montpellier, CNRS, ENSCM, CEA, 30207 Bagnols sur Cèze, France; luc.girard@enscm.fr

* Correspondence: Philippe.trens@enscm.fr



Citation: Saidi, M.; Ho, P.H.; Yadav, P.; Salles, F.; Charnay, C.; Girard, L.; Boukli-Hacene, L.; Trens, P. Zirconium-Based Metal Organic Frameworks for the Capture of Carbon Dioxide and Ethanol Vapour. A Comparative Study. *Molecules* **2021**, *26*, 7620. <https://doi.org/10.3390/molecules26247620>

Academic Editors: Gaulthier Rydzek, Qingmin Ji, Fabien Grasset and Amir Pakdel

Received: 26 November 2021
Accepted: 13 December 2021
Published: 15 December 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: This paper reports on the comparison of three zirconium-based metal organic frameworks (MOFs) for the capture of carbon dioxide and ethanol vapour at ambient conditions. In terms of efficiency, two parameters were evaluated by experimental and modeling means, namely the nature of the ligands and the size of the cavities. We demonstrated that amongst three Zr-based MOFs, MIP-202 has the highest affinity for CO₂ (−50 kJ·mol^{−1} at low coverage against around −20 kJ·mol^{−1} for MOF-801 and Muc Zr MOF), which could be related to the presence of amino functions borne by its aspartic acid ligands as well as the presence of extra-framework anions. On the other side, regardless of the ligand size, these three materials were able to adsorb similar amounts of carbon dioxide at 1 atm (between 2 and 2.5 μmol·m^{−2} at 298 K). These experimental findings were consistent with modeling studies, despite chemisorption effects, which could not be taken into consideration by classical Monte Carlo simulations. Ethanol adsorption confirmed these results, higher enthalpies being found at low coverage for the three materials because of stronger van der Waals interactions. Two distinct sorption processes were proposed in the case of MIP-202 to explain the shape of the enthalpic profiles.

Keywords: adsorption; metal organic framework; carbon dioxide; ethanol

1. Introduction

In recent decades, the consumption of fossil fuels has increased alarmingly to meet world population needs, in terms of economy and industry. The latter emits a large amount of CO₂ into the atmosphere, which causes major climatic issues and therefore a real danger for our environment. Indeed, according to the literature, the concentration of CO₂ in the atmosphere has increased considerably, passing from 340 ppm in 1980 to 408 ppm in 2019 [1]. However, other threats also affect our environment, namely volatile organic compounds (VOCs) [2]. A majority of these products have been designated as factual air pollutants [3–5], knowing that the Health Effects Institute has plainly designated air pollution as the fifth risk factor for mortality in the world in 2019 [6].

To solve these environmental issues, it is important to find appropriate techniques for capturing CO₂ and volatile organic compounds that can be beneficial in agriculture and industry [7]. The adsorption technology remains by far the best method to remove and capture VOCs and CO₂, for its ease and flexibility [1,8]. However, it is necessary to choose the appropriate sorbent which represents the most important factor of this technological approach, as its efficiency has a direct impact on investment and operating costs [2].

Activated carbon (ACs) and zeolites are very common adsorbents which have therefore been extensively studied for this purpose. Activated carbons have a large specific

surface area and a well-developed porous structure, which justify the interest in the various works carried out. However, many drawbacks can be mentioned concerning this porous material. For instance, it has been proven that ACs suffer from a regeneration problem, which presents a significant weakness on a large scale; as well as a flammability risk, particularly through exothermic adsorption [9–12]. This is why, because of its very low cost, it is usually replaced after use. Additionally, Lai et al. noted that its amorphous structure limits the improvement of its performance for VOC removal [13]. Concerning carbon dioxide capture, Ghanbari et al. mentioned the low sorption capacity of ACs at ambient temperatures due to the lack of specific ACs/CO₂ interaction as the surface functions of ACs are mostly acidic functions [1].

Other very common sorbents are the zeolites family, which possess a high specific surface area, well-defined pore structure, and great thermal stability. Some studies highlighted some disadvantages presented by zeolites, including a rather complex synthesis and high-cost reactants such as tetraethyl orthosilicate and cetyltrimethyl ammonium bromide that must be removed after synthesis, usually by total oxidation. It must be underlined that some zeolites can be found readily in the nature such as chabazite or mordenite. However, their structures are therefore defined, which raises a question about their versatility, especially when specific interaction are required. Additionally, some of them proved to be unstable in humid atmospheres, which is a clear limitation for real applications where water is always present [14,15].

As alternatives, metal–organic frameworks (MOFs) are a new class of hybrid porous adsorbents constructed from inorganic subunits, linked by organic ligands (carboxylates, imidazolates, or phosphonates). They have several key characteristics such as large specific surface areas, a wide variety of structures, and large pore volumes [16]. Many studies have pointed out that some MOFs also exhibit excellent VOCs and CO₂ adsorption capacities [1,2,17–23]. Furthermore, unlike MOF-5 or HKUST-1 [24,25], some MOFs present high stability in water, which is a prerequisite for VOCs or CO₂ capture in ambient conditions [22,26]. It is the case of MOFs based on ‘hard’ metal ions such as Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ bound to organic carboxylate ligands [27]. As the ligands can be functionalized before the MOF syntheses or using post-functionalization approaches, it is therefore possible to design specific materials that are able to interact with particular sorbates [26]. Vellingiri et al. studied the toluene adsorption capacity of four MOFs (MOF-5, MIL-101 (Fe), MOF-199, and ZIF-67). Beyond the contrasted sorption capacities of these MOFs [28], these authors pointed out that the carboxylic group in MOF-199 and the presence of nitrogen atoms in ZIF-67 contributed considerably to the adsorption capacity, via hydrogen bonding. Another example has been recently published by He et al. These authors emphasized the importance of nitrogen function in CO₂ sorption processes [18]. They showed that an acid-base bond was formed by the reaction between CO₂ and the basic nitrogen sites of MOFs. This conclusion is consistent with the recent work of Ma et al. [29]. These authors synthesized nanoporous carbons (MUCT) from MOF-5 and urea, leading to a CO₂ adsorption capacity of 3.71 mmol g^{−1} at 273 K under atmospheric pressure. They also concluded that the adsorption efficiency was tightly related to the presence of nitrogen atoms and alcohol functions in the MUCT structure.

Amongst MOFs exhibiting great textural and chemical stability, UiO materials centered around Zr are therefore promising stable materials for sorption purposes in industrial conditions. In this framework, Vellingiri et al. compared the sorption capabilities of UiO-66-(Zr) and UiO-66-(Zr)-NH₂ in the case of VOC capture [26,30–32]. These authors emphasized the importance of the amino group in the UiO-66-(Zr)-NH₂ cavities, which led to a clear improvement in the sorption of toluene compared to the original UiO-66-(Zr). If the functional group in the cavities of the MOFs are of prime importance in the frame of sorption, Ramsahye et al. demonstrated that confinement effects could also be responsible for an enhancement of the sorption, both in terms of the adsorbed amount at saturation of the porosity and in terms of the sorbate/MOF interaction [33]. Three MOFs were compared, including UiO-66-(Zr), and clear differences could be established in terms of sorption se-

lectivity and capacity, thus exemplifying the influence of the pore topology and therefore confinement effects. In MOFs, structural defects are also known to confer specific interaction useful for catalysis and separation purposes [34]. These defects can be provided in the structures mainly through missing linkers between building units. However, their number, their location, and their distribution are often difficult to define [35]. Defects induce several beneficial consequences by (i) increasing the pore size, (ii) creating space around the metal centers available for possible adsorbates, and (iii) giving rise to additional sites where sorption can also occur. In terms of their nature, these missing ligands induce coordinatively unsaturated sites in the material, resulting in open Lewis acid sites which can therefore play a major role in sorption purposes [36]. Many articles have reported on CO₂ and VOCs adsorption by UiO-66-(Zr), but very few articles tackled CO₂ and VOCs adsorption properties of other Zr-MOFs, especially with a smaller linker length and therefore smaller pore size. Very recently, the sorption properties of the three Zr-MOFs have been evaluated in different studies, principally for CO₂/N₂ or CO₂/CH₄ sorption selectivity. Chen et al. explored the ideal permeability-selectivity of the novel MOF-801/PIM-1 mixed-matrix membranes for enhanced CO₂/N₂ separation performance. It was concluded that the mixed membrane has high permeability and selectivity to carbon dioxide [37]. Sun et al. explored a new mixed-matrix material (MOF-801 incorporated in a polyether block amide (PEBA) mixed-matrix composite membrane) for CO₂ capture. The new mixed material showed a remarkable improvement both in CO₂ permeance and CO₂/N₂ selectivity compared with the pristine PEBA membrane [38]. Iacomi et al. presented a theoretical and experimental investigation on the propane and propylene adsorption in MOF-801, showing the preference for propane over propylene, thus suggesting the potential applicability of the Zr-fum-MOF in a propane/propylene separation [39]. Lv et al. studied the separation performance of MIP-202 for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ mixtures. MIP-202 exhibited an ultrahigh CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ adsorption selectivities. The interpretation given was the fact that CO₂ molecules could diffuse in the pore walls of the large cages which have a higher polarity while CH₄ or N₂ molecules could diffuse in the pore walls of the small cages which have a lower polarity [40]. The improved synthesis of Muc-Zr-MOF and its textural properties was investigated by Buragohain et al. [41]. This study highlighted the potential of this material for sorption of larger sorbates.

In the frame of our study, we therefore decided to focus on these three zirconium-based MOFs constructed using fumaric acid, aspartic acid or muconic acid as linkers (see Figure 1) for the adsorption of ethanol vapour and CO₂.

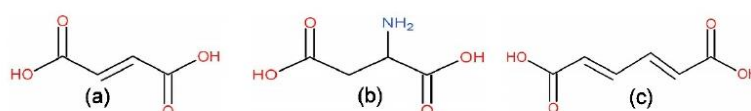


Figure 1. (a)-fumaric acid; (b)-aspartic acid; (c)-muconic acid.

MOF-801 is formed from Zr⁴⁺ ions and fumaric acid ligands, forming octahedral clusters positioned at the top of a cubic lattice (Figure 2) [42,43]. This MOF is already known for its high water stability [44] and its potential as a water harvesting device [45]. MIP-202 is formed from Zr⁴⁺ ions and L-aspartic acid ligands. It is isostructural to MOF-801. It is obtained by green synthesis (use of water as a solvent) and has several advantages, such as: it is a rather affordable linker, has a straightforward synthesis route without the use of any modulator [40,46], and has a good synthetic yield. More importantly, the ligands of this MOF bear NH₂ functional groups, which have been shown to enhance the adsorption efficiency of acidic species, *vide supra*. More precisely, in acidic conditions for the synthesis, the linker groups bear -NH₃⁺ electrically equilibrated by Cl⁻ [44]. The last MOF evaluated is Muc-Zr MOF (see Figure 2). This MOF formed from Zr⁴⁺ ions and trans muconic acid ligands is isostructural to UiO-66-(Zr) [41]. This MOF possessing olefinic linkers therefore has larger micropores compared to the other microporous materials

studied in this work. In the following, we performed the synthesis of the three Zr-based MOFs, and after thorough characterization, we measured their gas adsorption (CO_2 and ethanol) capacities in order to explore the influence of the MOFs' morphology and the nature of the ligands over their gas sorption behavior.

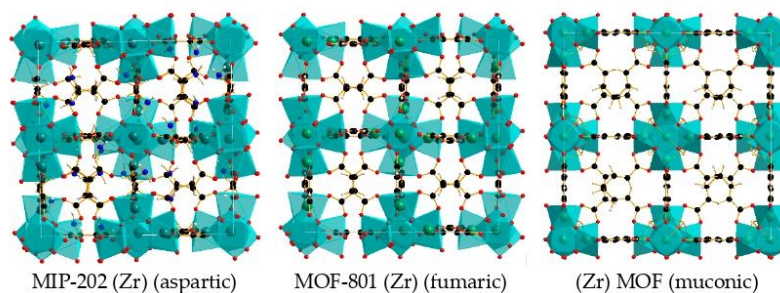


Figure 2. Structures of the three MOFs investigated (black: carbon, red: oxygen, green: Zr, blue: nitrogen, white: hydrogen).

2. Results and Discussion

2.1. Characterization of MOFs

The XRD patterns of the synthesized solids shown in Figure 3 are very similar to those documented in the literature [40,42]. MOF-801 and MIP 202 are isostructural, with the main peaks situated at 2θ equal to 8.77, 10.09, 30.10 and 8.65, 10.07, 30.10, respectively.

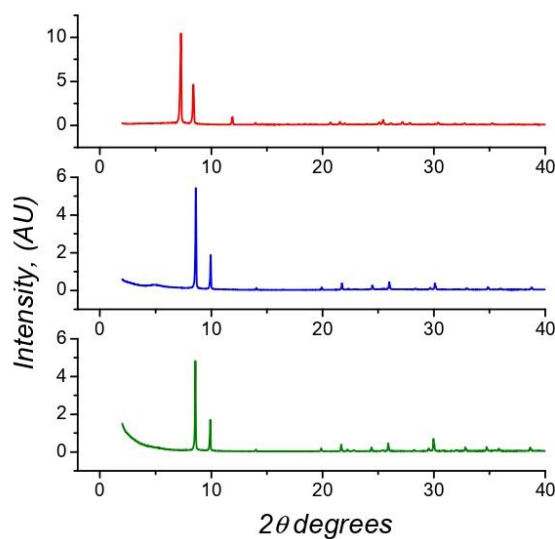


Figure 3. X-ray diffraction patterns of the synthesized MOFs: (top) Muc-Zr MOF; (middle) MIP-202 MOF and (bottom) MOF-801.

These patterns can be indexed in the cubic space group $\text{Pn}\bar{3}$. In this space group, the crystal structure is characterized by an octahedral cavity and two tetrahedral cavities. The latter are crystallographically independent and differ in size (5.6 Å and 4.8 Å diameter). The diameter of the octahedral cavity is 7.4 Å [40–43]. These values are in good agreement with the pore size distribution obtained from the theoretical structures optimized by DFT (see

below). It should be noted that the precision of the calculations leads to the observation of two separated peaks (above 3 Å for Muc-Zr and lower than 3 Å for MIP-202 and MOF-801) in some range which correspond to similar pores. MIP-202 and MOF-801 have almost identical crystallographic parameters ($a = 17.8348$ Å for MOF-801 and $a = 17.8260$ Å for MIP-202), which is consistent with the length similarity of the two linkers. However, the environment of the cavities of MIP-202 is very different to that of Zr-fumarate as all amino groups are located in the inner walls of the pores of MIP-202 [44]. According to Lv et al., the two types of cages (large octahedral and small tetrahedral cages) are in a 5:8 large cages to small cages ratio [40]. The X-ray powder diffraction (XPRD) of Muc-Zr MOF shows main diffraction peaks located at 7.27, 8.39, and 11.09 2θ values. These values are almost identical to those found for UiO-66 (Zr) [47]. Muc-Zr MOF is therefore isostructural to UiO-66 (Zr) with a cubic structure made of octahedral and tetrahedral microporous cages (7.5 Å and ~12 Å). From the theoretical pore size distribution, the two pores give similar pore sizes due to the spherical model used to probe the cavity size, and therefore very different from octahedral or tetrahedral shapes (see below).

The thermogravimetric analyses of the prepared MOFs are compared in Figure 4.

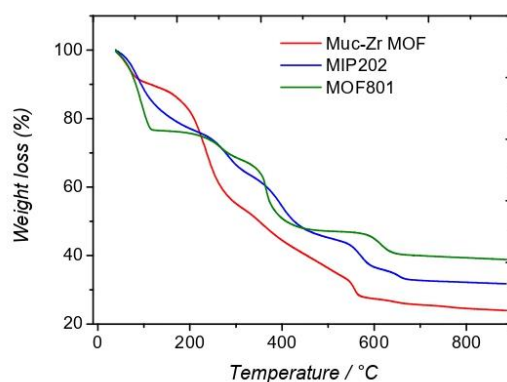


Figure 4. Thermograms of MOFs: (green) MOF-801, (blue) MIP-202, and (red) Muc-Zr MOF.

We note that the three MOFs were prepared using different ligands and modulators, thus inducing differences in terms of weight losses and thermal stability. However, general trends can be observed. At low temperatures, adsorbed water is removed, followed by the decomposition of the ligands and the formation of zirconium oxide at high temperatures. Concerning the water removal, its extent differs between Muc-Zr MOF on one side, and MIP-202 and MOF-801 on the other side. In the latter cases, the weight loss is around 23% up to 150 °C, whereas in the case of Muc-Zr MOF, the water removal is only ~9% at 120 °C. It can be deduced that Muc-Zr MOF is less hydrophilic than the other MOFs. These weight loss differences could originate from the drying stage of the materials; however, they have been placed in the same climatic oven for the same duration. These weight losses are consistent with former studies, which supports our suggestion [28,40,48,49].

In this temperature region, the weight loss is much faster in the case of MOF-801, compared to the other materials. This is likely due to the presence of physisorbed water in the mesopores of this material (see below). As confinement effects are directly related to the size of the pores, it can be deduced that water desorption can take place faster in mesopores compared to that observed for the microporous muc-Zr MOF and MIP-202 [48,49].

At higher temperatures, the decomposition of the ligands takes place between 250 and 450 °C, which agrees well with the known decomposition of bulk ligands that occurs at 290–400 °C. At around 550–700 °C, a step can also be assigned to the decomposition of the ligand evolving from the material as CO₂ formed from carbonate ions bonding to zirconium cations [50]. However, in the case of MOF-801 and MIP-202, an additional sub-

step is present at around 250 °C. This sub-step is not present in the thermal analyses already published, which suggests that some impurity could be present in our materials. Even if the materials were carefully washed and dried before characterization procedures, some DMF or formic acid molecules could have remained trapped in the micropores of Muc-Zr MOF and MOF-801. As formic acid and DMF have a bulk vaporization temperature of 101 °C and 153 °C, respectively, the weight losses observed at 250 °C could be related to the removal of these species, which are strongly bound to the surface of the micropores of the MOFs.

The purity of the materials was further investigated using Fourier transform infrared spectroscopy. The transmittance spectra are shown in Figure S2. They are consistent with published spectra [41,44,48]; however, there are some extra bands that require some attention. In the case of MOF-801, whereas the band located at 1399 cm^{-1} corresponds to the C-C bond of the fumaric acid, the bands situated at 1600 cm^{-1} and 1255 cm^{-1} correspond to the C=O bond likely assigned to the DMF solvent and to the C=O bond attributed to the formic acid used as modulator, respectively [50]. The presence of DMF in Muc-Zr MOF can be found at 1650 cm^{-1} along with the bands related to muconic acid in the region 1615 cm^{-1} –1385 cm^{-1} (C-O bonds of trans, trans muconic acid), and at lower wavenumbers for the C=C bonds (810, 740 and 710 cm^{-1}).

MIP-202 was prepared in aqueous solution without modulator. The corresponding infrared spectrum mainly shows the presence of aspartic ligands, the transmittance band at 1652 cm^{-1} corresponding to its C=O bond, the asymmetric bands between 3490 and 3380 cm^{-1} corresponding to the amino function vibration, whereas the bands located in the region 1220 cm^{-1} –1020 cm^{-1} can be assigned to the C-N stretching. From these observations, it can be concluded that formic acid and DMF can be found in these materials as traces.

The textural properties of the prepared materials were evaluated by nitrogen adsorption at 77 K. The corresponding sorption isotherms are shown in Figure 5 (left) and the textural parameters are gathered in Table 1. These were calculated using the BET method. The average pore diameter of the different materials was derived using the BJH method on the desorption branch of the sorption isotherm, taking $p/p^\circ = 0.85$ as the starting point for the derivation. The external surface areas were calculated using the t -plot method.

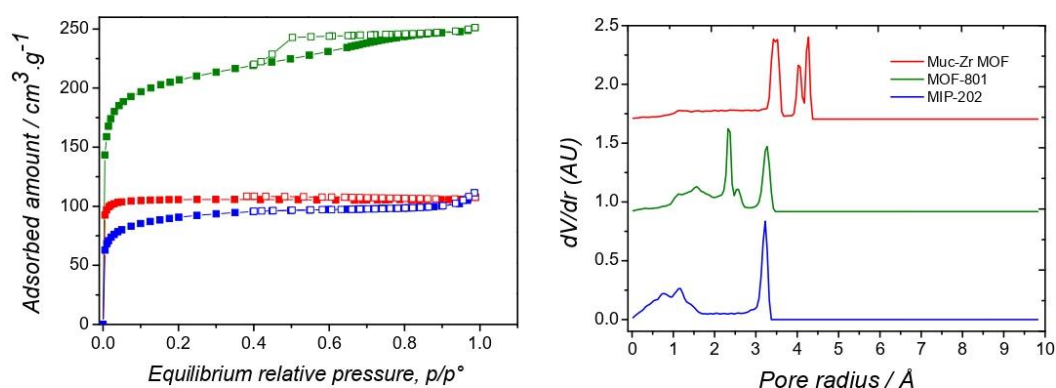


Figure 5. (Left) Nitrogen sorption isotherms. (Green) MOF-801, (red) Muc-Zr MOF, (blue) MIP-202. Open symbols correspond to the desorption branches of the sorption isotherms. (Right) Pore size distribution of (red) Muc-Zr MOF, (green) MOF-801, (blue) MIP-202.

Table 1. Textural parameters after nitrogen adsorption at 77 K.

	Specific Surface Area (Langmuir)/m ² ·g ⁻¹	Pore Volume/cm ³ ·g ⁻¹	External Surface Area/m ² ·g ⁻¹	Average Mesopores Diameter/Å
Muc-Zr MOF	462	0.157	14	-
MOF-801	920	0.230	205	68
MIP-202	405	0.09	106	-

They are type I sorption isotherms, according to the IUPAC classification, typical for microporous materials. After a strong nitrogen uptake at very low relative pressure, corresponding to the filling of the micropores, the sorption isotherms exhibit rather flat plateaus. This is the indication that the external surface of the materials is moderate compared to the total surface. This is especially the case of Muc-Zr MOF whose external surface area is only 14 m²·g⁻¹ (see Table 1). The adsorbed amount at saturation observed in the case of MOF-801 is very high, compared to the other microporous materials. Additionally, a slight inflexion of the adsorption isotherm curve can be observed at $p/p^0 = \sim 0.7$. This can be related to the occurrence of some large mesopores. These mesopores could have been produced by the presence of defects, or lacunaries, in MOF-801. As the structures of MOF-801 and MIP-202 are isorecticular, the difference in specific surface areas (920 m²·g⁻¹ and 405 m²·g⁻¹, respectively) could originate from the different particle size leading to different external surface areas (205 m²·g⁻¹ and 106 m²·g⁻¹, respectively) but also from these mesopores. In addition, the presence of Cl⁻ in the structure of MIP-202 can prevent from the entrance of N₂ molecules and therefore limit the accessible specific surface area. The high specific surface area of MOF-801 is confirmed by Ke et al. [51]. However, in that study, the specific surface area was not discussed in terms of mesoporosity. The presence of mesopores in our material is confirmed by the wide H2 hysteresis loop only observed for this material, and their average size is 68 Å.

The micropores size distribution could also be determined by molecular simulations. The results are presented in Figure 5 (right). Muc-Zr MOF shows two distinct types of micropores, which have radii of 4.27 Å and 3.52 Å. In contrast, the isostructural MOF-801 and MIP-202 have a similar main pore size, located at a radius of 3.27 Å. These results can be related to the larger size of the muconic ligand compared to the fumaric or the aspartic ligands. At lower pore radius, wide and rather flat peaks could be related to the windows of the cavities, which would therefore range between 2 Å and 3 Å diameter. It can be also noted that these calculations were performed by assuming perfect crystals, and therefore pure microporous materials. It is therefore not surprising at all to see no mesoporosity in the case of MOF-801. However, the existence of 2.3–2.4 Å radius pores (corresponding to the pores in the Zr cluster) should be excluded from the discussion in MOF-801 and MIP-202. In order to compare the three structures, the accessible specific surface area can be visualized in the snapshots of the Figure 6. It can be seen that the nitrogen molecule can visit the different pores of Muc-Zr, while it is more localized in MIP-202 and MOF-801. Using the strategy proposed by Düren et al., it is possible to extract from the crystal structures the specific surface area and the pore volume for each solid. The corresponding data are reported in Table 2.

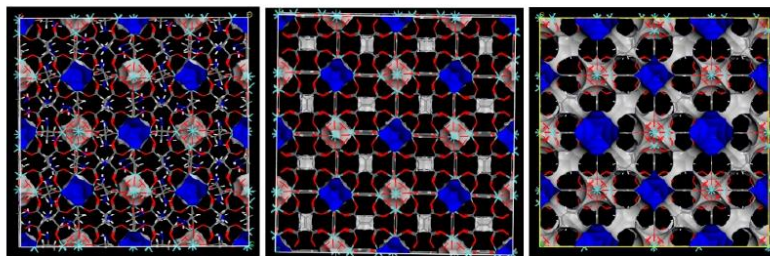


Figure 6. (Left) MIP-202, (middle) MOF-801 and (right) Muc-Zr MOF structures with the specific surface area accessible to N₂ (blue and grey).

Table 2. Theoretical values for specific surface area for N₂ and pore volume for the investigated solids.

	Specific Surface Area/m ² ·g ⁻¹	Pore Volume/cm ³ ·g ⁻¹
MIP-202	240	0.27
MOF-801	543	0.32
Muc-Zr MOF	1518	0.50

The comparison between experimental and theoretical values unambiguously confirms that the Muc-Zr MOF should contain some impurities since the theoretical values are higher than the experimental ones. This could be due to some residual DMF, used as a solvent, as already shown by Guillerm et al. [47]. In their study, they found a specific surface area of 705 m²·g⁻¹ after activation at 250 °C. At this temperature, however, the authors concluded that the material already underwent some thermal degradation, leading to lower specific surface areas. In contrast, for MOF-801 and MIP-202, the values are in the same order of magnitude and the differences can be explained by the flexibility of the framework (rotations of the ligands, relaxation of the chemical bonds, etc.) allowing to accommodate N₂ molecules in the experiments while the simulations fail to reproduce such behavior. It follows that the order of pore volume is the following: MIP-202 < MOF-801 < Muc-Zr. Additionally, the differences in pore volume between experimental and theoretical values in MIP-202 can be explained by the presence of the extra-framework anions (Cl⁻) which can prevent the entrance of N₂ in some pores.

The morphology of the prepared materials was investigated using SEM. The corresponding pictures are presented in Figure S3. MOF-801 and MIP-202 exhibit smaller particle size compared to Muc-Zr MOF, which is consistent with our conclusions from experimental nitrogen adsorption. Additionally, the latter has aggregated particles which lowers its accessible external surface even more. Even if some large square-based bipyramids can be seen, most of the crystalline particles likely underwent some coalescence during their synthesis. By comparing the different solids, similar particles sizes can be noticed in the case of MIP-202 and MOF-801. However, in the latter case, isolated particles appear more distinctive, suggesting less aggregation and, therefore, a higher external surface area.

2.2. Carbon Dioxide Adsorption

Some recent sorption studies investigated the possibility to adsorb CO₂ or VOCs at rather low pressure and room temperature [17,21]. The reason behind this is probably to focus on realistic conditions as in the atmosphere these pollutants are diluted in air at room pressure. The three investigated MOFs were therefore tested in these greener conditions, and their performances were evaluated.

These experiments were performed using unusually large amounts of adsorbents (~100 mg), as moderate adsorption was expected at ambient pressure due to the rather moderate interaction involving CO₂ with MOFs [29,52]. Additionally, when the interactions ruling the sorption process are close to *kT*, room temperature is a parameter that classically

penalizes sorption. The carbon dioxide adsorption isotherms are presented in Figure 7. The shape of the sorption isotherms follows the same trends, regardless of the material studied. As expected, the CO₂/MOF affinity is not very high, as denoted by the rather moderate slope at low relative pressure. Additionally, the inflexion of the curves, which also reflects this affinity, is not very marked. This is more especially true in the case of Muc-Zr MOF and MOF-801, which suggests that these materials weakly interact with carbon dioxide molecules. It can be noted that up to 20 kPa in the case of MOF-801 and Muc-Zr, the adsorbed amount increases in linear fashion versus the relative pressure. This is an indication that the surface appears as homogeneous for CO₂ molecules. In contrast, in the case of MIP-202, there is a noticeable inflexion in the sorption isotherm located at $p = 10$ kPa. This inflexion can be interpreted as the change between two sorption regimes [53]. This shows the influence of high interaction sites (extra-framework anions (Cl⁻) and amine functions) as well as the impact of the framework on the CO₂ adsorption mechanism.

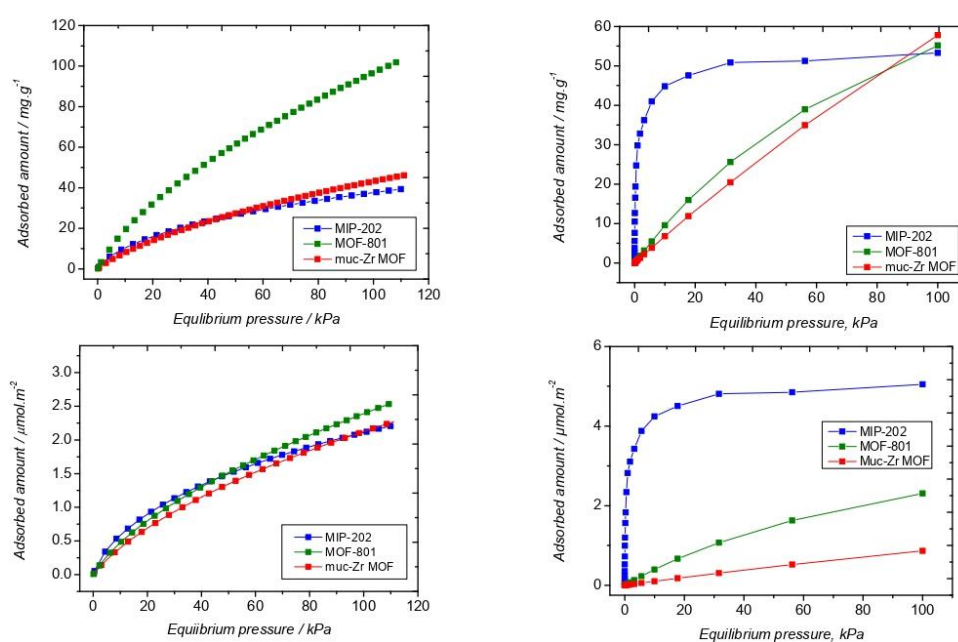


Figure 7. Carbon dioxide adsorption isotherms at 298 K by the prepared MOFs. (Red) Muc-Zr MOF, (green) MOF-801, (blue) MIP-202; (**top left**) experimental data, (**top right**) predicted data. Experimental data reported as per square meter. (**bottom left**) Simulated data reported as per square meter (**bottom right**).

It can be deduced that CO₂ has two different sorption regimes in MIP-202. In MIP-202, extra-framework anions and amino groups borne by the aspartic acid ligand likely are the main interaction for carbon dioxide. Once these sites are saturated, sorption can occur at higher pressures on the other sites in this MOF. In terms of theoretical adsorbed amounts, MOF-801 exhibits a slightly better sorption capacity, compared to MIP-202, which is consistent with the similar theoretical pore volumes (0.32 cm³/g for MOF-801 and 0.27 cm³/g for MIP-202). This is also consistent with the difference observed in terms of specific surface areas of these two materials. The morphological factors invoked above are therefore also responsible for the higher sorption capacity, (i) lower particle size, and (ii) higher external surface area. In general terms, the adsorbed amounts obtained are consistent with the literature. For instance, Grajciar et al. obtained a theoretical CO₂ adsorbed amount of ~130 mg.g⁻¹ in CuBTC at 1 bar. This result is not far from our own

results as CuBTC has a higher specific surface area [54]. Sun et al. prepared a PEBA matrix in which MOF-801 nanocrystals were incorporated. They reported an adsorbed amount of $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ at $p/p^\circ = 0.1$ when CO_2 was adsorbed on the MOF-801 crystals alone, which is less than the adsorbed amount obtained in our work [38]. Our results are also consistent with the theoretical sorption isotherms (Figure 7, top right). Indeed, the comparison of saturation capacities for Muc-Zr-MOF and MIP-202 between experimental and theoretical results show a very good agreement, while those for MOF-801 are drastically different due to the presence of mesopores. Differences between experimental and theoretical results at low loadings for MIP-202 regarding the highest affinity for CO_2 can be explained by the use of extra-framework anions (Cl^-) which are free of solvent and therefore directly available for adsorption in molecular simulations, while they can be already impacted by impurities (water or solvent molecules) present in the pores, which is consistent with its low experimental pore volume. However, the fair consistency between experiments and simulations validates the force fields developed here for the solids. The interaction involved can be better appreciated by plotting the adsorbed amount per square meter in order to discard the influence of the extent of the surface area onto the sorption properties of the materials (Figure 7, bottom). The adsorption isotherm obtained with MIP-202 exhibits a higher affinity, and the inflexion corresponding to the change of sorption process is more pronounced than in the case of the other materials. It is even more striking when looking at Figure 7 (bottom right), where the simulated sorption isotherms have plotted. The differences observed between the adsorbed amounts at 100 kPa can be related to the strong affinity of MIP-202 in contrast to other MOFs (as illustrated below by the theoretical adsorption enthalpy at low coverage), the effect of the confinement (MOF-801 has smaller pores compared to Muc-Zr-MOF) and probably the density/accessibility of the more energetical sites (strongly dependent from the size of the linkers). This representation therefore highlights the interpretations suggested above. The sorption capabilities of our Zr-based MOFs compared well with those of other MOFs, as highlighted by Li et al. and Ghanbari et al. in their reviews [1,17].

In terms of interactions, we also derived the isosteric heat of adsorption for the different systems, as shown in Figure 8.

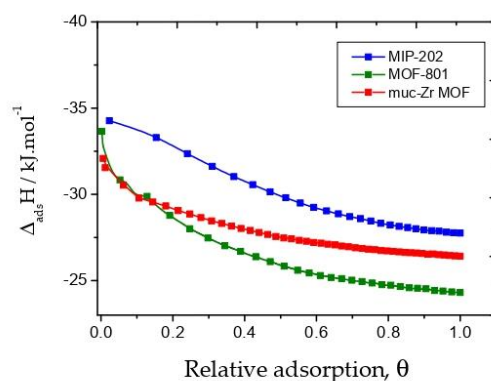


Figure 8. Isosteric heat of adsorption of CO_2 by the three MOFs obtained at temperatures of 273 K and 298 K.

Experimentally, the isosteric heats of adsorption were derived by measuring the sorption isotherms at two different temperatures (namely 298 K and 273 K) for the three materials. At low pressure, despite the difficulty of interpolating the experimental adsorbed amounts, the calculated adsorption enthalpies were found to be very close, as reported in Table 2 (between $-32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ to $-34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ in the case of MIP-202). However, the enthalpic profiles are very different. In the case of MIP-202, the decrease in the heat of

adsorption is very moderate compared to the other materials. This behavior could be attributed to the interaction between CO₂ and amino functions or extra-framework anions, which would be a prominent sorption process, up to $\theta = \sim 0.4$ where the isosteric curves become parallel. Looking at the sorption isotherm, the value of $\theta = \sim 0.4$ corresponds to the inflexion mentioned above, which is the evidence that CO₂ adsorbs according to two different sorption processes. This difference confirms the role of the amino groups for the adsorption of CO₂ as already demonstrated in the literature [55]. In the case of Muc-Zr MOF and MOF-801, if the enthalpy of adsorption is close to that of MIP-202 at low coverage, it decreases very drastically, which can be interpreted by the existence of very few sites of higher energy, which are saturated at very low coverage. These sites are likely the chemically unsaturated sites (CUS) borne by the Zr centres, a common feature to the materials explored in this work. Once these sites are saturated, adsorption takes place in the cavities of the materials, while in the case of MIL-202, sorption can take place on the extra-framework anions and amine function, thus justifying the slow decrease of the enthalpy of adsorption with coverage.

The theoretical enthalpies of adsorption obtained from Monte Carlo simulations are reported in Table 3. They are weaker, located between -19 and -23 kJ·mol⁻¹ for Muc-Zr and MOF-801. The classical Monte Carlo calculations do not take into account the creation and deletion of chemical bonds and therefore fail to reproduce the chemisorption on the metal centers, which explains the differences observed between experimental and theoretical results. However, the experimental and modelled data are very close at saturation where physisorption is only observed. Interestingly, close to saturation, the enthalpy of adsorption remains higher in the case of MIP-202, which is likely the consequence of stronger confinement effects due to the smaller size of the cavities [49,56]. As Muc-Zr MOF has larger cavities, this confinement effect is lower as well as the enthalpy of adsorption of CO₂. The lowest value is found for MOF-801, which is consistent with the existence of mesopores in this material. Additionally, it can be noted that, whatever the system, the enthalpy of adsorption lies not far above the enthalpy of liquefaction of CO₂, which confirms a moderate sorbate/sorbent interaction. However, it remains above the enthalpy of liquefaction, even close to saturation, which is a consequence of the confinement effects.

Table 3. Enthalpies of adsorption of CO₂ by the three MOFs.

	Experimental Data		Simulated Data
	$\Delta H_{ads}/-kJ \cdot mol^{-1}$ Low Coverage	$\Delta H_{ads}/-kJ \cdot mol^{-1}$ $p = 10^5$ Pa	$\Delta H_{ads}/-kJ \cdot mol^{-1}$ Low Coverage
Muc-Zr MOF	32	26	19
MOF-801	33	24	23
MIP-202	34	28	50
Enthalpy of condensation of CO ₂ at 288 K			16.7

From these results, it can be concluded that CO₂ sorption is sensitive to two different affects (i) the presence of amino groups, which favors MIP-202 at the expense of the other MOFs and (ii) the size of the cavities in which CO₂ is confined. Muconic and fumaric ligands do not have any specific interaction for CO₂; however, the muconic ligand is longer, inducing larger cavities and, therefore, a weaker confinement effect. In other words, there is more room for carbon dioxide in these cavities, but a weaker interaction is involved. In addition, in MIP-202, the presence of extra-framework anions (Cl⁻) illustrated in the literature should also be considered as important adsorption sites if available [44]. Such conclusions can be supported by the snapshots obtained from Monte Carlo simulations and corresponding to the most probable positions of guest molecules in the pores (see Figure S4). It can clearly be observed on the snapshots that the CO₂ molecules strongly interact with MIP-202 (mainly with NH₂/NH₃⁺ groups and Cl⁻), while they interact more weakly with MOF-801 and Muc-Zr (mainly with carboxylate groups and muconic/fumaric groups).

2.3. Ethanol Adsorption

Regarding VOCs, which have higher boiling temperatures and therefore stronger interaction compared to CO₂, we decided to focus on a rather simple model: ethanol. This molecule is able to interact through van der Waals interaction but also through hydrogen bonding. The sorption isotherms obtained at 303 K are reported in Figure 9 and the corresponding enthalpies of adsorption in Table 4.

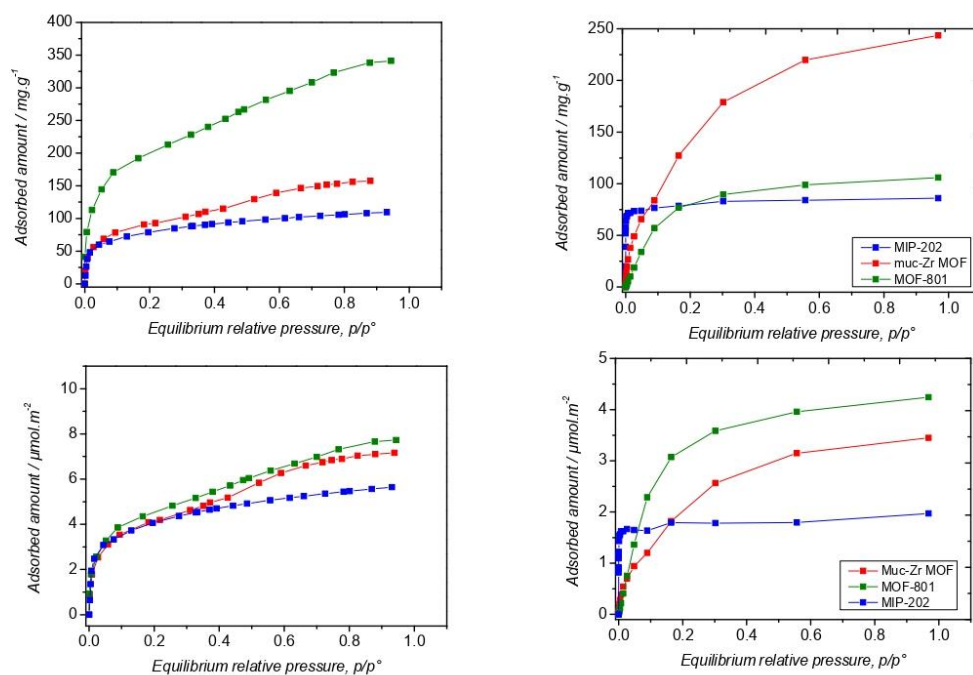


Figure 9. Ethanol sorption isotherms at 303 K by the prepared MOFs. (Red) Muc-Zr MOF, (green) MOF-801, (blue) MIP-202. (Left) Experimental data (Right) predicted data.

Table 4. Enthalpies of adsorption of ethanol by the three MOFs.

	Experimental Data		Simulated Data
	$\Delta H_{\text{ads}} / -\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ Extrapolation at Low Coverage	$\Delta H_{\text{ads}} / -\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ $p = 10^5 \text{ Pa}$	$\Delta H_{\text{ads}} / -\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ Low Coverage
Muc-Zr MOF	~100	~35	54
MOF-801	~90	~40	39
MIP-202	~145	~40	90
Enthalpy of condensation of ethanol at 298 K			42.3

The comparison between experimental and theoretical isotherms shows a relative good agreement in the amount adsorbed in the three solids, if we take into account the absence of mesopores for MOF-801 in simulations, as well as the presence of impurities in Muc-Zr-MOF. Theoretical saturations obtained from Monte Carlo calculations are in good agreement with the values of theoretical pore volumes and sizes obtained on the optimized structures.

As MIP-202 and MOF-801 have similar pore volumes and pore sizes, the saturation values for ethanol are also close. The comparison of the affinity of the solids for ethanol can be discussed using the adsorption enthalpy and the slope of the isotherms. It follows that the affinity increases as a function of the sequence: MIP-202 > Muc-Zr > MOF-801. As confirmed by the snapshots (Figure S4), the presence of Cl^- seems strongly enhance the interaction between ethanol and MIP-202, while the NH_2 groups appear as a secondary interacting group in this case. Regarding Muc-Zr, the presence of carboxylate groups seems important in the interaction with ethanol.

The enthalpic profiles obtained by in situ microcalorimetry are shown in Figure 10. The general trends observed in the case of the adsorption of CO_2 can be mentioned for ethanol. The enthalpy of adsorption obtained in the case of MIP-202 is higher at low coverage, which emphasizes the importance of the amino functions for the sorption of polarizable or acidic species [57].

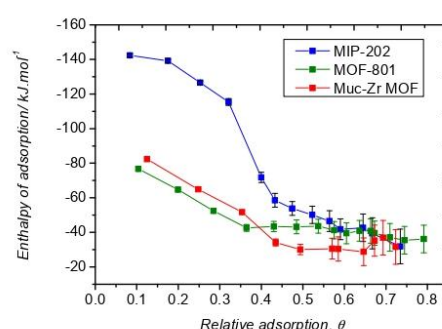


Figure 10. Enthalpic profiles obtained by microcalorimetry upon adsorption of ethanol by the three MOFs at 303 K.

It can be noted that, considering the error bars, the enthalpy are similar at saturation, that is, very close to the enthalpy of liquefaction of ethanol ($-42.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). However, the shapes of the enthalpic profiles are very different as they progressively decrease from very low coverage down to saturation for MOF-801 and Muc-Zr MOF, whereas, in the case of MIP-202, there is a sudden decrease from $\theta = \sim 0.35$. This value is similar to that observed in the case of the adsorption of CO_2 , which suggests that ethanol and carbon dioxide species undergo the same sorption process on MIP-202. In this particular case, sorption would first occur on the extra-framework anions and amino functions borne by the aspartic ligands and only in a second stage could sorption occur in the cavities through van der Waals interaction. The observation that, in the case of MOF-801, the enthalpic curve at low coverage is found below that of Muc-Zr MOF is consistent with the fact that this material has a noticeable mesoporosity. Indeed, confinement effects decrease for larger pores, thus explaining the lowest value found for this material [50,51].

3. Conclusions

In this study, we have shown that polarisable molecules such as carbon dioxide and ethanol can be adsorbed by microporous zirconium-based MOFs. Two distinct sorption processes have been suggested for accounting for the enthalpic profiles exhibited by the different materials. In the case of MIP-202, in which amino groups are borne by the aspartic ligands, sorption first involves these amino groups (as well as extra-framework anions) from zero coverage. Once these sites are saturated, sorption can take place on less intense sites in the cavities of MIP-202. This scenario is well confirmed by modelling studies, despite the difficulty of taking chemisorption into account. In the case of MOF-801 and Muc-Zr MOF, which differ in terms of ligand length and therefore pore volume, similar results have been found, even though MOF-801 shows a higher sorption capacity, despite

a shorter ligand. This has been rationalized by evidencing the presence of mesopores in MOF-801 that have unexpectedly appeared during its synthesis.

4. Materials and Methods

All the chemicals were purchased from Aldrich Sigma in France. Two zirconium sources were used: zirconium (IV) oxychloride octahydrate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 99.5%) and zirconium tetrachloride ($ZrCl_4$, 99.9%). Three different ligands were used: fumaric acid ($C_4H_4O_4$, 99%), L-aspartic acid (98%) and trans, trans muconic acid (98%). We also used formic acid as a modulator (HCOOH, 95%), N, N dimethylformamide (DMF, 99%), ethanol (C_2H_5OH , 96%) and hydrochloric acid (35 wt%). As first mentioned by Kitagawa et al., the modulator approach consists in the addition of monovalent modulator molecules. It enhances the reproducibility of the synthesis procedures, allows increasing the crystallinity of the product and, in certain cases, to control the crystal size and morphology as well as the degree of agglomeration/aggregation of the crystals [58,59].

4.1. Preparation of MOF-801

MOF-801 was synthesized according to a published route [29] by mixing $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (3.2 g, 10 mmol) and fumaric acid $C_4H_4O_4$ (1.16 g, 10 mmol) in the presence of dimethylformamide DMF (40 mL). Formic acid (14 mL, 1M) used as a modulator was introduced in the mixture, which was stirred for 30 min at room temperature. The mixture was put in an ultrasonic bath (80 °C, 45 kHz, 90 W). After 30 min of reaction, a white precipitate was recovered by centrifugation and washed three times daily for 3 days with DMF, and three times daily for 3 days with ethanol. The solid was activated by drying for 24 h at two different temperatures (150 °C and 180 °C) under secondary vacuum.

4.2. Preparation of MIP-202

Measures of 1.15 g of $ZrCl_4$ and 1.40 g of L-aspartic acid were mixed in 10 mL of water and placed in a sealed flask under autogen pressure in a silicon oil bath at 110 °C for 24 h. The obtained product was recovered by centrifugation and washed first with water and then with ethanol three times and dried under secondary vacuum at room temperature for 24 h [40].

4.3. Preparation of Muc-Zr MOF

Measures of 1.6 g of $ZrCl_4$ and 0.975 g of trans, trans muconic acid with 576 μ L of HCl as modulator, were mixed in 48 mL of DMF, and put in a small sealed flask in a silicon oil bath at 150 °C for 24 h under autogen pressure. The obtained product was recovered by centrifugation and washed three times with acetone.

4.4. Characterization and Analytical Procedures

The crystalline phases of the MOF-801, MIP-202, and Muc-Zr MOF were characterized by X-ray powder diffraction using a RIGAKU MINIFLEX 600 diffractometer and a BRUKER France SAS AXS D8 ADVANCE diffractometer. Thermo-gravimetric analyses (TGA, TA Instruments SDT Q600 Thermal Gravimetric Analyzer, New Castle, DE, USA) were recorded using a ramp of 10 °C/min. The textural properties of the materials were characterized by nitrogen adsorption at 77 K using a micromeritics VacPrep 061 (sample degas system) and a micromeritics TriStar (Surface Area and Porosity Analyzer (TriStar 3000 gas adsorption analyzer (Micromeritics, Norcross, GA, USA). The equivalent specific surface areas were determined using the BET transform of the sorption isotherm in the relative pressure range between 0.005 and 0.05, taking 0.162 nm² as the cross-sectional area for adsorbed nitrogen molecules. Scanning electron microscopy (SEM) was performed using a Hitachi S4800 microscope (Hitachi, Tokyo, Japan). The ultrasonic bath was an Elma transonic Ti-H-5 brand (Singen, Germany). Fourier transform infrared spectroscopy in transmission mode has been performed using a IFS55 Bruker spectrometer (Bruker, Paris, France) (MCT cryodetector) with a 2 cm⁻¹ resolution in a spectral domain 6000–400 cm⁻¹.

The different powdered materials were diluted using dry KBr before being pressed and further analysed.

4.5. Sorption Studies

CO₂ and ethanol adsorption measurements were performed at 298 K by using a device developed for this purpose. This apparatus is based on manometric measurements, using two capacitive pressure gauges (10 Torr and 1000 Torr). Detailed information on the device has been already described [60,61]. In a few words, the adsorbed amount is calculated from the pressure difference at the equilibrium before and after each adsorption step. In the case of carbon dioxide, the gas was readily obtained from a CO₂ cylinder of high purity, whereas in the case of ethanol, the vapour was obtained from a dried liquid ethanol (treated with activated molecular sieve 5 Å) at the temperature of the sorption experiments (298 K). A quantity of gas is introduced in a calibrated volume where the equilibrium pressure is measured before adsorption. Once the pressure is stable, the gas is expanded in the sample cell where the pressure is recorded. Once the pressure is stable, the equilibrium pressure is used to derive the amount adsorbed. At these low pressures, the gases are supposed to behave as ideal gases. In commercial sorption machines, target equilibrium pressures are set in the sorption programme. In our apparatus, we decided to allow the sample to monitor itself the number of data useful to cover the whole sorption isotherm. In other words, after each sorption datum, additional gas is introduced in the calibration volume for the next measurement. If, after adsorption, the equilibrium pressure is very low, the initial pressure of the following point will be very close to that set for the previous point. In this way, any specific sorption process can be disclosed. Prior to measurements, about 200 mg of material was degassed at 120 °C for 12 h under a vacuum (10^{-5} Torr).

4.6. Molecular Simulations

Before probing the adsorption behavior of the three solids, density functional theory (DFT) calculations were used to optimize the crystal structures. Starting from the data available in the literature for MOF-801 and Muc-Zr (for modified UiO-66) [43,47], the DFT geometry optimization procedure was performed using DMol³ (from Accelrys), which uses a numerical radial function basis set to calculate the electronic properties of clusters and crystal solids from first principles. It has been followed to determine the structures and calculate the partial charges on each element [62]. For that purpose, using periodic models, the PW91 GGA density functional combined with the double numerical basis set containing polarization functions on hydrogen atoms (DNP) were considered [63]. In addition, all electrons have been taken into account. The convergence criteria for energy (10^{-5} Ha), maximal force ($0.002 \text{ Ha } \text{Å}^{-1}$), and maximal displacement (0.005 Å) allow the calculations to reach the global minimum. The partial charges have been calculated using the Mulliken scheme available in DMol³. They are reported in Figure S1.

Concerning MIP-202, the structure was optimized using the same procedure from before while the partial charges were directly taken from the literature [44]. The inclusion of extra-framework Cl⁻ was performed using the Monte Carlo simulations (with a partial charge fixed at -0.7).

From these partial charges obtained from DFT for each structure, electrostatic interactions were calculated by the Ewald summation method while short-range van der Waals interactions were evaluated using UFF force field containing Lennard Jones parameters submitted to a cut-off distance of 12 Å. Such forcefields for the solids combining electrostatic charges and Lennard Jones parameters were combined with forcefields for CO₂ [64] and EtOH [65] to reproduce the intermolecular interactions and determine the adsorption properties for CO₂ at 298 K and ethanol at 303 K. Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations were performed, making use of the SORPTION (from Materials Studio) or homemade code, based on the Metropolis Monte Carlo method, typically with 5.0×10^6 Monte Carlo steps for production, following 5×10^6 steps for equilibration [62]. From these calculations, it is possible to obtain (i) the adsorption enthalpy at low coverage

illustrating the interactions between sorbate and sorbent, (ii) the adsorption isotherm up to the saturation or to the experimental maximum pressure, (iii) the distribution of the sorbate molecules upon the considered pressure and the global adsorption mechanism as a function of the textural and chemical properties of the investigated solids. Such a strategy has already proved to be efficient for the investigation of MOFs sorption behaviour [25,66,67].

Supplementary Materials: The following are available online, Figure S1: Partial charges extracted from DFT geometry-optimizations, Figure S2: Transmittance infrared Spectra of the prepared materials, Figure S3: SEM image of MOFs, Figure S4: Snapshots obtained from Monte Carlo simulations and corresponding to the most probable adsorption sites for CO₂ and EtOH.

Author Contributions: Conceptualization: P.T. and L.B.-H.; methodology, C.C. and L.G.; software, F.S.; validation, P.T. and F.S.; investigation, M.S., P.H.H. and P.Y.; data curation, P.H.H., P.T. and F.S.; writing—original draft preparation, M.S. and P.T.; writing—review and editing, P.T.; supervision, P.T.; project administration, P.T.; funding acquisition, L.B.-H. and P.T. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: PHH is grateful to the European FEDER Reodynov Solarvi for financial support.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: All the data are within the article and the Supplementary Materials.

Acknowledgments: The University of Tlemcen is acknowledged for M.S. internship support.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Sample Availability: The samples are no longer available.

References

1. Ghanbari, T.; Abnisa, F.; Wan Daud, W.M.A. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption. *Sci. Total Environ.* **2020**, *707*, 135090. [CrossRef] [PubMed]
2. Li, X.; Zhang, L.; Yang, Z.; Wang, P.; Yan, Y.; Ran, J. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *235*, 116213. [CrossRef]
3. Geng, C.; Yang, W.; Sun, X.; Wang, X.; Bai, Z.; Zhang, X. Emission factors, ozone and secondary organic aerosol formation potential of volatile organic compounds emitted from industrial biomass boilers. *J. Environ. Sci.* **2019**, *83*, 64–72. [CrossRef] [PubMed]
4. Ling, Y.; Wang, Y.; Duan, J.; Xie, X.; Liu, Y.; Peng, Y.; Qiao, L.; Cheng, T.; Lou, S.; Wang, H.; et al. Long-term aerosol size distributions and the potential role of volatile organic compounds (VOCs) in new particle formation events in Shanghai. *Atmos. Environ.* **2019**, *202*, 345–356. [CrossRef]
5. Yang, W.; Li, J.; Wang, W.; Li, J.; Ge, M.; Sun, Y.; Chen, X.; Ge, B.; Tong, S.; Wang, Q.; et al. Investigating secondary organic aerosol formation pathways in China during 2014. *Atmos. Environ.* **2019**, *213*, 133–147. [CrossRef]
6. Health Effects Institute. *State of Global Air 2019*; Health Effects Institute: Boston, MA, USA, 2019.
7. Xu, G.; Meng, Z.; Guo, X.; Zhu, H.; Deng, K.; Xiao, C.; Liu, Y. Molecular simulations on CO₂ adsorption and adsorptive separation in fullerene impregnated MOF-177, MOF-180 and MOF-200. *Comput. Mater. Sci.* **2019**, *168*, 58–64. [CrossRef]
8. Zhu, L.; Shen, D.; Luo, K.H. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *389*, 122102. [CrossRef] [PubMed]
9. Jafari, S.; Ghorbani-Shahna, F.; Bahrami, A.; Kazemian, H. Adsorptive removal of toluene and carbon tetrachloride from gas phase using Zeolitic Imidazolate Framework-8: Effects of synthesis method, particle size, and pretreatment of the adsorbent. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *268*, 58–68. [CrossRef]
10. Vikrant, K.; Kim, K.H.; Kumar, V.; Giannakoudakis, D.A.; Boukhalvalov, D.W. Adsorptive removal of an eight-component volatile organic compound mixture by Cu-, Co-, and Zr-metal-organic frameworks: Experimental and theoretical studies. *Chem. Eng. J.* **2020**, *397*, 125391. [CrossRef]
11. Wang, Y.; Su, X.; Xu, Z.; Wen, K.; Zhang, P.; Zhu, J.; He, H. Preparation of surface-functionalized porous clay heterostructures via carbonization of soft-template and their adsorption performance for toluene. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *363*, 113–121. [CrossRef]
12. Wang, H.; Tang, M.; Zhang, K.; Cai, D.; Huang, W.; Chen, R.; Yu, C. Functionalized hollow siliceous spheres for VOCs removal with high efficiency and stability. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *268*, 115–123. [CrossRef] [PubMed]
13. Lai, C.; Wang, Z.; Qin, L.; Fu, Y.; Li, B.; Zhang, M.; Liu, S.; Li, L.; Yi, H.; Liu, X.; et al. Metal-organic frameworks as burgeoning materials for the capture and sensing of indoor VOCs and radon gases. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *427*, 213565. [CrossRef]

14. Tamon, H.; Ishizaka, H.; Yamamoto, T.; Suzuki, T. Preparation of mesoporous carbon by freeze drying. *Carbon* **1999**, *37*, 2049–2055. [[CrossRef](#)]
15. Deng, L.; Yuan, P.; Liu, D.; Annabi-Bergaya, F.; Zhou, J.; Chen, F.; Liu, Z. Effects of microstructure of clay minerals, montmorillonite, kaolinite and halloysite, on their benzene adsorption behaviors. *Appl. Clay Sci.* **2017**, *143*, 184–191. [[CrossRef](#)]
16. Hamon, L.; Serre, C.; Devic, T.; Loiseau, T.; Millange, F.; Férey, G.; De Weireld, G. Comparative study of hydrogen sulfide adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) metal-organic frameworks at room temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8775–8777. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
17. Li, J.R.; Ma, Y.; McCarthy, M.C.; Sculley, J.; Yu, J.; Jeong, H.K.; Balbuena, P.B.; Zhou, H.C. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1791–1823. [[CrossRef](#)]
18. He, Y.; Wang, Z.; Wang, H.; Wang, Z.; Zeng, G.; Xu, P.; Huang, D.; Chen, M.; Song, B.; Qin, H.; et al. Metal-organic framework-derived nanomaterials in environment related fields: Fundamentals, properties and applications. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *429*, 213618. [[CrossRef](#)]
19. Sun, X.; Gu, X.; Xu, W.; Chen, W.J.; Xia, Q.; Pan, X.; Zhao, X.; Li, Y.; Wu, Q.H. Novel Hierarchical Fe(III)-Doped Cu-MOFs With Enhanced Adsorption of Benzene Vapor. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 652. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
20. Haghghi, E.; Zeinali, S. Nanoporous MIL-101(Cr) as a sensing layer coated on a quartz crystal microbalance (QCM) nanosensor to detect volatile organic compounds (VOCs). *RSC Adv.* **2019**, *9*, 24460–24470. [[CrossRef](#)]
21. Shafiei, M.; Alivand, M.S.; Rashidi, A.; Samimi, A.; Mohebbi-Kalhari, D. Synthesis and adsorption performance of a modified micro-mesoporous MIL-101(Cr) for VOCs removal at ambient conditions. *Chem. Eng. J.* **2018**, *341*, 164–174. [[CrossRef](#)]
22. Anbia, M.; Hoseini, V. Development of MWCNT@MIL-101 hybrid composite with enhanced adsorption capacity for carbon dioxide. *Chem. Eng. J.* **2012**, *191*, 326–330. [[CrossRef](#)]
23. He, H.; Sun, F.; Aguila, B.; Perman, J.A.; Ma, S.; Zhu, G. A bifunctional metal-organic framework featuring the combination of open metal sites and Lewis basic sites for selective gas adsorption and heterogeneous cascade catalysis. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 15240–15246. [[CrossRef](#)]
24. Low, J.J.; Benin, A.I.; Jakubczak, P.; Abrahamian, J.F.; Faheem, S.A.; Willis, R.R. Virtual high throughput screening confirmed experimentally: Porous coordination polymer hydration. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15834–15842. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
25. Boudjema, L.; Long, J.; Petitjean, H.; Larionova, J.; Guari, Y.; Trens, P.; Salles, F. Adsorption of volatile organic compounds by ZIF-8, Cu-BTC and a Prussian blue analogue: A comparative study. *Inorg. Chim. Acta* **2020**, *501*, 119316. [[CrossRef](#)]
26. Shi, X.; Zhang, X.; Bi, F.; Zheng, Z.; Sheng, L.; Xu, J.; Wang, Z.; Yang, Y. Effective toluene adsorption over defective UiO-66-NH₂: An experimental and computational exploration. *J. Mol. Liq.* **2020**, *316*, 113812. [[CrossRef](#)]
27. Wang, Q.; Gao, Q.; Al-Enizi, A.M.; Nafady, A.; Ma, S. Recent advances in MOF-based photocatalysis: Environmental remediation under visible light. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 300–339. [[CrossRef](#)]
28. Vellingiri, K.; Kumar, P.; Deep, A.; Kim, K.H. Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure. *Chem. Eng. J.* **2017**, *307*, 1116–1126. [[CrossRef](#)]
29. Ma, X.; Li, L.; Chen, R.; Wang, C.; Li, H.; Wang, S. Heteroatom-doped nanoporous carbon derived from MOF-5 for CO₂ capture. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *435*, 494–502. [[CrossRef](#)]
30. Zhang, X.; Lv, X.; Shi, X.; Yang, Y.; Yang, Y. Enhanced hydrophobic UiO-66 (University of Oslo 66) metal-organic framework with high capacity and selectivity for toluene capture from high humid air. *J. Colloid Interface Sci.* **2019**, *539*, 152–160. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Zhang, X.; Yang, Y.; Song, L.; Chen, J.; Yang, Y.; Wang, Y. Enhanced adsorption performance of gaseous toluene on defective UiO-66 metal organic framework: Equilibrium and kinetic studies. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *365*, 597–605. [[CrossRef](#)]
32. Zhang, X.; Yang, Y.; Lv, X.; Wang, Y.; Liu, N.; Chen, D.; Cui, L. Adsorption/desorption kinetics and breakthrough of gaseous toluene for modified microporous-mesoporous UiO-66 metal organic framework. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *366*, 140–150. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Ramsahye, N.A.; Trens, P.; Shepherd, C.; Gonzalez, P.; Trung, T.K.; Ragon, F.; Serre, C. The effect of pore shape on hydrocarbon selectivity on UiO-66(Zr), HKUST-1 and MIL-125(Ti) metal organic frameworks: Insights from molecular simulations and chromatography. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *189*, 222–231. [[CrossRef](#)]
34. Caratelli, C.; Hajek, J.; Cirujano, F.G.; Waroquier, M.; Llabrés i Xamena, F.X.; Van Speybroeck, V. Nature of active sites on UiO-66 and beneficial influence of water in the catalysis of Fischer esterification. *J. Catal.* **2017**, *352*, 401–414. [[CrossRef](#)]
35. Rogge, S.M.J.; Wieme, J.; Vanduyfhuys, L.; Vandenbrande, S.; Maurin, G.; Verstraelen, T.; Waroquier, M.; Van Speybroeck, V. Thermodynamic insight in the high-pressure behavior of UiO-66: Effect of linker defects and linker expansion. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 5721–5732. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
36. Trickett, C.A.; Gagnon, D.K.J.; Lee, S.; Gándara, D.F.; Bürgi, H.; Yaghi, O.M. Definitive Molecular Level Characterization of Defects in UiO-66 Crystals. *Angew. Chem.* **2015**, *54*, 11162–11167. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Chen, W.; Zhang, Z.; Hou, L.; Yang, C.; Shen, H.; Yang, K.; Wang, Z. Metal-organic framework MOF-801/PIM-1 mixed-matrix membranes for enhanced CO₂/N₂ separation performance. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *250*, 117198. [[CrossRef](#)]
38. Sun, J.; Li, Q.; Chen, G.; Duan, J.; Liu, G.; Jin, W. MOF-801 incorporated PEBA mixed-matrix composite membranes for CO₂ capture. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *217*, 229–239. [[CrossRef](#)]

39. Iacomi, P.; Formalik, F.; Marreiros, J.; Shang, J.; Rogacka, J.; Mohmeyer, A.; Behrens, P.; Ameloot, R.; Kuchta, B.; Lewellyn, P. Role of Structural Defects in the Adsorption and Separation of C3 Hydrocarbons in Zr-Fumarate-MOF (MOF-801). *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 8413–8423. [CrossRef]
40. Lv, D.; Chen, J.; Yang, K.; Wu, H.; Chen, Y.; Duan, C.; Wu, Y.; Xiao, J.; Xi, H.; Li, Z.; et al. Ultrahigh CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ adsorption selectivities on a cost-effectively L-aspartic acid based metal-organic framework. *Chem. Eng. J.* **2019**, *375*, 122074. [CrossRef]
41. Buragohain, A.; Biswas, S. Improved Synthesis of a Zirconium(IV) Muconate Metal–Organic Framework: Characterization, Stability and Gas Sorption Properties. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 2463–2468. [CrossRef]
42. David, J.; Trolliard, G.; Volklinger, C.; Loiseau, T.; Masson, O.; Maitre, A. Study of the reaction mechanisms involved in the formation of zirconium oxycarbide from Metal-Organic Frameworks (MOFs) precursors. *J. Alloys Compd.* **2016**, *680*, 571–585. [CrossRef]
43. Furukawa, H.; Gándara, F.; Zhang, Y.B.; Jiang, J.; Queen, W.L.; Hudson, M.R.; Yaghi, O.M. Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369–4381. [CrossRef]
44. Wang, S.; Wahiduzzaman, M.; Davis, L.; Tissot, A.; Shepard, W.; Marrot, J.; Martineau-Corcoss, C.; Hamdane, D.; Maurin, G.; Devautour-Vinot, S.; et al. A robust zirconium amino acid metal-organic framework for proton conduction. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4937. [CrossRef] [PubMed]
45. Li, J.R.; Kuppler, R.J.; Zhou, H.C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477–1504. [CrossRef] [PubMed]
46. Mao, X.; Xiong, L.; Hu, X.; Yan, Z.; Wang, L.; Xu, G. Remediation of ammonia-contaminated groundwater in landfill sites with electrochemical reactive barriers: A bench scale study. *Waste Manag.* **2018**, *78*, 69–78. [CrossRef] [PubMed]
47. Guillemin, V.; Gross, S.; Serre, C.; Devic, T.; Bauer, M.; Férey, G. A zirconium methacrylate oxocluster as precursor for the low-temperature synthesis of porous zirconium(IV) dicarboxylates. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 767–769. [CrossRef] [PubMed]
48. Ren, J.; Musyoka, N.M.; Langmi, H.W.; North, B.C.; Mathe, M.; Pang, W.; Wang, M.; Walker, J. In-situ IR monitoring of the formation of Zr-fumarate MOF. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *404*, 263–267. [CrossRef]
49. Vetlitsyna-Novikova, K.S.; Butova, V.V.; Pankin, I.A.; Shapovalov, V.V.; Soldatov, A.V. Zirconium-Based Metal-Organic UiO-66, UiO-66-NDC and MOF-801 Frameworks. Influence of the Linker Effect on the Hydrogen Sorption Efficiency. *J. Surf. Investig.* **2019**, *13*, 787–792. [CrossRef]
50. Trens, P.; Tanchoux, N.; Papineschi, P.M.; Maldonado, D.; Di Renzo, F.; Fajula, F. Confinement effects in MCM-41-type materials: Comparison of the energetics of n-hexane and 1-hexene adsorption. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *86*, 354–363. [CrossRef]
51. Trens, P.; Tanchoux, N.; Maldonado, D.; Galarnau, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F. Study of n-hexane adsorption in MCM-41 mesoporous materials: A scaling effect approach of capillary condensation processes. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 874–879. [CrossRef]
52. Ke, F.; Peng, C.; Zhang, T.; Zhang, M.; Zhou, C.; Cai, H.; Zhu, J.; Wan, X. Fumarate-based metal-organic frameworks as a new platform for highly selective removal of fluoride from brick tea. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 939. [CrossRef] [PubMed]
53. Chen, C.; Kim, J.; Ahn, W.S. Efficient carbon dioxide capture over a nitrogen-rich carbon having a hierarchical micro-mesopore structure. *Fuel* **2012**, *95*, 360–364. [CrossRef]
54. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. *Adsorption by Powders and Porous Solids*; Press, A., Ed.; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 1999.
55. Zahn, G.; Schulze, H.A.; Lippke, J.; König, S.; Sazama, U.; Fröba, M.; Behrens, P. A water-born Zr-based porous coordination polymer: Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *203*, 186–194. [CrossRef]
56. Vitillo, J.G.; Savonnet, M.; Ricciardi, G.; Bordiga, S. Tailoring metal-organic frameworks for CO₂ capture: The amino effect. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1281–1290. [CrossRef]
57. Becker, T.M.; Heinen, J.; Dubbeldam, D.; Lin, L.C.; Vlugt, T.J.H. Polarizable Force Fields for CO₂ and CH₄ Adsorption in M-MOF-74. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 4659–4673. [CrossRef] [PubMed]
58. Tsuruoka, T.; Furukawa, S.; Takashima, Y.; Yoshida, K.; Isoda, S.; Kitagawa, S. Nanoporous Nanorods Fabricated by Coordination Modulation and Oriented Attachment Growth. *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4833–4837. [CrossRef]
59. Diring, S.; Furukawa, S.; Takashima, Y.; Tsuruoka, T.; Kitagawa, S. Controlled Multiscale Synthesis of Porous Coordination Polymer in Nano/Micro Regimes. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4531–4538. [CrossRef]
60. Ramsahye, N.A.; Trung, T.K.; Bourrelly, S.; Yang, Q.; Devic, T.; Maurin, G.; Horcajada, P.; Llewellyn, P.L.; Yot, P.; Serre, C.; et al. Influence of the organic ligand functionalization on the breathing of the porous iron terephthalate metal organic framework type material upon hydrocarbon adsorption. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 18683–18695. [CrossRef]
61. Trens, P.; Belarbi, H.; Shepherd, C.; Gonzalez, P.; Ramsahye, N.A.; Lee, U.-H.; Seo, Y.-K.; Chang, J.-S. Adsorption and separation of xylene isomers vapors onto the chromium terephthalate-based porous material MIL-101(Cr): An experimental and computational study. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *183*, 17–22. [CrossRef]
62. Dassault Systèmes. *BIOVIA Materials Studio*. Available online: <https://www.3ds.com/products-services/biovia/products/molecular-modeling-simulation/biovia-materials-studio/> (accessed on 14 November 2021).
63. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 3865. [CrossRef]
64. Harris, J.G.; Yun, K.H. Carbon Dioxide’s Liquid-Vapor Coexistence Curve and Critical Properties As Predicted by a Simple Molecular Model. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12021–12024. [CrossRef]

65. Chen, B.; Potoff, J.J.; Siepmann, J.I. Monte Carlo Calculations for Alcohols and Their Mixtures with Alkanes. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 5. United-Atom Description of Primary, Secondary, and Tertiary Alcohols. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3093–3104. [[CrossRef](#)]
66. Mamontova, E.; Trens, P.; Salles, F.; Fraisse, B.; Gimello, O.; Guari, Y.; Larionova, J.; Long, J. Enantioselective separation under humid conditions by chiral Hofmann clathrates: New opportunities for vintage materials. *Inorg. Chem. Front.* **2019**, *6*, 3245–3254. [[CrossRef](#)]
67. Benzaria, S.; Mamontova, E.; Guari, Y.; Larionova, J.; Long, J.; Trens, P.; Salles, F.; Zajac, J. Heat Release Kinetics upon Water Vapor Sorption Using Cation-Exchanged Zeolites and Prussian Blue Analogues as Adsorbents: Application to Short-Term Low-Temperature Thermochemical Storage of Energy. *Energies* **2021**, *14*, 3505. [[CrossRef](#)]

Résumé

Les structures organométalliques (MOFs), qui sont des matériaux cristallins, hybrides inorganiques-organiques, hautement poreux, présentent plusieurs avantages qu'il leur permettent, d'être des candidats prometteurs, dans l'adsorption et la photocatalyse, pour le traitement des eaux polluées, ainsi que pour l'adsorption des COVs et du CO₂. la présente thèse évoque trois grandes parties à savoir :

-L'élimination du méthyl violet 2B, par photocatalyse hétérogène, en utilisant le MOF-801 comme photocatalyseur.

-L'adsorption du rouge télon par une série de trois MOFs Zr : Le MOF-801, le Mip-202, et le MOF Zr –tmuc.

-Une étude comparative, de trois structures organométalliques (MOFs) à base de zirconium pour la capture de dioxyde de carbone et de vapeur d'éthanol dans des conditions ambiantes.

Abstract

Organometallic structures (MOFs), which are crystalline materials, organic inorganic hybrids, highly porous, have several advantages that allow them to be promising candidates, in adsorption and photocatalysis, for the treatment of polluted water, and for the adsorption of VOCs and CO₂. the present thesis evokes three main parts namely:

- The elimination of methyl violet 2B, by heterogeneous photocatalysis, using MOF 801 as photocatalyst.

- The adsorption of telon red by a series of three Zr MOFs: The MOF-801, the Mip-202, and the MOF Zr –tmuc.

-A comparative study, of three organometallic structures (MOFs) based on zirconium for the capture of carbon dioxide and ethanol vapor under ambient conditions.

ملخص

الهياكل المعدنية العضوية MOFs، هي مواد بلورية، وهجينة عضوية غير عضوية، ومسامية للغاية، لها العديد من المزايا التي تسمح لها بأن تكون مرشحة واعدة، في الامتزاز والتحفيز الضوئي، لمعالجة المياه الملوثة، وكذلك لامتناس المركبات العضوية المتطايرة، وتستحضر الأطروحة الحالية ثلاثة أجزاء رئيسية هي:

- القضاء على الميثيل البنفسجي 2 ب، عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس، باستخدام MOF 801 كمحفز ضوئي.

- امتزاز الأحمر télon بواسطة سلسلة من ثلاثة MOFs Zr: MOF-801، Mip-202، MOF Zr –tmuc.
- دراسة مقارنة لثلاثة هياكل عضوية معدنية (MOFs) على أساس الزركونيوم لالتقاط ثاني أكسيد الكربون وبخار الإيثانول في الظروف المحيطة.