

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de

l'environnementPar :

Mlle. Maachou Marwa

M. Belayachi Sidi Mohammed Larbi

Sur le thème

Préparation et caractérisation d'un nanomatériau pour la dépollution de l'eau par adsorption

Soutenu publiquement le 25 Janvier 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme MERGHACHE Salima	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mme BOUKLI HACENE Leila	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrante
Mr FERRAH Nacer	MCA	C.U.de Naama	Examineur

Année universitaire : 2022/2023

Remerciements

Nous remercions Allah Sobhanaho wa taala de nous avoir permis de rester patients et forts afin de terminer ce modeste travail.

Nous souhaitons exprimer notre profonde gratitude envers Mr Benguella Belkacem, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen et directeur du laboratoire LCIE, ainsi qu'au Responsable de master Chimie De L'Environnement Mr Guenfoud Fouad, pour avoir rendu possible notre participation à cette formation, grâce à leur soutien, leurs encouragements et leur bienveillance.

Ce projet a été mené au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement LCIE de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, sous la supervision bienveillante de Madame BOUKLI-HACENE Leila, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen. Nous tenons à exprimer notre sincère gratitude envers elle pour la précieuse formation scientifique qu'elle nous a prodiguée, ainsi que pour sa compréhension, ses encouragements et ses orientations tout au long de cette collaboration.

Nos remerciements à :

Mme Merghache Salima, Professeur à l'université de Tlemcen, pour avoir accepté d'être présidente du jury.

Mr Ferrah Nacer, Docteur à l'université de Naama, pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre travail et pour avoir accepté de l'examiner. En outre, nous exprimons notre profonde reconnaissance envers tous les enseignants, du cycle primaire jusqu'aux études supérieures, qui ont joué un rôle crucial dans notre réussite grâce à leur expertise, la transmission de leurs connaissances et leur savoir-faire. Nous n'oublions pas de mentionner notre sincère reconnaissance envers chaque membre du laboratoire LCIE de l'Université de Tlemcen, ainsi que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

À mes chers parents, mes plus grands soutiens tout au long de ces 18 années d'études, je vous dédie ce projet de fin d'études. Votre amour inconditionnel, vos encouragements constants et votre dévouement ont été les piliers de ma réussite. Je vous suis infiniment reconnaissant(e).

À mes frères et sœurs, qui ont toujours été présents pour m'encourager et désirer ardemment ma réussite, je vous adresse une dédicace spéciale. Vos encouragements et votre confiance en moi ont été une source de motivation sans faille.

À mes collègues de la promotion Master Chimie de l'Environnement, avec qui j'ai vécu deux années exceptionnelles emplies de moments de solidarité, d'ambiance et de bonne humeur, je souhaite vous exprimer ma profonde gratitude. Notre collaboration, notre esprit d'équipe et notre amitié ont contribué à rendre cette expérience mémorable.

À mes chers amis, qui ont toujours été présents à chaque étape, Vos vœux chaleureux et votre amitié précieuse ont été une source d'inspiration inestimable dans mon parcours. Merci d'avoir partagé ma joie et ma réussite avec autant d'enthousiasme.

À Hafsa Mokri, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude pour ton aide précieuse et tes idées inspirantes qui ont grandement contribué à notre travail. Et à Mohammed, un grand merci pour tout le matériel et la verrerie qui nous ont été indispensables. Votre soutien et votre expertise ont été inestimables.

Enfin, un remerciement spécial à mon binôme Maroua Maachou. Ton soutien, ton aide précieuse et ta contribution à ce travail ont été essentiels pour atteindre ce résultat.

À tous ceux qui ont joué un rôle dans mon parcours académique, je vous adresse mes sincères remerciements. Votre soutien indéfectible a été la clé de ma réussite. Ce projet est dédié à vous tous.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail qui est le fruit de plusieurs

Années d'étude à :

Mes chers et respectueux parents en récompense de leurs sacrifices et leur clairvoyance qui m'a servi et me servirait tout au long de ma vie

A mon frère Faudel et sœur Douaa qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité

A ma grand-mère, Mes tantes, oncles, cousins et cousines, dans tout ce qu'ils entreprennent

Ainsi à mes amies spécialement à : Rawda Narimane Pour leur sincère amitié et confiance,

Et à qui je dois ma reconnaissance et mon attachement. Et leur soutien inconditionnel et leur encouragement.

À mon cher binôme Belayachi Sidi Mohammed Larbi

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce travail soit possible, je vous dis merci.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	I
DEDICACE.....	II
LISTE DES FIGURES	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	IX
LISTE DES ABREVIATIONS	X
INTRODUCTION GENERALE	2

CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 ENVIRONNEMENT	5
I.1.1 Définition	5
I.1.2 Développement durable.....	5
I.1.3 Les éléments de l'environnement.....	6
I.1.4 L'impact d'environnement sur la sante	7
I.2 POLLUTION	7
I.2.1 Définition	7
I.2.2 Pollution de l'air.....	8
I.2.3 Pollution des eaux	9
I.2.4 Pollution des sols	10
I.2.5 Réduction de la pollution.....	11
I.3 COLORANT	11
I.3.1 Définition	11
I.3.2 Historique de l'utilisation des colorants.....	12
I.3.3 Classification des colorants	13
I.3.3.1 Les colorants naturels.....	13
I.3.3.2 Les colorants synthétiques	13
I.3.4 Colorant et l'environnement.....	14
I.3.5 Toxicités des colorants.....	14
I.3.6 Techniques d'élimination des colorants textiles dans l'eau usée	15
I.3.6.1 Méthodes chimiques.....	15
I.3.6.2 Méthodes physiques	15
I.3.7 Bleu de methylene	15
I.3.7.1 Introduction.....	15
I.4 L'ADSORPTION	17
I.4.1 Types d'adorption	18
I.4.1.1 Adsorption physique.....	18
I.4.1.2 Adsorption chimique	18
I.4.2 Mécanisme d'adsorption	18
I.4.3 Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	18
I.5 MODELE DU PSEUDO-PREMIER-ORDRE.....	19
I.6 MODELE DU PSEUDO-SECOND-ORDRE.....	19

I.7	MODELE DE DIFFUSION INTRA PARTICULAIRE	20
I.8	MODELISATION DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION	20
I.8.1	Modèle de Langmuir	20
I.8.2	Modèle de Freundlich.....	21
I.8.3	Modèle de Temkin	21
I.9	DETERMINATION DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES	22
I.10	ISOTHERMES D'ADSORPTION	22
I.10.1	Les MOFs comme adsorbants.....	23
I.11	MOFs.....	23
I.11.1	Introduction.....	23
I.11.2	Définition des MOFS	24
I.11.3	Concept d'unité secondaire SBUs	25
I.11.4	Synthèse des MOFs.....	25
I.11.5	Les applications.....	26
I.11.6	Applications de catalyse	27
I.11.7	Adsorption et séparation des gaz.....	28
I.11.8	Stockage de l'énergie.....	28
I.11.9	Capteurs.....	29
I.11.10	Biomédecine.....	29
I.12	ZR -MOFs	30
I.12.1	Définition	30
I.12.2	Zr-aspartique MOFs.....	30
I.12.2.1	Acide aspartique.....	30
I.12.2.2	Structure et caractérisation de MIP-202.....	31
I.12.3	Le MOF UIO-66-NH₂	32
I.12.4	Structure et caractérisation de UIO-66-NH₂	32

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1	MATERIELS ET METHODES	35
II.1.1	Introduction	35
II.2	MATERIEL	35
II.3	TECHNIQUES D'ANALYSE ET CARACTERISATION	35
II.3.1	Spectrophotomètre UV-visible	35
II.3.2	Spectrophotomètre Infrarouge	36
II.3.3	Diffractomètre à rayon X.....	37
II.4	PREPARATION DE LA SOLUTION MERE DU COLORANT	37
II.5	DESCRIPTION DES ESSAIS D'ADSORPTION.....	38
II.6	LA CINETIQUE D'ADSORPTION	38

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	41
III.1.1	La courbe d'étalonnage.....	41
III.2	TECHNIQUES D'ANALYSE ET CARACTERISATION	42
III.2.1	Diffraction des rayons X	42
III.2.2	Spectroscopie infra rouge.....	43
III.3	RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES D'ADSORPTION	44

III.3.1 Effet du temps de contact.....	45
III.3.2 Effet de pH.....	46
III.3.3 Effet de température.....	47
III.3.4 Effet de la masse de l'adsorbant.....	48
III.3.5 Effet de concentration initiale de colorant	49
III.4 ETUDE DE LA CINETIQUE	50
III.5 MODELISATION DES CINETIQUES D'ADSORPTION	51
III.5.1 Le modèle pseudo-premier-ordre.....	51
III.5.2 Le modèle pseudo-second-ordre	52
III.5.3 Processus de diffusion intra-particulaire (Weber et Morris).....	53
III.6 MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	54
III.6.1 Modèle de Langmuir	54
III.6.2 Modèle de Freundlich.....	55
III.6.3 Modèle de Temkin	56
III.6.4 Détermination des paramètres thermodynamiques	58
CONCLUSION GENERALE	61
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	65
RESUME.....	69

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I-1 : Environnement : pollution : pression et nuisances	5
Figure I-2 Développement durable	6
Figure I-3 L'impact de l'environnement sur la santé.....	7
Figure I-4 Les émissions de combustibles fossiles	8
Figure I-5 Les colorants alimentaires naturels	13
Figure I-6 Coloration rouge des eaux	14
Figure I-7 Structure moléculaire du bleu de méthylène	16
Figure I-8 Adsorption des molécules d'un gaz sur le charbon activé	17
Figure I-9 I.1 MOF-808.....	-24
Figure I-10 Assemblage des SBUs organiques et inorganiques.....	25
Figure I-11 Méthodes utilisées pour la production des MOFs et le pourcentage relatif aux différentes méthodes.....	26
Figure I-12 Les applications des MOFs.....	27
Figure I-13 Application catalytique des MOFs.....	27
Figure I-14 Séparation et stockage des Gas	28
Figure I-15 Transport de l'ibuprofène par les MOFs	29
Figure I-16 Quelques Zr-MOFs et de leurs structures	30
Figure I-17 La structure de l'acide aspartique	31
Figure I-18 Caractéristiques structurales cristallines du MIP-202(Zr)	31
Figure I-19 La structure de l'acide 2-aminoterephthalique	32
Figure I-20 La structure de l'acides 2-aminotéréphthalique et du MOF UIO-66-NH ₂	33

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

Figure II-1 Spectrophotomètre UV-Visible.....	35
Figure II-2 Spectrophotomètre Infrarouge.....	37

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure III-1 Préparation des solutions de bleu méthylène.....	41
Figure III-2 la courbe d'étalonnage de bleu méthylène a 655 nm.....	42
Figure III-3 Spectres DRX du MIP-202; (a) notre étude, (b) littérature	42
Figure III-4 Spectres DRX du UIO-66-NH ₂ ; (a) notre étude, (b) littérature	43
Figure III-5 Spectre IR de MIP 202.....	44
Figure III-6 Spectre IR de MOF UIO-66-NH ₂	44
Figure III-7 Les différentes étapes d'élimination du colorant BM par le MIP-202	45
Figure III-8 Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps	45
Figure III-9 Images correspondant à l'étude de l'influence du PH	46
Figure III-10 Influence du pH sur l'adsorption du colorant bleu méthylène par le MIP 202 et le UIO-66-NH ₂	47
Figure III-11 Influence de la température sur l'adsorption du colorant bleu méthylène par le MIP-202 et le UIO-66-NH ₂	48
Figure III-12 Influence de la masse des adsorbants (MIP-202 et le UIO-66-NH ₂) sur l'adsorption du colorant bleu méthylène	48
Figure III-13 Evaluation de la variation de concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption du BM par le MIP-202 et le UIO-66-NH ₂	49

Figure III-14 Exemples des expériences d'adsorption du bleu de méthylène.....	50
Figure III-15 La cinétique d'adsorption du colorant par les deux MOFs	50
Figure III-16 Graphes cinétiques de la modélisation de l'adsorption du BM par le modèle pseudo premier ordre.....	51
Figure III-17 Graphes cinétiques de l'adsorption du BM par le modèle pseudo second ordre ...	52
Figure III-18 Application de modèle de la diffusion intra particulaire pour l'adsorption du BM	53
Figure III-19 Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.....	55
Figure III-20 Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.	56
Figure III-21 Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin.....	57
Figure III-22 Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du BM par les deux MOFs	58
Figure III-23 Représentation graphique de la thermodynamique d'adsorption.....	59

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise.....	12
Tableau I-2 Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	13
Tableau I-3 Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin	15
Tableau III-1 Les différents paramètres dérivés du modèle cinétique pseudo-premier ordre	51
Tableau III-2 Les différents paramètres obtenus par le modèle cinétique pseudo second ordre	52
Tableau III-3 les différents paramètres obtenus par le modèle de diffusion intra – particulaire.....	54
Tableau III-4 Principaux paramètres caractérisant les trois modèles d’adsorption	57
Tableau III-5 Les paramètres thermodynamiques de l’adsorption	60

LISTE DES ABREVIATIONS

MOFs: Metal–organic frameworks

MIP-202 : Metal–organic frameworks zr/aspartique

UIO-66-NH₂: Metal–organic frameworks zr

SBU: Secondary Building Uni

COV: Composé organique volatile

ZIF: Zéolitic Imidazolate Frameworks

UIO: University of Oslo.

DPP : Diketopyrrolopyrrole

POA : Les procédés d'oxydation avancée

BM : Le bleu de méthylène

DMF : N,N- Diméthyl formamide.

FUM: Acide Fumarique.

BET: Brunauer–Emmet–Teller.

DCO: Demande chimique en oxygène

DBO : Demande biochimique en oxygène

A_t : Absorbance à l'instant t.

A₀ : Absorbance à l'instant t = 0. s

C₀ : Concentration initiale du polluant en mg/l.

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

DRX : Diffraction des rayons X.

IR : spectroscopie infra rouge.

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.

KT: Constante de Temkin (L.mg-1).

K : Kelvin.

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.

P : Pression.

P₀ : La masse totale de matériau avant tamisage (Kg).

P : La masse de matériau après tamisage (Kg).

pzc: potentiel zêta

pH : potentielle d'hydrogène.

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

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t.

Q_{max} : La capacité maximale de saturation de l'adsorbant (mg.g-1).

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

R(%) : Le rendement d'élimination du polluant.

T : La température absolue.

t: Le temps (mn).

UV : Ultraviolet fournie par la lampe UV.

UV-Visible : Ultraviolet- Visible.

V : Volume de la solution du polluant en L.

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 ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$).

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

ρ : la masse volumique (g/ml).

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Dans le domaine de l'environnement, les ressources en eau sont souvent exposées à la menace de la pollution due aux activités humaines, et qui est considérée comme la principale responsable de cette situation. Parmi ces activités, l'industrie des colorants, en particulier l'industrie textile qui joue un rôle prépondérant dans la pollution de l'eau. Les colorants, en raison de leur stabilité chimique, de leur facilité de synthèse et de leur large gamme de couleurs, contribuent de manière significative à la pollution de l'eau lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement.

La classe des colorants thiazine représente une proportion substantielle des colorants. Ce sont des colorants synthétiques largement utilisés dans diverses industries, y compris l'industrie textile, l'industrie pharmaceutique et la coloration de produits cosmétiques. Le colorant Bleu de Methylene (BM), qui fait l'objet de cette étude, appartient à cette catégorie.

Actuellement différentes techniques physico-chimiques sont disponibles pour éliminer les colorants, telles que la coagulation, la floculation, les procédés d'oxydation avancés (POA) et le traitement biologique, entre autres. L'une des méthodes les plus efficaces pour la décoloration est l'adsorption sur des matériaux poreux tels que le charbon actif et les zéolites.

Ces dernières années, de nouveaux matériaux poreux très prometteurs appelés Metal-Organic Frameworks (MOFs) ou polymères de coordination ont été découverts et utilisés pour l'adsorption des colorants. Ces MOFs présentent des caractéristiques très spécifiques telles que leur porosité, leur grande surface spécifique, ainsi que leur volume et taille de pores importants.

Dans notre étude, nous nous concentrons sur l'évaluation de deux Zr-MOFs (le MIP 202 et le UIO-66-NH₂). Ces derniers présentent quelques similarités (groupements carboxyle et amine) mais aussi une différence structurale notable qui se résume dans la taille de leurs pores.

L'objectif de ce travail est de mieux comprendre et de comparer entre le comportement du MIP-202 et le UIO-66-NH₂ comme adsorbants, ainsi que d'évaluer leur efficacité dans l'élimination du colorant bleu de méthylène (BM).

Ce travail est divisé en trois principaux chapitres :

- Nous avons initié nos travaux par une recherche approfondie sur les problématiques environnementales, la pollution et les colorants. Ensuite, nous avons abordé le concept de l'adsorption en tant que technique efficace pour la décoloration des eaux contaminées. Enfin, nous avons présenté une introduction générale sur les MOFs (Metal

Organic Frameworks) dans leur ensemble, avec un accent particulier sur les MOFs à base de Zirconium, tels que le MIP-202 et le UIO-66-NH₂.

- Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale, qui comprend une description des matériaux et des méthodes utilisés, ainsi que l'étude de la cinétique et des essais d'adsorption.
- Le troisième chapitre est dédié à la présentation des résultats obtenus, qui seront accompagnés d'une discussion approfondie. Enfin, une conclusion générale résumera l'ensemble des résultats de cette étude et mettra en évidence les perspectives futures.

Chapitre I :

Recherche bibliographique

I.1 Environnement

I.1.1 Définition

C'est l'ensemble des éléments (plantes, animaux, forêts, étendues d'eau) qui entourent les êtres humains. Il est essentiel à la survie, car les gens ont besoin de respirer, de boire et de se nourrir. Heureusement, la planète peut répondre à ces besoins essentiels. Cependant, contrairement aux animaux, les êtres humains ont tendance à transformer leur environnement. Ils utilisent ce qui les entoure pour améliorer leurs conditions de vie. Par exemple, ils utilisent les cours d'eau pour laver leurs vêtements ou pour se débarrasser de leurs déchets. S'ils exagèrent, ils ne pourront plus boire l'eau sans risquer de tomber malades. De plus, les poissons qui y vivent et les animaux qui la boivent peuvent mourir, ce qui peut avoir des effets néfastes sur la nourriture des êtres humains. Ainsi, pour survivre, les êtres humains doivent faire attention à leur environnement. Malheureusement, ce n'est pas toujours le cas [1].



Figure I-1 : Environnement : pollution : pression et nuisances

I.1.2 Développement durable

L'objectif principal est de concilier le progrès économique et social avec la protection de l'environnement, considéré comme un héritage à transmettre aux générations futures. La Commission mondiale des Nations Unies sur l'environnement et le développement (CMED), dite « Commission Brundtland », a donné la définition suivante en 1987 [1].

Le développement durable est un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs.

La durabilité doit pouvoir combiner plusieurs exigences :

- Répondre aux besoins fondamentaux des générations présentes et futures en fonction des contraintes démographiques (eau, alimentation, éducation, santé, emploi)
- Le respect des droits et libertés de l'homme
- Valoriser les nouvelles énergies renouvelables (éolien, solaire, géothermie)

Dans l'agriculture, par exemple, le développement durable signifie une gestion économiquement rentable qui ne nuit pas à l'environnement ni n'épuise les ressources naturelles pour les générations futures. Cela doit se traduire par une production plus saine, moins polluante, le respect des exigences sanitaires environnementales et la prise en compte de l'avenir des agriculteurs. L'agriculture biologique évolue vers une agriculture durable [1].



Figure I-2 Développement durable

I.1.3 Les éléments de l'environnement

- L'eau : joue un rôle considérable dans la vie sur terre, c'est le principal composant de la matière vivante.
- L'air : le premier élément nécessaire à la vie, tous les jours, environ 14 000 litres d'air transitent par nos voies respiratoires.
- Sol : C'est la partie où la vie se déroule.

I.1.4 L'impact d'environnement sur la sante

La santé et le bien-être humains sont étroitement liés à l'état de l'environnement. Un bon environnement naturel répond aux besoins fondamentaux d'air et d'eau propres, de terres fertiles pour la production alimentaire et d'apport d'énergie et de matériaux pour la production. Les infrastructures vertes contribuent également à réguler le climat et à prévenir les inondations. L'accès aux espaces verts et bleus offre d'importantes possibilités de loisirs et favorise le bien-être.

Dans le même temps, l'environnement est une voie importante d'exposition humaine à la pollution de l'air, au bruit et aux produits chimiques toxiques. L'Organisation mondiale de la santé (OMS), dans son rapport Prévenir les maladies dans un environnement sain, estime que les facteurs de stress environnementaux sont responsables de 12 à 18 décès dans les 53 pays de la Région européenne de l'OMS. L'amélioration de la qualité de l'environnement dans des domaines clés tels que l'air, l'eau et le bruit peut prévenir les maladies et améliorer la santé humaine [2].



Figure I-3 L'impact de l'environnement sur la santé

I.2 Pollution

I.2.1 Définition

La pollution est l'introduction de matières nocives dans l'environnement. Ces matières nocives sont appelées polluants. Les polluants peuvent être naturels, comme les cendres volcaniques. Ils peuvent également être créés par l'activité humaine, comme les

déchets ou leseaux de ruissellement produites par les usines. Les polluants nuisent à la qualité de l'air, de l'eau et de la terre.

De nombreuses choses utiles à l'homme produisent de la pollution. Les voitures crachent des polluants par leur pot d'échappement. La combustion du charbon pour créer de l'électricité pollue l'air. Les industries et les habitations produisent des déchets et des eaux usées qui peuvent polluer la terre et l'eau. Les pesticides - des poisons chimiques utilisés pour tuer les mauvaises herbes et les insectes - s'infiltrent dans les cours d'eau et nuisent à la faune.

Tous les êtres vivants - des microbes unicellulaires aux baleines bleues - dépendent des réserves d'air et d'eau de la Terre. Lorsque ces ressources sont polluées, toutes les formes de vie sont menacées.

La pollution est un problème mondial. Bien que les zones urbaines soient généralement plus polluées que les zones rurales, la pollution peut se propager dans des endroits reculés où personne ne vit. Par exemple, des pesticides et d'autres produits chimiques ont été découverts dans la calotte glaciaire de l'Antarctique. Au milieu de l'océan Pacifique Nord, une énorme collection de particules de plastique microscopiques forme ce que l'on appelle la grande plaque de déchets du Pacifique [3].



Figure I-4 Les émissions de combustibles fossiles

I.2.2 Pollution de l'air

Parfois, la pollution atmosphérique est visible. Une personne peut voir de la fumée noire s'échapper des tuyaux d'échappement de gros camions ou d'usines, par exemple. Le plus souvent, cependant, la pollution atmosphérique est invisible.

L'air pollué peut être dangereux, même si les polluants sont invisibles. Il peut provoquer des brûlures aux yeux et des difficultés à respirer. Il peut également augmenter le risque de cancer du poumon.

Parfois, la pollution de l'air tue rapidement. En 1984, un accident dans une usine de pesticides à Bhopal, en Inde, a libéré un gaz mortel dans l'air. Au moins 8 000 personnes sont mortes en quelques jours. Des centaines de milliers d'autres ont été blessées de façon permanente.

Les catastrophes naturelles peuvent également entraîner une augmentation rapide de la pollution atmosphérique. Lorsque les volcans entrent en éruption, ils éjectent des cendres volcaniques et des gaz dans l'atmosphère. Les cendres volcaniques peuvent décolorer le ciel pendant des mois. Après l'éruption du volcan indonésien du Krakatoa en 1883, les cendres ont obscurci le ciel dans le monde entier. L'assombrissement du ciel a entraîné une diminution des récoltes jusqu'en Europe et en Amérique du Nord. Pendant des années, les météorologues ont suivi ce que l'on appelait le "courant de fumée équatorial". En fait, ce courant de fumée était un courant-jet, un vent situé très haut dans l'atmosphère terrestre que la pollution atmosphérique du Krakatoa a rendu visible.

Les activités humaines telles que la combustion de combustibles fossiles et la destruction des forêts ont augmenté la quantité de gaz à effet de serre dans l'atmosphère. L'effet de serre s'en est trouvé accru, et les températures moyennes de la planète augmentent. La décennie qui a débuté en l'an 2000 a été la plus chaude jamais enregistrée. Cette augmentation des températures moyennes mondiales, causée en partie par l'activité humaine, est appelée réchauffement climatique [3].

1.2.3 Pollution des eaux

Certaines eaux polluées sont boueuses, sentent mauvais et contiennent des déchets qui flottent. Certaines eaux polluées semblent propres, mais sont remplies de produits chimiques nocifs que l'on ne peut ni voir ni sentir.

L'eau polluée est impropre à la consommation et à la baignade. Certaines personnes qui boivent de l'eau polluée sont exposées à des produits chimiques dangereux qui peuvent les rendre malades des années plus tard. D'autres consomment des bactéries et d'autres minuscules organismes aquatiques qui provoquent des maladies. Les Nations unies estiment que 4 000 enfants meurent chaque jour après avoir bu de l'eau sale.

Parfois, l'eau polluée nuit indirectement aux personnes. Ils tombent malades parce que les poissons qui vivent dans l'eau polluée sont impropres à la consommation. Ils ont trop de polluants dans leur chair.

Il existe certaines sources naturelles de pollution de l'eau. Le pétrole et le gaz naturel, par exemple, peuvent s'écouler dans les océans et les lacs à partir de sources souterraines naturelles. Ces sites sont appelés suintements de pétrole. Le plus grand suintement de pétrole du monde est le Coal Oil Point Seep, au large de la côte de l'État américain de Californie. Le Coal Oil Point Seep libère tellement de pétrole que des boules de goudron s'échouent sur les plages voisines. Les boules de goudron sont de petits morceaux collants de pollution qui finissent par se décomposer dans l'océan.

L'activité humaine contribue également à la pollution de l'eau. Les produits chimiques et les huiles provenant des usines sont parfois déversés ou s'infiltrent dans les cours d'eau. Ces produits chimiques sont appelés "eaux de ruissellement". Les produits chimiques présents dans les eaux de ruissellement peuvent créer un environnement toxique pour la vie aquatique. Le ruissellement peut également contribuer à créer un environnement fertile pour les cyanobactéries, également appelées algues bleues. Les cyanobactéries se reproduisent rapidement, créant une efflorescence algale nuisible (HAB). Les efflorescences algales nuisibles empêchent les organismes tels que les plantes et les poissons de vivre dans l'océan. Elles sont associées à des "zones mortes" dans les lacs et les rivières du monde entier, des endroits où peu de vie existe sous l'eau de surface [3].

I.2.4 Pollution des sols

La plupart des polluants qui polluent l'eau nuisent également à la terre. L'exploitation minière laisse parfois le sol contaminé par des produits chimiques dangereux.

Les pesticides et les engrais provenant des champs agricoles sont emportés par le vent. Ils peuvent nuire aux plantes, aux animaux et parfois aux personnes. Certains fruits et légumes absorbent les pesticides qui les aident à pousser. Lorsque les gens consomment ces fruits et légumes, les pesticides pénètrent dans leur corps. Certains pesticides peuvent provoquer des cancers et d'autres maladies.

Parfois, les décharges ne sont pas complètement isolées des terres qui les entourent. Les polluants de la décharge s'infiltrent dans la terre dans laquelle ils sont enterrés. Les plantes qui poussent dans la terre peuvent être contaminées, et les herbivores qui mangent

ces plantes le sont aussi. Il en va de même pour les prédateurs qui consomment les herbivores. Ce processus, au cours duquel un produit chimique s'accumule à chaque niveau du réseau alimentaire, s'appelle la bioaccumulation.

Les polluants qui s'échappent des décharges s'infiltrent également dans les réserves d'eau souterraines locales. Là, la chaîne alimentaire aquatique (des algues microscopiques aux poissons en passant par les prédateurs tels que les requins ou les aigles) peut souffrir de la bioaccumulation de produits chimiques toxiques [3].

I.2.5 Réduction de la pollution

Dans le monde entier, les gens et les gouvernements font des efforts pour lutter contre la pollution. Le recyclage, par exemple, est de plus en plus courant. Dans le cadre du recyclage, les déchets sont traités de manière à ce que leurs matériaux utiles puissent être réutilisés. Le verre, les canettes en aluminium et de nombreux types de plastique peuvent être fondus et réutilisés. Le papier peut être décomposé et transformé en nouveau papier.

Le recyclage réduit la quantité d'ordures qui finissent dans les décharges, les incinérateurs et les cours d'eau. L'Autriche et la Suisse ont les taux de recyclage les plus élevés. Ces pays recyclent entre 50 et 60 % de leurs déchets. Les États-Unis recyclent environ 30 % de leurs déchets. Malheureusement certains polluants sont très résistants, et le but des scientifiques est de les éliminer ou de les dégrader [3].

I.3 Colorant

I.3.1 Définition

On appelle colorant toute substance colorée ou non qui, mise au contact de façon appropriée avec un support (se fixe ou se dissout dans ce dernier de façon durable, en lui conférant une nouvelle propriété : la couleur).

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le (Tableau I.1) [4]

λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observe (transmise)
4000 (violet)	Jaune verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu vert)	Rouge
5100 (vert)	Violet
5500 (jaune)	Bleu nuit
5900 (orange)	Bleu

Tableau I-1 Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise

I.3.2 Historique de l'utilisation des colorants

Dès la fin du XIX^e siècle, les colorants ont été considérés comme des excipients pharmaceutiques : pour améliorer la présentation de certaines formes galéniques comme les sirops, mais aussi pour éviter la confusion entre médicaments d'aspect similaire, comme les comprimés. Vers 1906, on va les utiliser en thérapeutique après les avoir utilisés en bactériologie et en histologie et le chimiste anglais William Henry Perkin (1838-1907) a découvert les colorants synthétiques [5].

À partir du 17^{ème} siècle, le développement des colorants synthétiques organiques est reconnu, pour le textile jusqu'aujourd'hui, en citant quelques colorants et leurs dates de création: mauvéine 1856, magenta 1859 (colorant triphénylméthane), chrysoïdine 1876 (colorant azoïque), phénothiazine 1883, phtalocyanines 1928, triazinyl 1954, diketopyrrolopyrrole (DPP)1974...etc.

En introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule. De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (-NH₂) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome [6].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-CL)

Tableau I-2 Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

I.3.3 Classification des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants, en l'occurrence les colorants naturels et les colorants synthétiques.

I.3.3.1 Les colorants naturels

La plupart des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits de plantes, d'arbres ou de lichens, ou d'origine animale, extraits d'insectes tels que la cochenille ou de mollusques tels que la pourpre, voire de micro-organismes [7].



Figure I-5 Les colorants alimentaires naturels

I.3.3.2 Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques dominent le marché actuel d'autant que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Les colorants sont principalement synthétisés à partir de produits pétroliers, en particulier Benzène et ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène).

Du fait de leur synthèse très facile, ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de la coloration et du textile. Ils sont rapides à produire et se déclinent dans une variété de couleurs par rapport aux colorants.

I.3.4 Colorant et l'environnement

Les principaux problèmes environnementaux posés par les activités de l'industrie textile concernent principalement les rejets dans l'eau, les rejets dans l'air et la consommation d'énergie. Les charges polluantes (en matières colorantes) issues des activités industrielles textiles même à de très faibles concentrations inférieures à 1 mg/l, sont la plupart du temps toxiques, non biodégradables et résistants aux traitements physico-chimiques conventionnels en vigueur. Le principal problème réside dans la grande quantité d'eaux usées contenant des colorants résiduels, qui sont ensuite rejetées en tant qu'eaux usées, ce qui constitue une source grave de pollution pour l'environnement [8].



Figure I-6 Coloration rouge des eaux

I.3.5 Toxicités des colorants

Le rejet d'eaux usées de l'industrie textile contenant des colorants dans les rivières peut nuire considérablement aux espèces animales et végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes qui vivent dans ces eaux. Par conséquent, cette toxicité peut être liée à la réduction de l'oxygène dissous dans ces milieux. De plus, du fait de leur poids moléculaire élevé et de leur structure complexe, leur biodégradabilité est très faible, conférant à ces composés une toxicité variable. Ils peuvent donc exister longtemps dans ce milieu, exerçant ainsi une grande influence sur les différents mécanismes naturels existant dans la flore (capacité d'auto-épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des plantes aquatiques, etc.) et la faune (destruction d'une classe poissons, micro-organismes, etc.) [9].

L'indicateur quantitatif le plus utilisé de la toxicité est la dose létale 50 (DL50). Il s'agit de la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % d'organismes dans un lot. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse. Le tableau 2 présente, les différentes classes de la toxicité en fonction de la dose létale [10].

Dose orale probablement mortelle	Classe de toxicité
Moins de 5 mg/kg	Très peu toxique
De 5 à 50 mg/kg	Légèrement toxique
De 50 à 500 mg/kg	Modérément toxique
De 500 à 5000 mg/kg	Très toxique
De 5 000 à 15 000 mg/kg	Extrêmement toxique
Plus de 15 000 mg/kg	Super toxique

Tableau I-3 Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin

I.3.6 Techniques d'élimination des colorants textiles dans l'eau usée

De nombreuses techniques sont disponibles pour décontaminer les eaux usées chargées de colorants développés ces dernières années. Certaines de ces techniques peuvent être citées processus.

I.3.6.1 Méthodes chimiques

- Les procédés d'oxydation classique
- Les procédés d'oxydation avancée (POA)

I.3.6.2 Méthodes physiques

- Filtration sur membrane
- Adsorption sur charbon actif

I.3.7 Bleu de méthylène

I.3.7.1 Introduction

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant de la classe des thiazines, qui est utilisé depuis plus d'un siècle comme teinture et colorant dans diverses applications. Il s'agit d'une poudre bleu vif qui est soluble dans l'eau, l'alcool et d'autres solvants. Le bleu de méthylène est également connu sous le nom de chlorure de méthylthioninium et sa formule chimique est $C_{16}H_{18}ClN_3S$. Malgré son utilisation répandue, le bleu de méthylène a également été reconnu

comme un polluant et a été trouvé dans divers échantillons environnementaux, tels que les eaux usées et les eaux de surface[11].

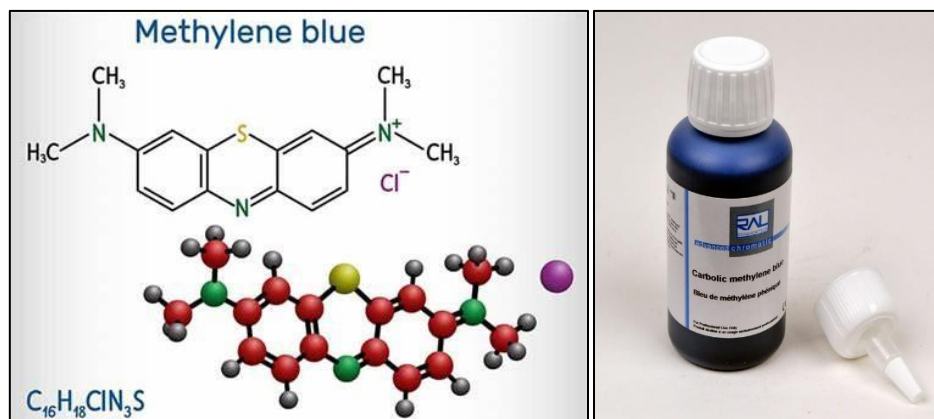


Figure I-7 Structure moléculaire du bleu de méthylène

- Le bleu de méthylène (colorant)

Le bleu de méthylène est principalement utilisé comme colorant dans diverses applications, notamment :

*L'industrie textile : Le bleu de méthylène est utilisé pour teindre la soie, la laine et d'autres tissus afin de produire une couleur bleue.

*La microbiologie : Le bleu de méthylène est utilisé comme colorant en microbiologie pour identifier les micro-organismes et pour différencier les cellules vivantes des cellules mortes.

*Histologie : Le bleu de méthylène est utilisé comme colorant en histologie pour aider à visualiser la structure des tissus et des cellules.

En plus de ces applications, le bleu de méthylène a également été utilisé dans divers autres domaines, tels que :

*L'imprimerie : Le bleu de méthylène est utilisé comme encre dans l'impression et la photocopie, où il agit comme un agent photoconducteur.

*Photographie : Le bleu de méthylène est utilisé comme colorant photosensible dans les premières formes de photographie [12].

- Bleu de méthylène (contaminant)

Bien que le bleu de méthylène soit un colorant et une teinture importants, il a également été reconnu comme un polluant. Le bleu de méthylène a été trouvé dans divers échantillons environnementaux, tels que les eaux usées et les eaux de surface, en raison de son utilisation répandue et de son rejet dans l'environnement. Le bleu de méthylène n'est pas seulement un contaminant visuel, mais il a aussi le potentiel de nuire à la vie aquatique et de perturber

l'écosystème.

En outre, le bleu de méthylène est également un photosensibilisateur, ce qui signifie qu'il peut produire des espèces réactives de l'oxygène lorsqu'il est exposé à la lumière. Ces espèces réactives de l'oxygène peuvent provoquer un stress oxydatif et endommager les organismes vivants et l'environnement [13].

I.4 L'Adsorption

Capacité de toutes les substances solides à attirer à leur surface les molécules des gaz ou des solutions avec lesquels elles sont en contact. Les solides utilisés pour adsorber des gaz ou des substances dissoutes sont appelés adsorbants ; les molécules adsorbées sont généralement appelées collectivement l'adsorbat. Le charbon de bois utilisé dans les masques à gaz pour éliminer les poisons ou les impuretés d'un flux d'air est un exemple d'excellent adsorbant [14].

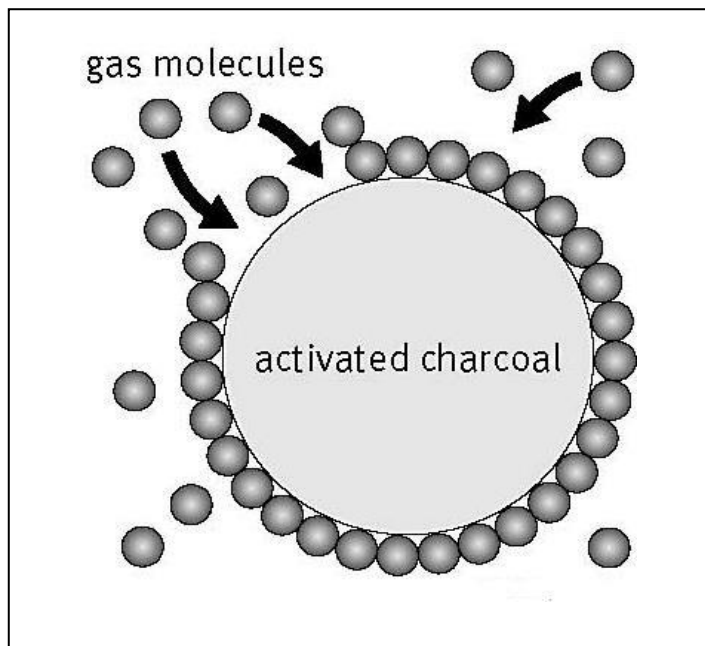


Figure I-8 Adsorption des molécules d'un gaz sur le charbon activé

L'adsorption désigne la collecte de molécules par la surface externe ou la surface interne (parois des capillaires ou des fissures) des solides ou par la surface des liquides [14].

I.4.1 Types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption : L'adsorption physique et la chimisorption.

I.4.1.1 Adsorption physique

Cette adsorption provient de la force d'interaction, qui se produit entre le dipôle instantané et le dipôle induit instantané, lors de l'approche des molécules vers les sites solides. Pour cette raison, l'adsorption physique, parfois appelée adsorption "van der Waals". Elle implique des interactions faibles (variation d'enthalpie entre 5 et 40 KJ/mole).

Les interactions électrostatiques, et les liaisons hydrogènes font aussi partie des interactions impliquées dans l'adsorption physique [15].

I.4.1.2 Adsorption chimique

La chimisorption est un processus différent. Lors de la chimisorption, une liaison covalente s'établit entre le substrat et l'adsorbat, ceci provoque une liaison chimique. L'énergie impliquée dans le processus de chimisorption correspond à une variation d'enthalpie d'adsorption supérieurs à 80 KJ/mole [15].

I.4.2 Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption permet l'étude du taux d'adsorption pour déterminer s'il est rapide ou lent. Le mécanisme d'adsorption est la relation entre le temps et la quantité d'adsorption [16]. L'adsorbat est transféré de la phase liquide vers le site d'adsorption, fait intervenir les étapes suivantes [17] :

- 1- Transfert d'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite reliée au film liquide Particules solides (par convection ou diffusion). Étape très rapide.
- 2- L'adsorbat est transféré à la surface extérieure de l'adsorbant à travers le film liquide.
- 3- Diffusion à l'intérieur des particules d'adsorbants.
- 4- Adsorption au contacts des sites actifs, étape très rapide.

I.4.3 Modélisation des cinétiques d'adsorption

En effet pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption il faut étudier la cinétique qui dépend de la vitesse de diffusion des particules du soluté dans l'adsorbant. Les modèles cinétiques les plus cités concernant l'adsorption sont :

I.5 Modèle du pseudo-premier-ordre

Dans ce modèle la vitesse de l'adsorption à instant t est relative à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e , et la quantité Q_t adsorbée à cet instant. L'adsorption est considérée comme une réaction réversible[18]. Le pseudo-premier ordre est exprimé par l'équation de Lagergreen:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t)$$

Avec :

Q_e : est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), Q_t est la quantité adsorbée à l'instant t (mg/g), k_1 : la constante de vitesse (min^{-1}). L'intégration et l'application des conditions aux limites (à $t = 0$, $Q_t=0$ et à $t = t_e$, $Q_t=Q_e$), nous ont permis d'obtenir l'équation suivante :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t$$

I.6 Modèle du pseudo-second-ordre

Le modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites [19]. Le pseudo-second ordre est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2$$

Avec K_2 représente la constante de vitesse de modèle du pseudo-second-ordre son unité est ($g \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$). Après intégration, on applique les conditions aux limites ($t = 0$, $Q_t=0$ et à $t = t_e$, $Q_t=Q_e$), on obtient l'équation suivante :

$$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2}{1 + K_2 Q_e t}$$

Pour une forme linéaire simplifiée l'équation (I.4) s'exprime comme suit :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{H} + \frac{1}{Q_e} t$$

Avec $H=K_2 Q_e^2$ la vitesse initiale d'adsorption son unité est en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

I.7 Modèle de diffusion intra particulaire

Le processus d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux comprend plusieurs étapes distinctes. Ces étapes comprennent :

- le transport dans la solution,
- la diffusion à travers le film liquide qui entoure la particule solide (appelée diffusion externe ou diffusion de la couche limite),
- la diffusion à l'intérieur des pores remplis de liquide (appelée diffusion interne ou diffusion intraparticulaire)
- et finalement, l'adsorption ou la désorption à la surface des sites d'adsorption.

La première étape n'a pas d'effet significatif sur la limitation de la vitesse, car les expériences sont généralement réalisées sous agitation. La dernière étape, c'est-à-dire l'adsorption ou la désorption à la surface des sites d'adsorption, se déroule très rapidement lorsqu'il s'agit de l'adsorption de molécules organiques sur des adsorbants poreux. Par conséquent, les processus de diffusion externe et interne peuvent être les facteurs limitants de vitesse dans le processus global d'adsorption.

Le mécanisme de la diffusion intra-particulaire est exprimé par l'équation suivante[20]:

$$Q_t = K_d t^{1/2} + C$$

Où K_d représente la constante cinétique de modèle de diffusion intra particulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$), C , une constante.

I.8 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

I.8.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est avantageux pour l'adsorption d'un liquide à la surface du matériau solide. Il repose sur les suppositions suivantes: la surface du matériau présente plusieurs sites d'adsorption donc une seule couche de molécules est adsorbée, la surface d'adsorption est homogène selon une vue énergétique, aucune interaction entre molécules adsorbées aura lieu Il est décrit par l'expression suivante[20]:

$$Q_e = \frac{Q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Avec :

Q_e : est la quantité adsorbée par unité de poids à l'équilibre (mg/g), Q_L : est la quantité d'adsorption maximale d'une monocouche saturée (mg/g), C_e : la concentration à l'équilibre (mg/l), La forme linéaire de l'équation (I.7) est la suivante:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_L K_L} + \frac{1}{Q_L} C_e$$

I.8.2 Modèle de Freundlich

Représente le premier modèle d'adsorption sur des surfaces hétérogènes et en multicouche[21]. Ce modèle expérimental lie la distribution des sites actifs avec la chaleur du processus de manière exponentielle. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$Q_e = K_F C_e^N$$

Avec, Q_e : est la quantité adsorbée par unité de poids à l'équilibre (mg/g), K_F : la constante de Freundlich liée à l'énergie de liaison (mg/g)(L/mg)^N, C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L), N : paramètre de Freundlich caractérisant l'affinité du soluté pour l'adsorbant. À partir du tracé linéaire de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$, les constantes de Freundlich peuvent être définies :

$$\ln Q_e = \ln K_F + N \ln C_e$$

I.8.3 Modèle de Temkin

Temkin considère qu'à cause des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation du taux de recouvrement de la surface solide[5]. Ce modèle est décrit par l'expression suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{b_T} \ln (K_t C_e)$$

Où Q_e : est la quantité adsorbée par unité de poids à l'équilibre (mg/g), K_T : la constante de Temkin (L/mg), b_T : la constante liée à la variation de la chaleur d'adsorption, C_e : la

concentration à l'équilibre (mg/L), R , T sont respectivement constante de gaz parfait (J/mol K) et la température (K).

I.9 Détermination des paramètres thermodynamiques

La température influe sur le phénomène d'adsorption. Ceci nous permet de déterminer les différentes fonctions thermodynamiques telle que, la variation de l'enthalpie standard ΔH° , de l'entropie standard ΔS° et de l'enthalpie libre standard ΔG° [22]. Ces fonctions sont liées entre elles par les équations suivantes :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{dis}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$\ln K_{dis} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R} * \frac{1}{T}$$

R , Constante de gaz universelle, ($R=8.314$ J/mol K) et T la température (K), K_{dis} : constante de distribution d'adsorption (L/mg), avec $K_{dis}=C_{eads}/C_e$, C_{eads} et C_e sont respectivement la concentration de l'adsorbant adsorbée par unité de poids (mg/L) à l'équilibre, et la concentration de la solution à l'équilibre.

I.10 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption fournissent des données physicochimiques fondamentales pour évaluer l'applicabilité de certains adsorbants tels qu'ils sont utilisés pour décrire comment les adsorbats interagissent. Plusieurs théories d'équilibre d'adsorption ont été appliquées pour l'analyse de l'équilibre d'adsorption, à condition que l'expérience soit effectuée à température constante [23]. La capacité d'adsorption à l'équilibre et notée Q_e (mg/g).

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

V : volume de solution.

m : masse de solide adsorbant.

C_0 : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse.

C_e : concentration d'équilibre.

Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connues sont ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin.

I.10.1 Les MOFs comme adsorbants

L'adsorption a attiré l'attention de plus en plus parce qu'elle est économique, efficace et permet de régénérer les adsorbants. Avec un développement significatif de la science ces dernières décennies, des progrès considérables ont été réalisés dans la construction et la synthèse de nouveaux adsorbants. Les MOFs (metal organic frameworks) sont parmi les nouveaux matériaux adsorbants. Les caractéristiques exceptionnelles des MOFs tels que les grandes surfaces, porosité ultrahaute, fonctionnalité polyvalente, et la stabilité thermique/mécanique élevée contribue significativement dans le processus d'adsorption. A ce jour, de nombreuses avancées importantes ont été réalisées dans la quête de l'adsorption et la désorption de plusieurs composés par divers MOFs. [23].

I.11 MOFs

I.11.1 Introduction

Ces dernières décennies, les chimistes ont travaillé de façon exponentielle sur les matériaux poreux pour répondre aux problématiques en matière de stockage de l'énergie et de préservation de notre environnement. Ces matériaux contiennent des cavités dont la taille est de l'ordre du nanomètre, ce qui correspond à celle de petites molécules essentielles (O_2 , H_2O , CH_4 , CO_2 , etc.), si bien que de nombreuses propriétés spécifiques d'adsorption (plus grande capacité) et de séparations sélectives ont été découvertes. Certains laboratoires se sont focalisés sur les MOFs, (*Metal-Organic Frameworks*), ou polymères de coordination poreux qui offrent une alternative intéressante. Ils se distinguent par leur composition à la fois inorganique (métallique) et organique, qui en fait des structures cristallines souples, comparables à des éponges de mer. On imagine donc bien leur utilité en termes de purification de l'air ou du stockage des gaz. Ils pourraient aussi servir de vecteurs pour des médicaments en relarguant lentement leur contenu sur la cible, ou de système de refroidissement pour data center [24].

La recherche scientifique s'est initialement concentrée sur la découverte de nouvelles

structures cristallines et poreuses d'intérêt au niveau applicatif dans des domaines liés à l'environnement, à l'énergie ou encore à la santé (stockage, séparation des gaz, catalyse, détection, transfert de chaleur, production d'eau, délivrance contrôlée d'actifs substances). En effet, ces solides ont une structure ordonnée très polyvalente, grâce :

- (i) à la possibilité d'ajuster les propriétés physicochimiques de la charpente en choisissant les métaux constitutifs ainsi que la nature des ligands organiques, leur fonctionnalisation ou l'utilisation de ligands étendus.
- (ii) une large gamme de tailles (3 à 70 Å), de formes et d'organisations de pores (cage tunnel, jonctions ou séquestrations) offrant des surfaces accessibles spécifiques parfois très élevées (de quelques centaines à plus de 10 000 m².g⁻¹) [24], etc.

I.11.2 Définition des MOFS

Les MOFs sont des matériaux hybrides polymères synthétiques composés d'ions métalliques ou de clusters métalliques et d'un lieu organique qui assemble la structure ensemble, ressemblant quelque peu aux zéolites en termes de surface et de cristallinité. Similaires aux polymères de coordination poreux, mais présentant des structures cristallines ces matériaux sont caractérisés par la présence de vides potentiels selon la définition de l'UICPA.

Outre la porosité souhaitable, les MOFs peuvent être définis comme des matériaux sur mesure, présentant une grande compatibilité avec les milieux organiques et aqueux et peuvent être considérés comme des matériaux à faible coût en fonction de la source de métal utilisée pour leur préparation. Ces polymères de coordination peuvent être caractérisés à l'aide d'un grand nombre de techniques telles que la porosimétrie par adsorption d'azote, les microscopies électroniques, optiques et à force atomique, la diffraction des rayons X sur poudre, la RMN à l'état solide, les spectroscopies UV-vis et IR [25]

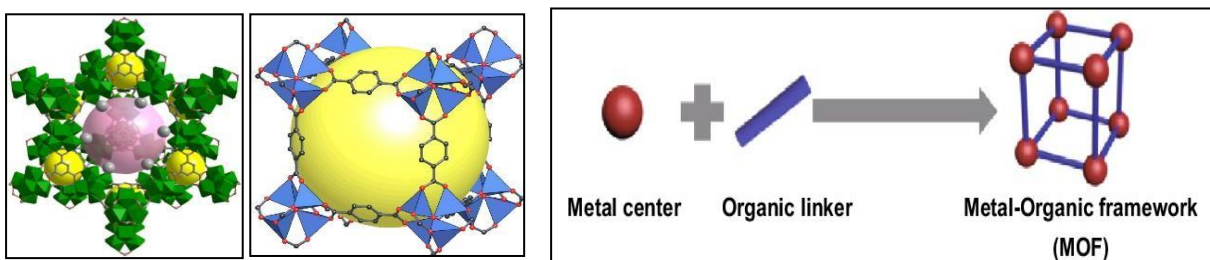


Figure I-9 I.1 MOF-808 MOF-5

I.11.3 Concept d'unité secondaire SBUs

En règle générale, ces structures poreuses peuvent être assemblées à partir de groupes discrets formés de métaux et de carboxylates (unités de construction secondaires, SBU), qui sont avérés efficaces pour modifier systématiquement la taille et la fonctionnalité des pores. La SBU est sous forme d'un triangle, carré, tétraèdre, etc.

À l'heure actuelle, 131 unités secondaires ont été distinguées dans la littérature, et on pense qu'il y en a d'autres à explorer [23].

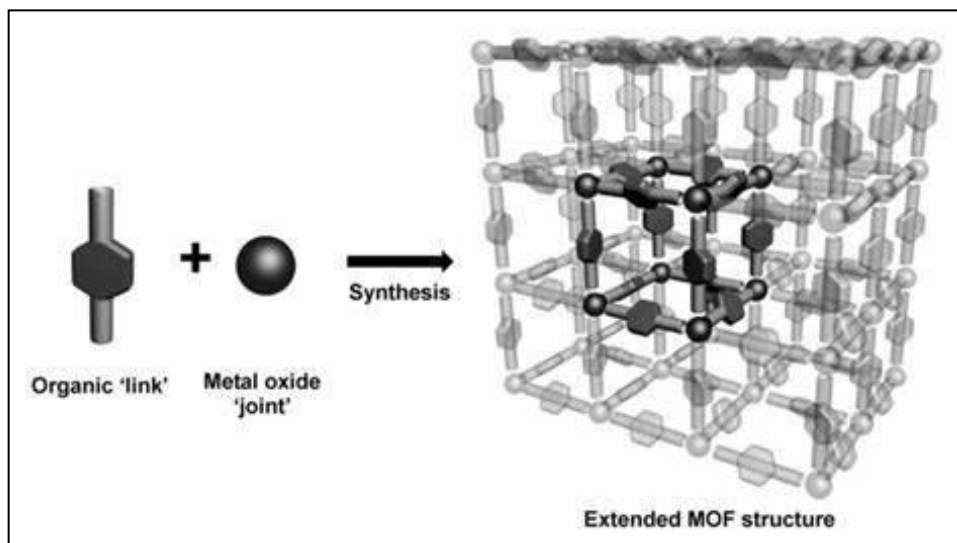


Figure I-10 Assemblage des SBUs organiques et inorganiques

I.11.4 Synthèse des MOFs

Les MOFs ont généralement été synthétisés à partir d'ions métalliques isolés et de ligands organiques dans des conditions hydrothermales ou solvothermales via un chauffage.

Récemment, le développement de l'approche des précurseurs et de la stratégie d'augmentation dimensionnelle à réglage cinétique, offre davantage de possibilités d'obtenir de nouveaux MOFs avec de nouvelles structures et des propriétés intéressantes. Afin d'accélérer le processus de cristallisation et de générer des cristaux uniformes de taille réduite, de nombreuses voies de synthèse alternatives ont été étudiées, telles que la synthèse assistée par micro-ondes, la synthèse électrochimique, la synthèse sonochimique, la synthèse mécano-chimique et la synthèse par séchage par pulvérisation. Ces méthodes permettent de synthétiser des MOFs en un temps réduit et avec une qualité supérieure ce qui est favorable

aux applications industrielles des MOFs [26].

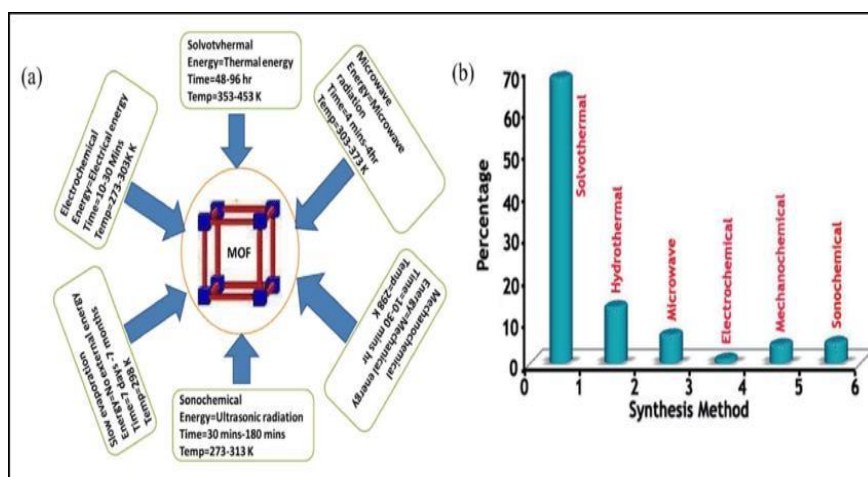


Figure I-11 Méthodes utilisées pour la production des MOFs et le pourcentage relatif aux différentes méthodes.

I.11.5 Les applications

Leur faible densité, leur surface élevée, leur fonctionnalité de pore accordable et leur flexibilité structurale les rendent utiles dans un large éventail d'applications potentielles, y compris non seulement le stockage de gaz, mais aussi la séparation de phases liquides, la catalyse hétérogène, l'administration de médicaments, la détection, la conductivité protonique, etc.

Très récemment, les MOFs ont également été utilisés comme plateforme intéressante pour organiser de manière hiérarchique des antennes de capture de la lumière et des centres catalytiques afin de réaliser la conversion de l'énergie solaire [27].

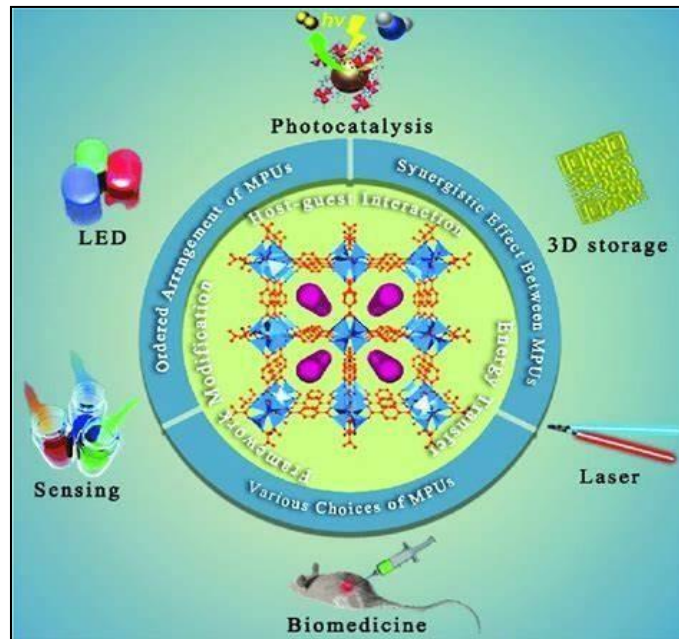


Figure I-12 Les applications des MOFs

I.11.6 Applications de catalyse

L'une des caractéristiques les plus importantes des MOFs est leur potentiel d'activités catalytiques. Les propriétés catalytiques des MOFs peuvent provenir directement de leur structure hybride ou peuvent être induites par l'incorporation de nanoparticules catalytiquement actives mais instables. La structure périodique des MOFs permet aux sites actifs d'être dispersés uniformément dans le cadre tandis que les pores et les canaux du cadre facilitent l'accessibilité des sites actifs et le transport des substrats et des produits. De plus, la taille et la forme spécifiques des pores des MOFs fonctionnent comme des catalyseurs sélectifs de forme.

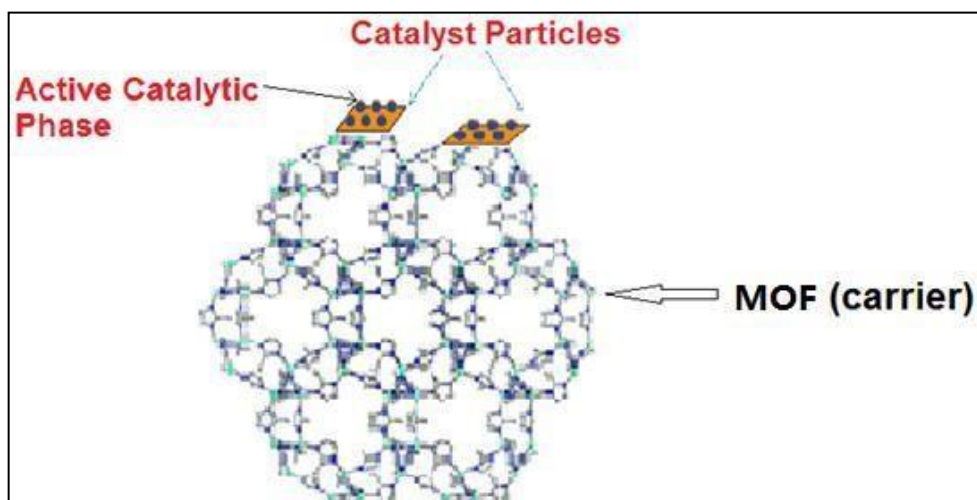


Figure I-13 Application catalytique des MOFs

I.11.7 Adsorption et séparation des gaz

Dans le domaine du stockage de gaz purs, les MOFs peuvent être utilisés pour

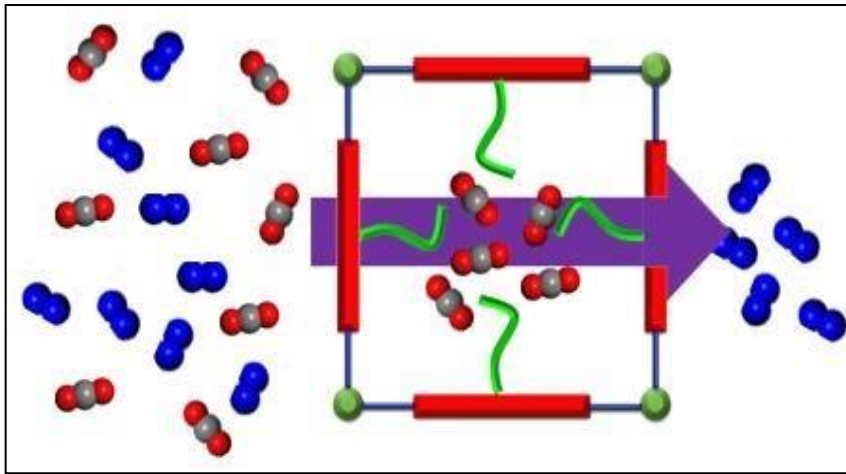


Figure I-14 Séparation et stockage des Gas

l'adsorption sélective et la séparation des gaz d'un mélange. L'adsorption sélective est très importante dans les applications pratiques, car la plupart des gaz utilisés dans l'industrie se présentent sous forme de mélange. Il est important de capturer le dioxyde de carbone provenant de la précombustion de l'hydrogène et du méthane et de la postcombustion des gaz de combustion afin de réduire les émissions de CO₂. L'adsorption sélective du CO₂ d'un mélange peut être améliorée en introduisant des sites métalliques ouverts et des fonctionnalités amine dans la structure du MOF. La structure accordable des MOFs présente également un grand potentiel pour les applications de séparation des gaz. Si la taille des pores est adaptée à l'échelle souhaitée, les MOFs agissent comme un tamis moléculaire et ne capturent que les molécules de gaz de taille spécifique [28].

I.11.8 Stockage de l'énergie

Les MOFs présentent également un grand potentiel pour les applications de stockage d'énergie telles que les batteries rechargeables et les supercondensateurs. Les batteries lithium-ion, sodium-ion et lithium-soufre peuvent être améliorées par l'incorporation de MOFs comme matériaux d'électrode prometteurs. La surface élevée et les pores permanents des structures MOF permettent un stockage et une migration efficaces des ions Li⁺ pendant les cycles de charge et de décharge. Pour les batteries lithium-soufre, les MOFs peuvent également être utilisés comme hôte de soufre dans la batterie [28].

I.11.9 Capteurs

La structure poreuse et accordable des MOFs et de leurs composites a été exploitée dans les capteurs chimiques. Les MOFs montrent généralement un comportement luminescent lors de l'inclusion d'une molécule invitée. Cette fonction unique est très utile pour les applications de capteurs. En outre, la structure physique et chimique des MOFs peut être manipulée pour répondre sélectivement aux molécules souhaitées et leurs sites actifs sur une surface élevée conduisent à une application de capteur très sensible. Les groupes de MOF ZIF et UiO ont été au centre de ces applications de capteurs. Les MOFs sont utilisés pour la détection de biomolécules, d'ions métalliques, d'explosifs, de toxines environnementales et d'humidité [28].

I.11.10 Biomédecine

Les applications biomédicales constituent un autre domaine scientifique en expansion. Avec l'amélioration de la technologie, la recherche de systèmes d'administration de médicaments efficaces et ciblés est devenue de plus en plus plausible. Différentes approches ont été adoptées à la matière pour obtenir de meilleurs systèmes. La diversité structurelle unique des MOFs en fait une excellente plateforme pour les applications biomédicales. Contrairement aux nanomédicaments conventionnels, les MOFs présentent une biodégradabilité et une capacité de charge élevée. Leur surface élevée, leurs grands pores et leurs propriétés chimiques conviennent à de nouveaux systèmes d'administration de médicaments et à la libération contrôlée de composés. Des applications prometteuses ont été étudiées pour différents médicaments tels que l'ibuprofène, la procainamide et les traitements anticancéreux [28].

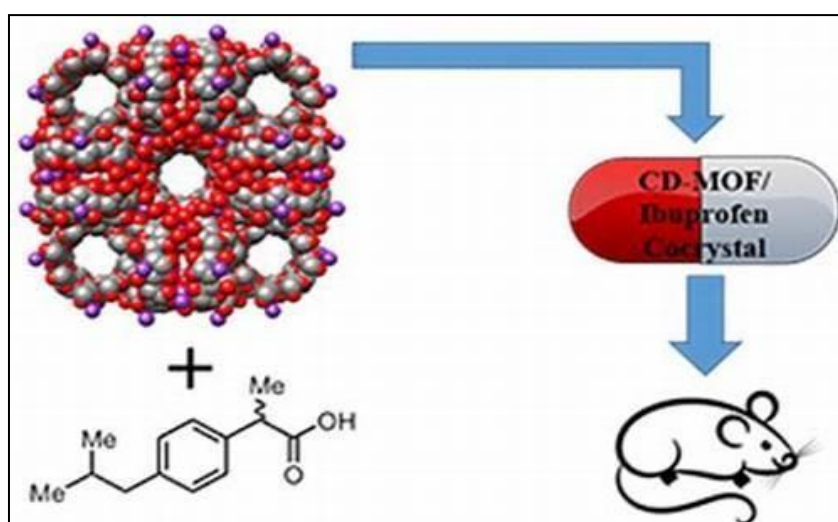


Figure I-15 Transport de l'ibuprofène par les MOFs

I.12 Zr -MoFs

I.12.1 Définition

Les MOFs à base en zirconium (Zr-MOF) sont une classe de matériaux poreux cristallins composés d'amas de zirconium inorganique et de ligands carboxylates organiques- [29]. Depuis que le premier Zr-MOF (nommé UiO-66) a été développé par l'Université d'Oslo(UiO) en 2008 en utilisant l'acide benzène-1,4-dicarboxylique (BDC) comme ligand organique, et la diversité de choix et d'arrangement des ligands organiques a permis la conception de divers Zr- MOF avec des structures de pores accordables et fonctionnalisables. De plus, la combinaison de fortes liaisons de coordination entre les cations Zr^{4+} et les ligands carboxylates fait des Zr-MOF une famille spéciale avec une excellente stabilité chimique et thermique, qui sont cruciales pour de nombreuses applications. Au cours de la dernière décennie, de nombreuses applications potentielles des Zr-MOFs ont vu le jour. [30]

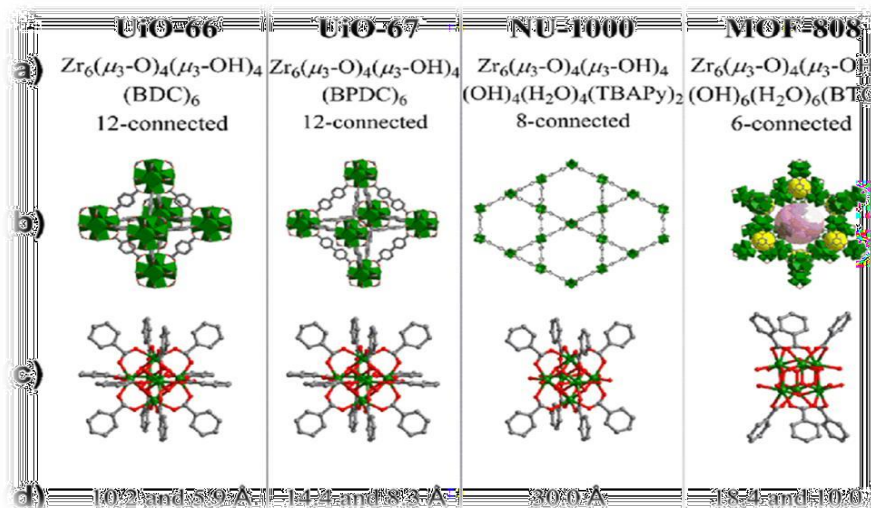


Figure I-16 Quelques Zr-MOFs et de leurs structures

I.12.2 Zr-aspartique MOFs

I.12.2.1 Acide aspartique

L'acide aspartique a été découvert à partir de l'asparagine par Prion en 1827. L'asparagine elle-même a été isolée en 1806 en faisant bouillir le jus d'asperges dans une base [29].

Comme tous les acides aminés, l'acide aspartique a deux groupes fonctionnels : le groupe carboxyle (COOH) et le groupe amine (NH₂). L'acide aspartique étant un acide dicarboxylique polaire, il est le plus acide des acides aminés.



Figure I-17 La structure de l'acide aspartique

I.12.2.2 Structure et caractérisation de MIP-202

La structure cristalline du MIP-202 (Materials Institut of Paris) est illustrée dans la **Figure I-18**. Le MIP-202 cristallise dans le groupe d'espace cubique PN-3 avec des paramètres de maille $a = b = c = 17,826 \text{ \AA}$. Sa Surface spécifique est de $350 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette charpente comporte 12 nœuds connectés $\text{Zr}_6 (\mu_3 -\text{O})_4 (\mu_3 -\text{OH})_4$ reliés par des lieurs (acide aspartique LA), qui sont liés pour former la topologie fcu. La structure cristalline est caractérisée par une cavité octaédrique et deux cavités tétraédriques. Ces derniers diffèrent par leur taille ($5,6 \text{ \AA}$ et $4,8 \text{ \AA}$ de diamètre). Le diamètre de la cavité octaédrique est de $7,4 \text{ \AA}$.

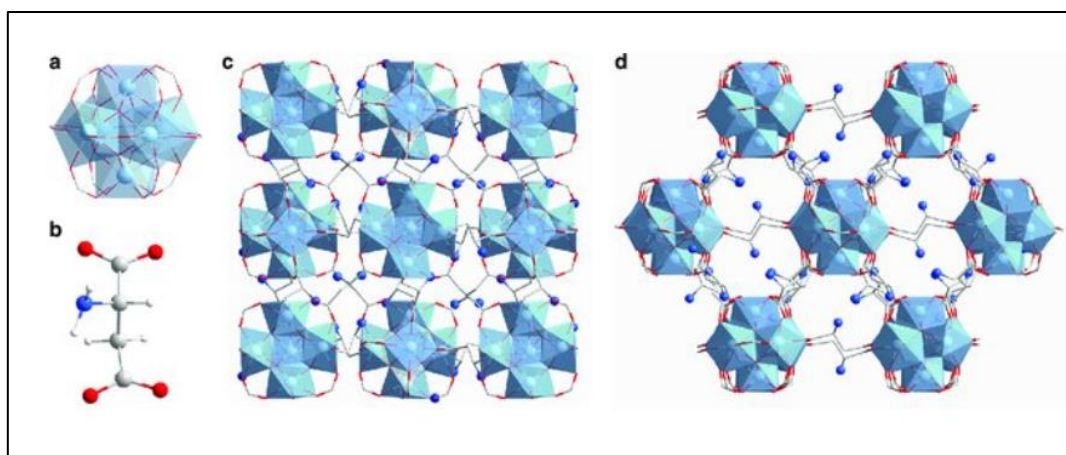


Figure I-18 Caractéristiques structurales cristallines du MIP-202(Zr)

a) cluster métallique. b) Le ligand acide aspartique. c) La structure cristalline de MIP-202(Zr) vue le long de l'axe a. d) La structure cristalline du MIP-202(Zr) vue le long du plan (101). Les atomes de Zr ou les polyèdres, les

atomes d'oxygène, de carbone, d'azote et d'hydrogène sont respectivement en bleu clair, rouge, gris, bleu foncé et blanc.

I.12.3 Le MOF UiO-66-NH₂

Le MOF UiO-66-NH₂ est une variante fonctionnalisée du MOF UiO-66, dans laquelle des groupes aminés (-NH₂) ont été introduits dans la structure cristalline (au niveau du ligand). UiO-66-NH₂ (Universitetet i Oslo) a fait l'objet de recherches approfondies en raison de ses propriétés uniques et de ses applications potentielles dans divers domaines[31]. La fonctionnalisation avec des groupes aminés confère au MOF UiO-66-NH₂ des propriétés spécifiques qui le rendent adapté à certaines applications. Les groupes aminés peuvent servir de sites actifs pour l'adsorption sélective de molécules, d'ions ou de gaz spécifiques. Ils peuvent également faciliter des réactions chimiques spécifiques en tant que catalyseurs. C'est un MOF composée de clusters $[Zr_6O_4(OH)_4]$ liés à des ligands d'acide 2-aminoterephthalique. [32]

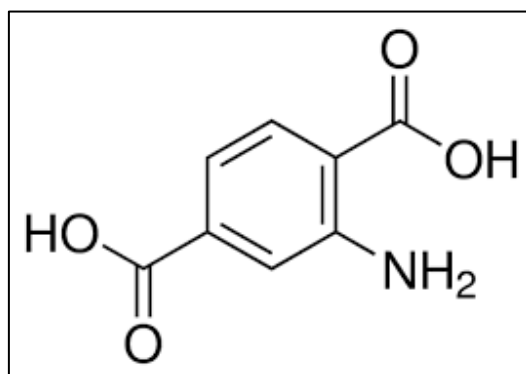


Figure I-19 La structure de l'acide 2-aminoterephthalique

I.12.4 Structure et caractérisation de UiO-66-NH₂

La structure cristalline du UiO-66-NH₂ est isostructurale à celle de UiO-66. Il cristallise dans le groupe d'espace cubique Fm-3m avec des paramètres de maille $a = b = c = 20,747 \text{ \AA}$. Sa Surface spécifique est de $924.37 \text{ m}^2/\text{g}$ [33]. La structure cristalline est caractérisée par des cavités octaédriques (1.1 nm) et des cavités tétraédriques (0.8 nm) [34].

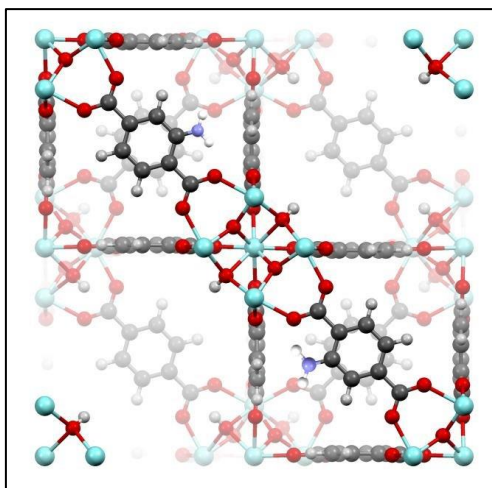


Figure I-20 La structure de l'acides 2-aminotéréphthalique et du MOF UIO-66-NH₂

Chapitre II :

Matériels et méthodes

II.1 Matériels et méthodes

II.1.1 Introduction

Les réseaux métallo-organiques (MOFs) sont des matériaux cristallins poreux qui ont connu un intérêt croissant ces dernières années en raison de leurs propriétés uniques. Ces composés sont construits à partir d'ions métalliques et de ligands organiques, et présentent des caractéristiques telles qu'une porosité élevée et une grande surface spécifique [35]. Depuis leur découverte dans la fin des années 90 (1999), les MOFs ont ouvert de nouveaux horizons pour l'adsorption en raison de leur adaptabilité chimique et de leur modularité, qui manquent souvent aux « adsorbants communs » tels que les zéolites et les carbones activés [36]. Ainsi, les MOFs ont été largement utilisés dans diverses applications, notamment pour la capture de gaz, la séparation des mélanges de gaz, la détection de gaz et la purification de l'eau [37].

II.2 Matériel

Dans le cadre de notre travail, nous avons eu recours à différents équipements et matériels de laboratoire, tels qu'une balance analytique, une étuve, des microfiltres, un pH-mètre, un agitateur et de la verrerie de laboratoire.

II.3 Techniques d'analyse et caractérisation

Notre travail de recherche a impliqué l'utilisation de diverses méthodes de caractérisation, notamment : Les méthodes de caractérisations utilisées dans notre présent travail sont : La spectroscopie Infra-Rouge (IR), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrophotométrie UV-visible.

II.3.1 Spectrophotomètre UV-visible



Figure II-1 Spectrophotomètre UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode analytique couramment utilisée pour la détermination des concentrations de substances absorbantes dans une solution colorée. Cette technique est basée sur l'étude du changement d'absorbance de la lumière dans une plage de longueurs d'onde comprise entre 200 et 800 nm. La longueur d'onde à laquelle la plus grande absorbance est observée est appelée la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) et est utilisée pour la détermination quantitative de la concentration de la substance absorbante présente dans la solution [38].

La loi de Beer-Lambert est une relation utilisée en spectrophotométrie pour établir la corrélation entre l'absorbance d'un échantillon, l'épaisseur de celui-ci et la concentration des espèces absorbantes. Cette loi mathématique est exprimée par l'équation :

$$\mathbf{Log10 (I_0/I) = \epsilon Cl}$$

Dans sa forme actuelle :

$$\mathbf{A : \epsilon Cl}$$

Avec :

A : absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$).

C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm).

II.3.2 Spectrophotomètre Infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse qui repose sur l'absorption de rayonnement infrarouge par un matériau. Cette technique permet d'identifier les fonctions chimiques présentes dans l'échantillon en détectant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Lorsque l'énergie du rayonnement infrarouge est proche de l'énergie de vibration de la molécule, celle-ci va absorber le rayonnement, entraînant une diminution de l'intensité de la lumière réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge étudié par la FTIR se situe entre 4000 et 400 cm^{-1} , et la technique d'échantillonnage utilisée pour notre étude est la technique de pastillage, où une pastille de l'échantillon est placée dans le chemin du faisceau lumineux[39]. Nous avons utilisé un spectromètre infrarouge de la marque PerkinElmer, disponible au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE).



Figure II-2 Spectrophotomètre Infrarouge

II.3.3 Diffractomètre à rayon X

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour déterminer la structure cristalline des matériaux. Elle est basée sur la diffraction élastique de faisceaux de rayons X par les atomes d'un cristal. En mesurant les angles et les intensités des rayons X diffractés, il est possible d'obtenir des informations sur la disposition spatiale des atomes dans la structure cristalline. Cette technique a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre de marque Rigaku Ultima IV (laboratoire LAEPO, Tlemcen), qui mesure les angles et les intensités des faisceaux diffractés. La loi de Bragg est utilisée pour déterminer les angles de diffraction correspondant aux pics d'intensité observés, permettant ainsi d'obtenir des informations sur la structure cristalline du matériau analysé [40].

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

λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident.

θ : angle de diffraction.

n : Ordre de réflexion.

d_{hkl} : distance interreticulaire caractérisant une famille de plans repérés par les indices de Miller hkl

II.4 Préparation de la solution mère du colorant

La solution mère de bleu de méthylène à 100 ppm a été préparée en dissolvant 50 mg du colorant dans 500 ml d'eau distillé. Les solutions filles requises pour l'analyse ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'à atteindre les concentrations souhaitées en utilisant la loi de dilution : $C_1 V_1 = C_2 V_2$.

II.5 Description des essais d'adsorption

Pour optimiser les conditions d'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants MOF UIO-66-NH₂ et MOF MIP 202 (synthétisés ultérieurement), plusieurs études ont été menées pour évaluer l'effet de différents paramètres tels que le temps de contact, la masse d'adsorbant, la concentration initiale du colorant, le pH, et la température. Dans ce cadre, une quantité de 0,06 g de MOF UIO-66-NH₂ ou MOF MIP 202 a été introduite dans un volume de 75 ml de la solution de colorant (0,8 g/L du MOF) avec une agitation moyenne par un barreau magnétique pendant 30 minutes à température ambiante pour permettre une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. La solution mixte a ensuite été prélevée à différents moments, puis filtrée avec un micro filtre ayant une erreur de (2-4%) avant de mesurer l'absorbance par un spectrophotomètre. Le rendement d'adsorption Rt% à l'instant t du bleu de méthylène a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$Rt (\%) = 100 \times (A_0 - A_t)/A_0 = 100 \times (C_0 - C_t)/C_0$$

ou :

A₀ : l'absorbance de la solution à t = 0 mn.

C₀ (mg/L) : la concentration de la solution.

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 bleu de méthylène à l'instant t a été exprimée par :

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

Où : V (L) : le volume de la solution du BM utilisé

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

II.6 La cinétique d'adsorption

L'expérience cinétique a été réalisée en agitant 75 ml de solution de bleu de méthylène à une concentration de 10 ppm, avec 50 mg et 15 mg pour le MIP 202 et le MOFs UIO-66-NH₂ respectivement, à une vitesse d'agitation moyenne, à une température de 20°C, un pH de 11 pour le MOF UIO-66-NH₂ et pH de 6,7 pour le MIP 202. L'agitation a été poursuivie pendant 60 min, ce qui est suffisant pour atteindre l'équilibre. Des échantillons de 2 ml ont été prélevés à des intervalles appropriés. Les échantillons ont ensuite été analysés à l'aide d'un

spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde d'absorption maximale (665 nm) pour le bleu de méthylène.

Chapitre III :

Résultats et Discussions

III.1 Résultats et Discussions

III.1.1 La courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage nous avons préparé des solutions filles diluées à différentes concentrations (4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ppm) à partir de la solution mère 100 ppm (mg/l). Celles-ci sont par la suite analysées par spectrophotométrie.

La figure suivante (**Figure III-1**) illustre la linéarité de la courbe, ce qui confirme la validité de la loi de Beer-Lambert qui s'exprime comme suit :

$$A = \log(I_0/I)$$

A: absorbance

I : Intensité du faisceau émergent (A)

I₀ : Intensité du faisceau incident (A)



Figure III-2 Préparation des solutions de bleu méthylène

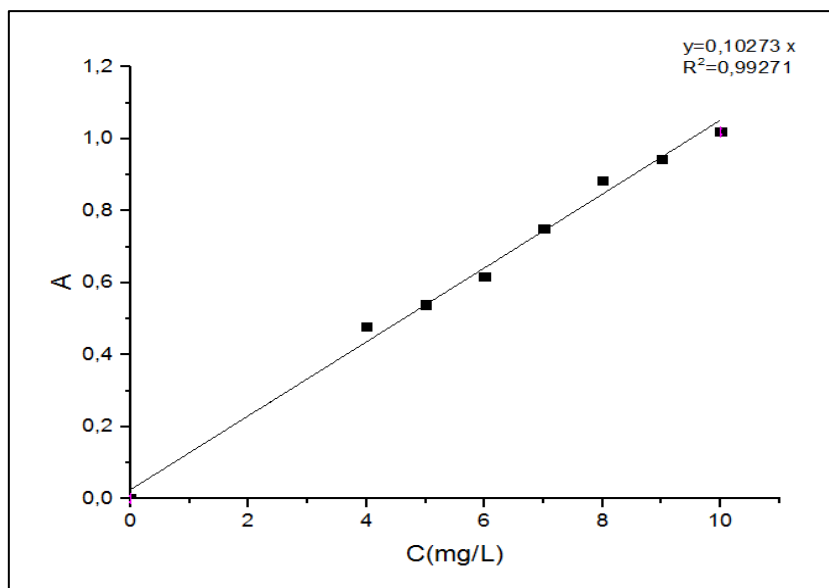


Figure III-3 la courbe d'étalonnage de bleu méthylène a 655 nm

III.2 Techniques d'analyse et caractérisation

III.2.1 Diffraction des rayons X

Pour vérifier que nos deux MOFs (MIP-202 et UIO-66-NH₂) ont conservé leur cristallinité ainsi que leur structure intacte, des analyses DRX ont été effectuées. Les spectres obtenus ont été comparé à ceux de la littérature (**Figure III-4,-III-5**) [41]

L'analyse des pics de diffraction révèle une similitude complète entre les spectres expérimentaux et ceux de la littérature, démontrant ainsi la cristallinité élevée du MIP-202 et du UIO-66-NH₂ synthétisés et la conservation de leurs réseaux respectifs.

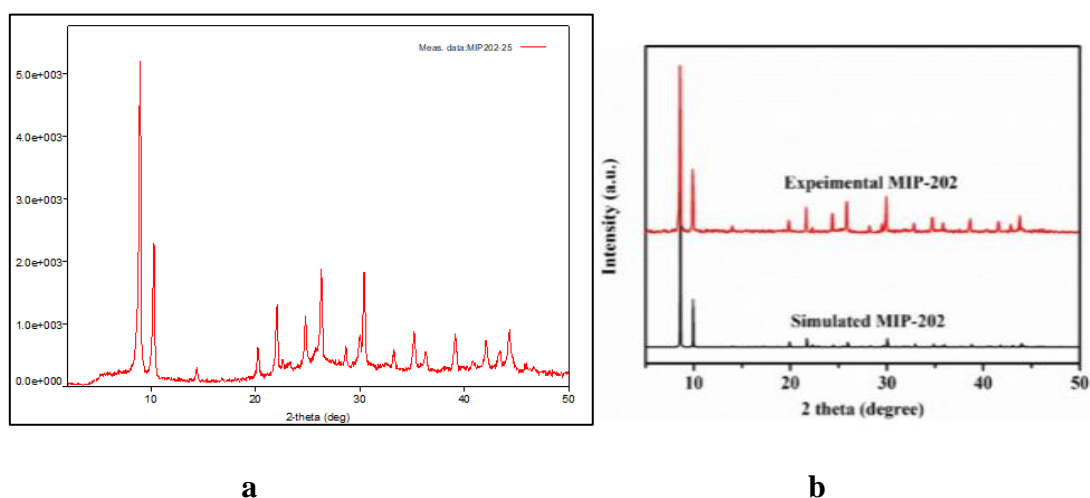


Figure III-6 Spectres DRX du MIP-202; (a) notre étude, (b) littérature

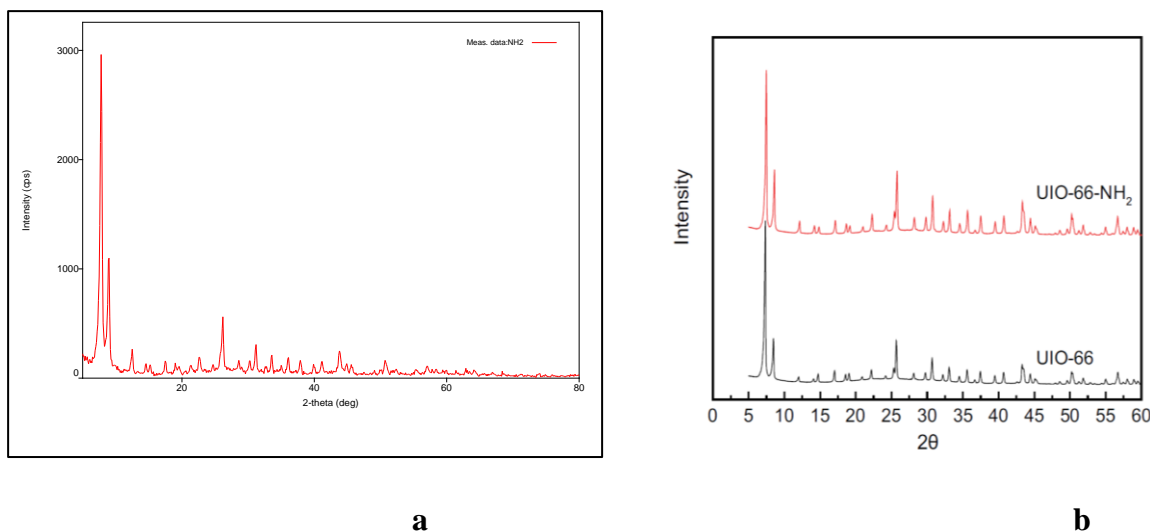


Figure III-7 Spectres DRX du UIO-66-NH₂; (a) notre étude, (b) littérature

Les pics les plus importants sont situés à 2θ égale à 8.65° , 10.07° et 30.10° pour le MIP 202 et 7.48° , 8.62° et 25.78° pour le UIO-66-NH₂. Les mailles appartiennent aux groupes d'espace P-3n et Fm-3m du système cubique.

III.2.2 Spectroscopie infra rouge

Les spectres infrarouges (IR) du MIP-202 et du UIO-66-NH₂ ont été enregistrés dans le domaine (450 – 4000) cm^{-1} . L'analyse spectroscopique a été faite à l'état solide. Les spectres montrent plusieurs bandes caractéristiques communes :

- Deux bandes caractéristiques situées entre 1400 et 1700 cm^{-1} montrent l'existence des groupements carboxylate (COO^-), la bande située à 1428.15 (1428.40) cm^{-1} est une bande forte correspond au groupement (COO^-) symétrique, et asymétrique située à 1616.20 (1568.15) cm^{-1}
- Les bandes caractéristiques apparaissant dans le domaine [3400-3200 cm^{-1}] sont dues aux vibrations symétriques et asymétriques du groupe $-\text{NH}_2$.
- Les bandes d'intensité moyenne à 489,75 (483.62) cm^{-1} sont attribuées à la vibration Zr-O- [20]
- Des bandes larges caractéristiques du groupe hydroxyle (O-H) se situent dans le domaine 3100-3500 cm^{-1} pour les deux MOFs, ce qui indique probablement la présence des molécules d'eau.

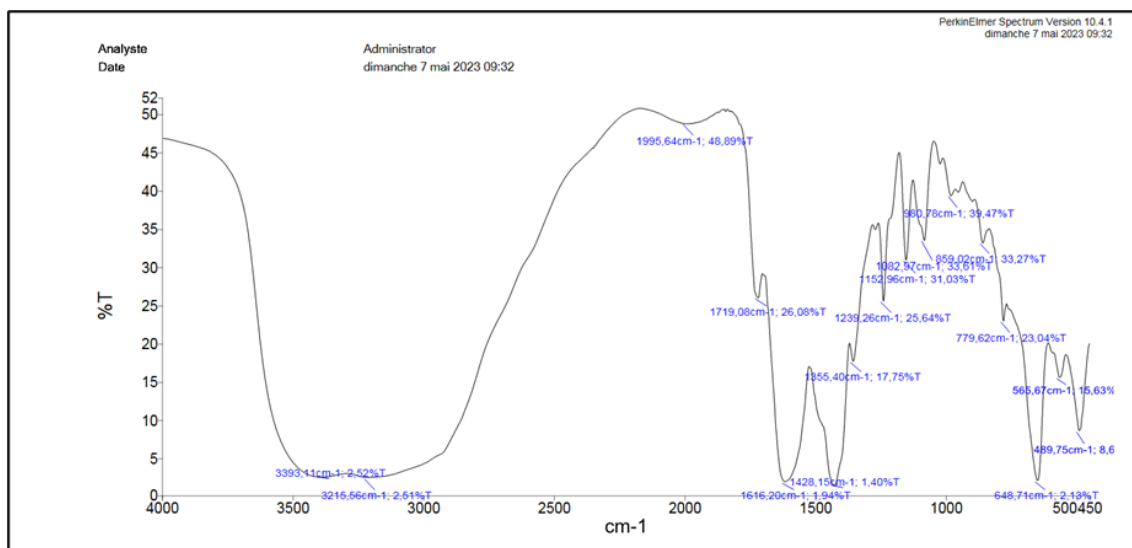
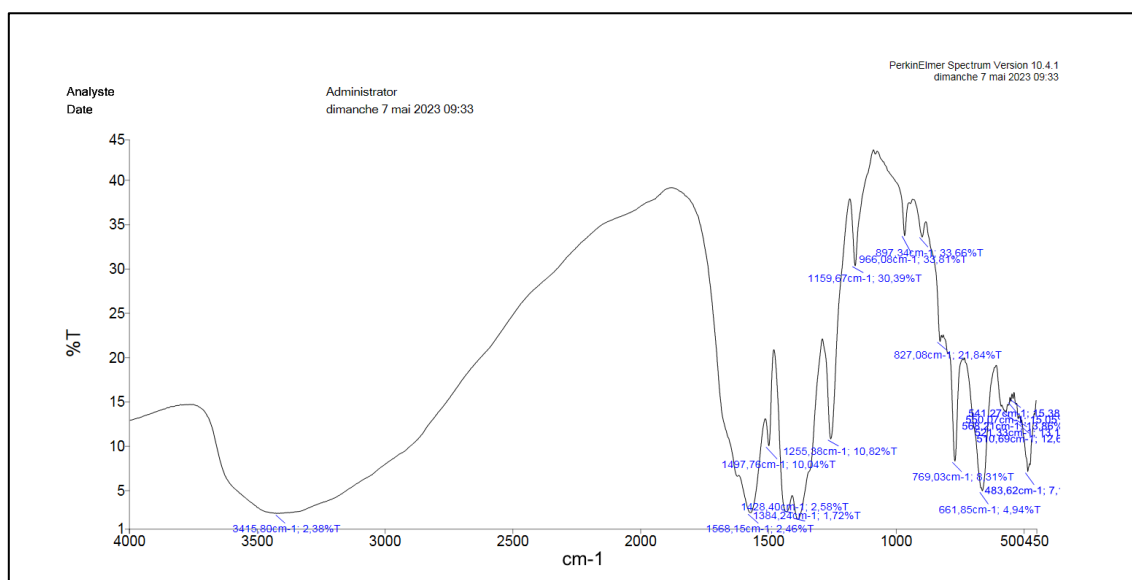


Figure III-8 Spectre IR de MIP 202

Figure III-9 Spectre IR de MOF UIO-66-NH₂

III.3 Recherche des conditions optimales d'adsorption

Dans cette étude plusieurs paramètres ont été testés pour optimiser l'adsorption du BM pour les deux adsorbants (le MIP 202 et l'UIO-66-NH₂) : le temps de contact, la température T(C°), le pH, la masse de l'adsorbant (MOF) et la concentration initiale du colorant.

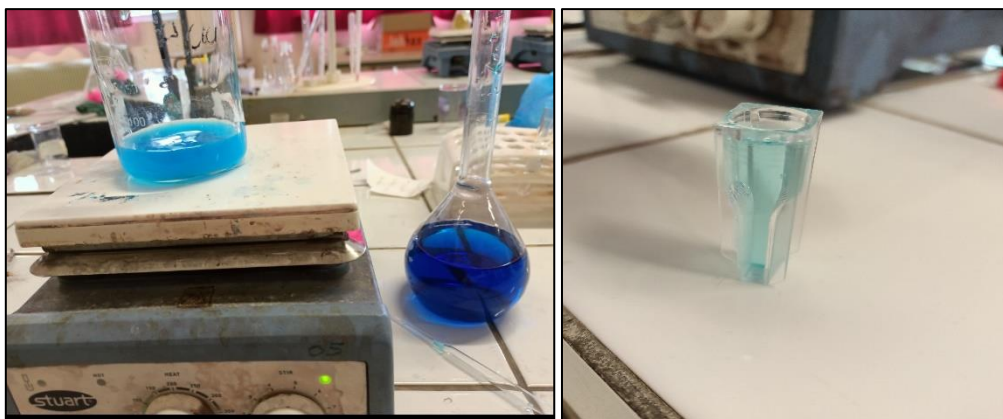


Figure III-10 Les différentes étapes d'élimination du colorant BM par le MIP-202

III.3.1 Effet du temps de contact

Pour étudier l'effet du temps de contact sur l'élimination du colorant, nous avons utilisé une solution de colorant de volume 75ml à une concentration 10 ppm et 60 mg de MOF (MIP 202 et UIO-66-NH₂).

La figure suivante (**Figure III-11**) illustre les variations du rendement de l'élimination du colorant BM par les deux adsorbants : MIP 202 et UIO-66-NH₂

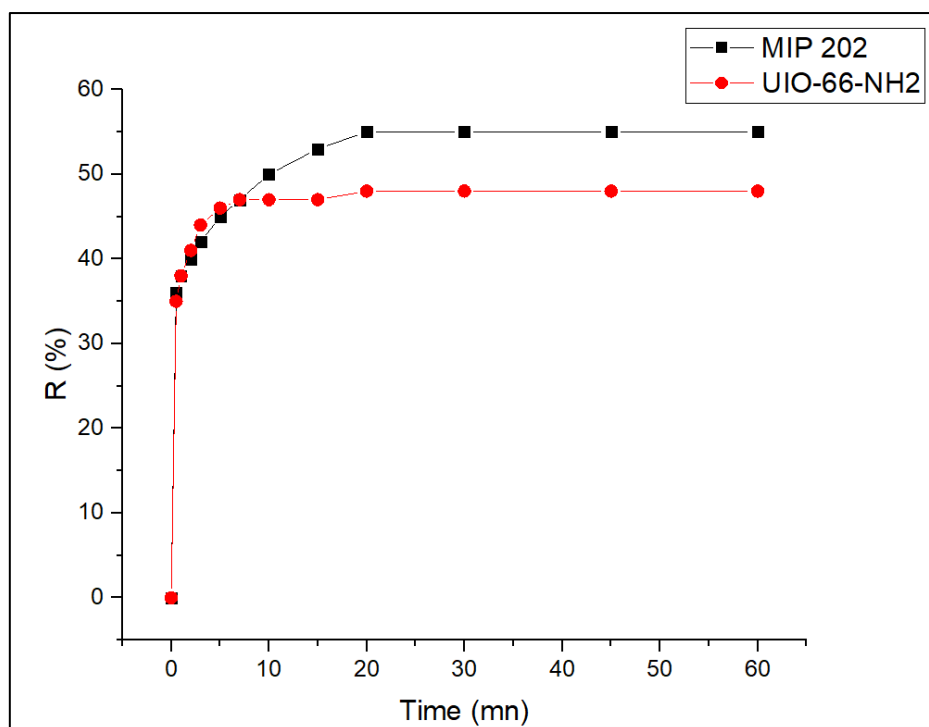


Figure III-12 Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption du colorant augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre un palier de saturation. 45% de colorant a été éliminé en moins de 5 minutes par les deux MOFs. L'équilibre d'adsorption du UI0-66-NH₂ a été atteint plus rapidement (5 mn) que le MIP 202 (20mn).

III.3.2 Effet de pH

Le pH de la solution est une variable importante pour l'adsorption des colorants sur les MOFs. Il peut changer la distribution de charge à la surface de l'adsorbant et affecter l'interaction entre l'adsorbant et le colorant. L'effet du pH sur le taux d'adsorption du BM par les deux adsorbants, a été étudié sur une gamme de pH variant de 3 à 11. Le pH a été ajusté à la valeur désirée par l'addition de l'acide chlorhydrique (HCl 0.1M) ou de la soude (NaOH 0.1M) (**Figure III-13**).



Figure III-14 Images correspondant à l'étude de l'influence du PH

Les résultats obtenus sont illustrés dans la **Figure III-15** ci-dessous et montrent que :

- La variation du pH pour le MIP 202 est assez ambiguë et le pH optimum retenu est le pH du milieu pH= 6.7
- Le pH optimum pour UI0-66-NH₂ est pH =11. La variation de l'adsorption en fonction du pH. Le point de charge zéro (pzc) du MOF UI0-66-NH₂ a été enregistré à 5.5 [42]. Par conséquent, à tout pH inférieur au pzc, la surface du MOF UI0-66-NH₂ sera chargée positivement; et au-dessus du pzc, le matériau sera chargé négativement. A de faibles valeurs de pH (pH < pzc), la surface du MOF est chargée positivement, il y a donc peu d'attraction électrostatique entre la surface chargée positivement du MOF MIP-202 et l'espèce chargée positivement du BM. En outre, lorsque le pH de la solution augmente

($\text{pH} > \text{pzc}$), la densité des charges négatives augmente à la surface de l'adsorbant. ce qui entraîne une attraction entre le MOF et le colorant, et par conséquent une augmentation de d'adsorption. Ce qui explique un faible rendement à $\text{pH} = 5$ et $\text{pH} = 3$, et une augmentation du rendement à partir de $\text{pH} = 5$ jusqu'au pH optimum ($\text{pH} = 11$).

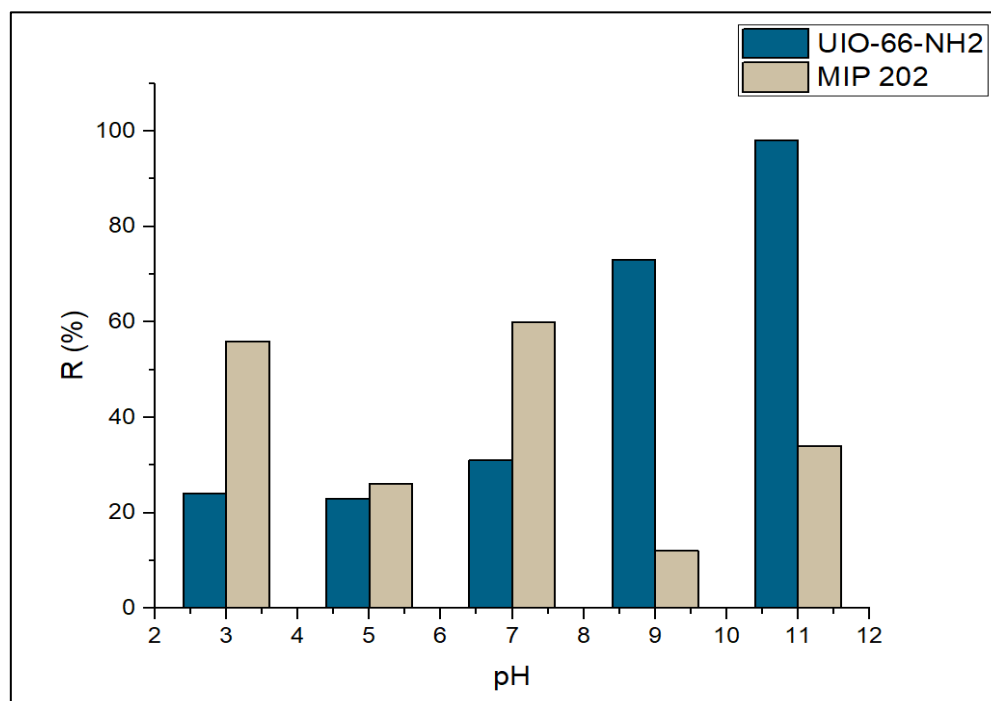


Figure III-16 Influence du pH sur l'adsorption du colorant bleu méthylène par le MIP 202 et le UIO-66-NH2

III.3.3 Effet de température

Pour la détermination de la température la plus favorable pour une adsorption optimale du colorant par les deux MOFs, plusieurs expériences ont été réalisées à l'aide d'un thermostat qui permet le maintien de la température constante à la valeur désirée (de 10 à 50° C) en utilisant les paramètres optimaux trouvés précédemment.

La **Figure III-17** ci-dessous montre qu'une augmentation de la température n'est pas propice à la progression du phénomène d'adsorption et les meilleurs résultats ont été obtenus dans la gamme de température ambiante (20 °C).

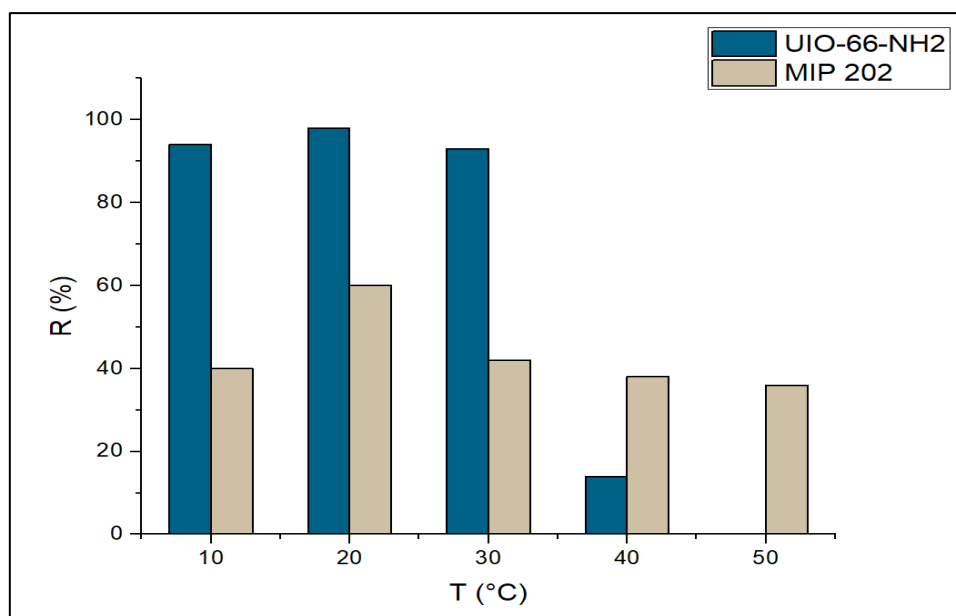


Figure III-18 Influence de la température sur l'adsorption du colorant bleu méthylène par le MIP-202 et le UIO-66-NH2

III.3.4 Effet de la masse de l'adsorbant

Pour examiner l'effet de la quantité d'adsorbant sur la capacité d'adsorption du BM, nous avons fait varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant constants les autres paramètres. Les résultats de cette étude sont représentés sur la **Figure III-19**.

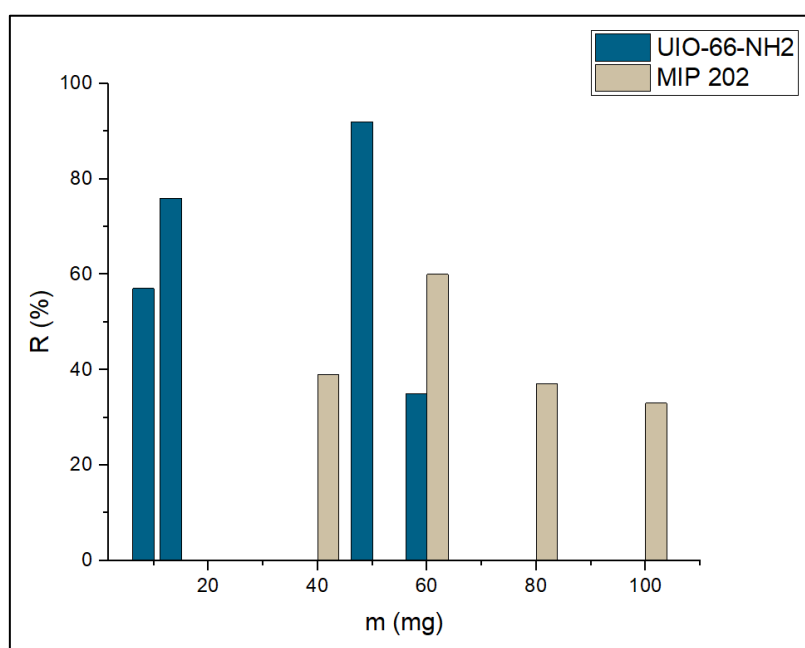


Figure III-20 Influence de la masse des adsorbants (MIP-202 et le UIO-66-NH2) sur l'adsorption du colorant bleu méthylène

A partir de la figure ci-dessus, on peut dire que 60 mg de MIP-202 et 50 mg de UIO-66-NH₂ sont les masses optimales pour assurer une bonne élimination de BM. Toutefois par souci d'économie du produit, nous avons choisi de continuer les expériences avec 15 mg de UIO-66-NH₂ au lieu de 60 mg.

Ce que l'on peut retenir également de ce graphe c'est qu'une grande quantité de MOF (MIP-202 ou le UIO-66-NH₂) n'implique pas forcément un meilleur rendement. Une plus grande quantité d'adsorbant pourrait créer des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption.

III.3.5 Effet de concentration initiale de colorant

La concentration initiale du colorant est un paramètre très significatif dans l'évaluation de la capacité d'adsorption d'un matériau. Dans cette étude nous avons varié la concentration initiale de BM de 1 à 5 ppm pour le MIP-202 et de 3 à 30 ppm pour le UIO-66-NH₂. Les résultats trouvés sont résumés dans la **Figure III-21**.

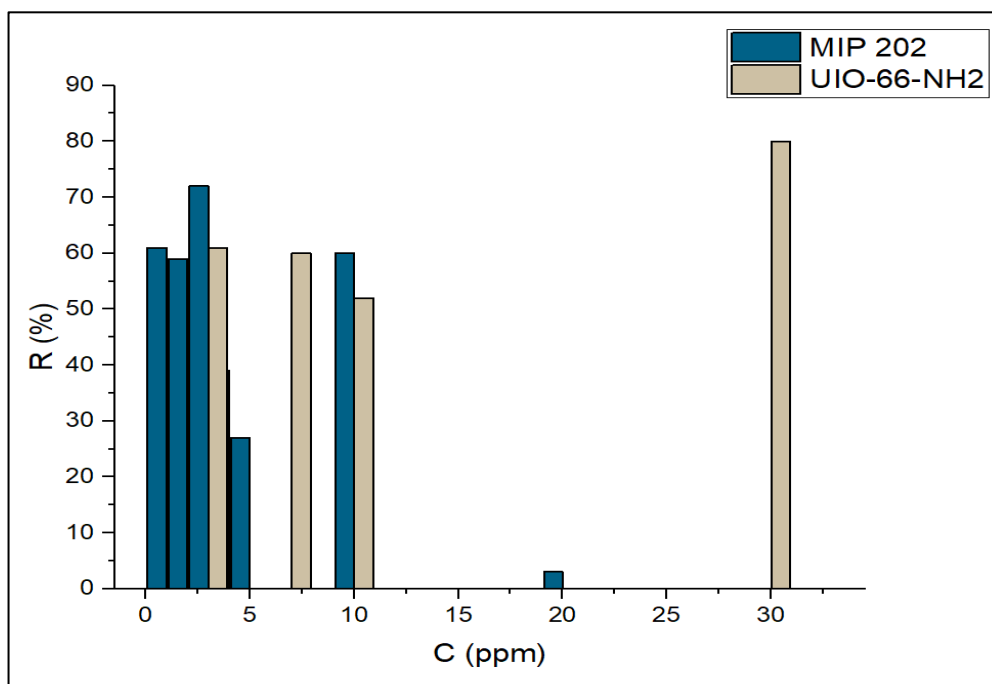


Figure III-22 Evaluation de la variation de concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption du BM par le MIP-202 et le UIO-66-NH₂

Nous avons remarqué que le rendement d'adsorption diminue au fur et à mesure qu'on augmente la masse de l'adsorbant MIP-202, ce qui nous a amené à travailler à de faibles concentrations (protocole similaire dans les rares articles relatant de l'adsorption du BM par les MOFs). Ainsi la valeur optimale choisie pour le MIP-202 est 10 ppm.

- pour le UIO-66-NH₂, nous remarquons qu'une augmentation de la quantité de MOF a accru le rendement de l'adsorption, malheureusement par manque de produit, nous n'avons pas pu aller au-delà de 30 ppm.



Figure III-23 Exemples des expériences d'adsorption du bleu de méthylène

III.4 Etude de la cinétique

Pour les essais cinétiques d'adsorption, nous avons choisi les paramètres suivants : température 20°, concentration de colorant 10 ppm, masse de l'adsorbant (60 mg pour le MIP-202 et 15 mg pour UIO-66-NH₂), pH égal à 7 pour le MIP-202 et 11 pour UIO-66-NH₂.

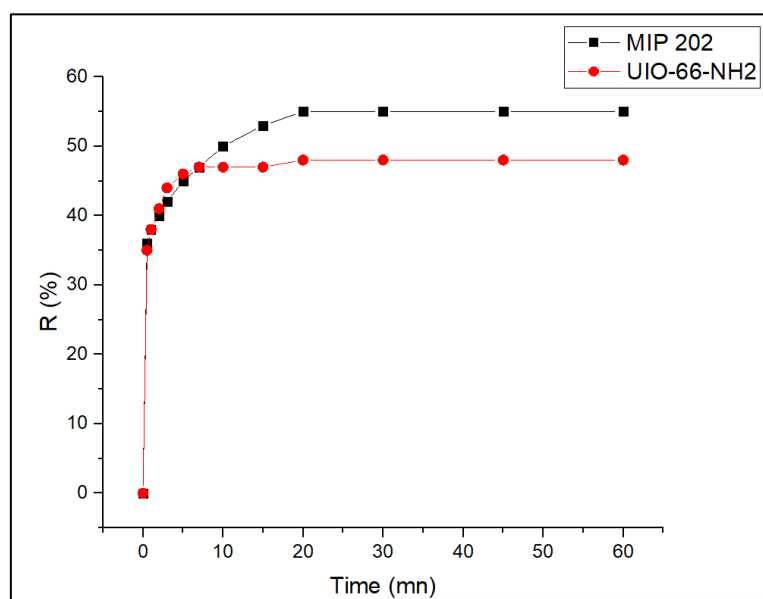


Figure III-24 La cinétique d'adsorption du colorant par les deux MOFs

Nous observons que l'efficacité d'adsorption augmente rapidement au cours des premières minutes pour les deux adsorbants. L'équilibre a été atteint aux alentours de $t = 20$ mn.

III.5 Modélisation des cinétiques d'adsorption

III.5.1 Le modèle pseudo-premier ordre

Le modèle initial examiné est le modèle pseudo-premier ordre. Les données cinétiques sont calculées et l'adéquation du modèle est évaluée dans la **Figure III-25** et le **Tableau III-1** ci-dessous :

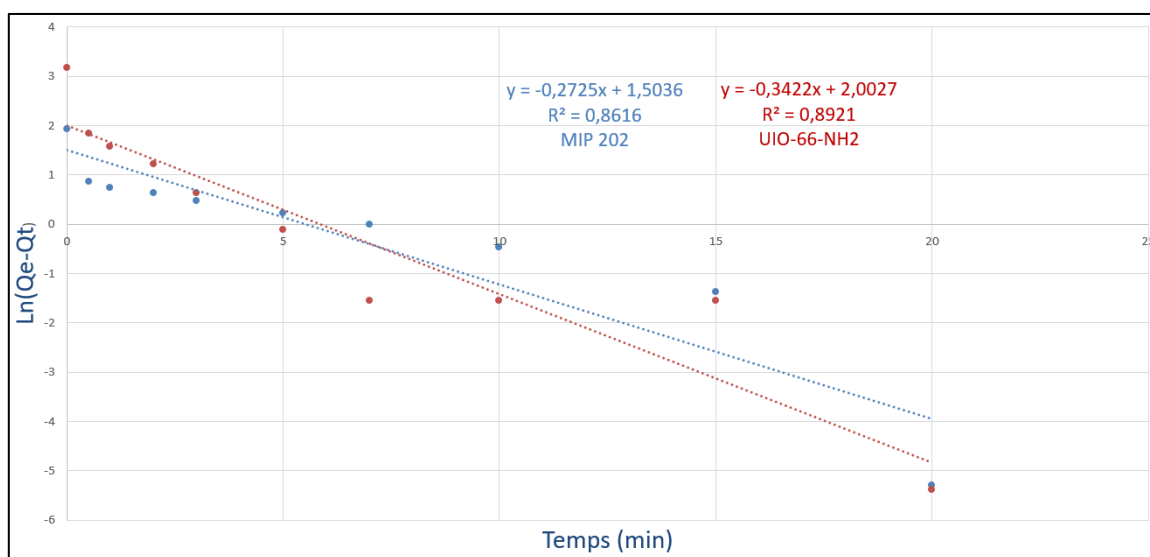


Figure III-26 Graphes cinétiques de la modélisation de l'adsorption du BM par le modèle pseudo premier ordre

MOF	Q _{eex} (mg/g)	Q _{ecal} (mg/g)	K ₁ (g/(mg.min))	R ²
MIP-202	6.88	4.497	0.2725	0.8616
UIO-66-NH ₂	23.919	7.409	0.3422	0.8921s

Tableau III-2 Les différents paramètres dérivés du modèle cinétique pseudo-premier ordre

Le coefficient de corrélation n'est pas proche de 1, ce qui indique que ce modèle n'est pas satisfaisant. De plus les valeurs de Q_{eq} calculées (4.497 ; 7.409 mg/g) diffèrent des valeurs expérimentales trouvées (6.88 ; 23.919 mg/g) pour le MIP et le MOF UIO-66-NH₂ respectivement. La courbe ne passe pas l'origine pour les deux MOFs, ce qui suggère que la

phase initiale rapide de l'adsorption est plus complexe et ne peut pas être approximée par une expression de pseudo-premier ordre [43].

III.5.2 Le modèle pseudo-second-ordre

Les données sont actuellement ajustées en utilisant le modèle pseudo deuxième ordre. tel qu'illustré dans la **Figure III-27** et le **Tableau III-3** qui suivent :

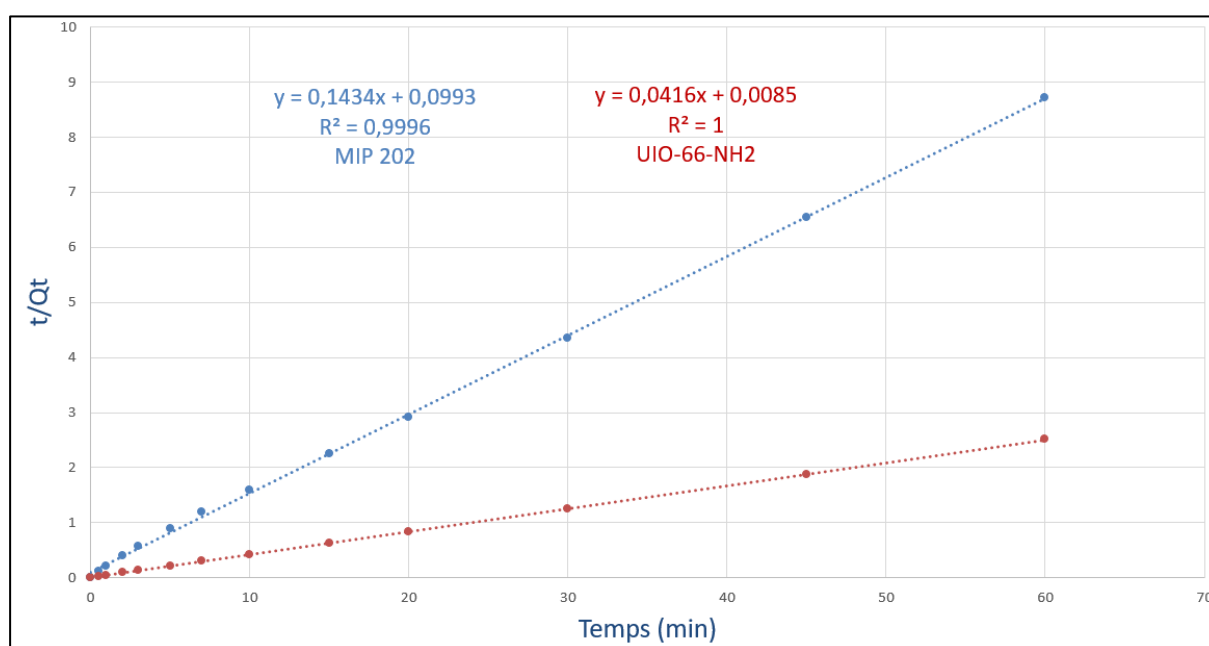


Figure III-28 Graphes cinétiques de l'adsorption du BM par le modèle pseudo second ordre

MOFs	Q_{eex} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	K_2 (g/(mg.min))	R^2
MIP-202	6.88	6.973	0.207	0.9996
Uio-66-NH ₂	23.919	24.038	0.203	1

Tableau III-4 Les différents paramètres obtenus par le modèle cinétique pseudo second ordre

Le modèle présente un coefficient de corrélation élevé de 0.9996 pour le MIP 202 et de 1 pour le UIO-66-NH₂, indiquant également une très bonne estimation de la quantité de BM adsorbée à l'équilibre. Les valeurs calculées de Q_{eq} se rapprochent des valeurs expérimentales, avec 6.973 mg/g pour le MIP 202 et 24.038 mg/g pour le UIO-66-NH₂, comparées respectivement à celles expérimentales de 6.88 mg/g et 23.919 mg/g. Les constantes de vitesse sont également similaires, étant de 0.207 (g/(mg.min)) pour le MIP 202 et de 0.203 (g/(mg.min)) pour le UIO-66-NH₂. Ainsi, le modèle pseudo deuxième décrit convenablement la cinétique d'adsorption du BM par les deux MOFs.

III.5.3 Processus de diffusion intra-particulaire (Weber et Morris)

Le processus de diffusion intra particulaire est une étape qui est représentée par l'équation de Weber et Morris :

$$Q_t = K_d t^{1/2} + C$$

L'évolution de la quantité adsorbée (Q_t) en fonction de la racine carrée du temps est présentée sur la Figure (**Figure III-29**). Les paramètres du modèle de Weber et Morris ainsi que les coefficients de corrélation des tracés $q = f(t^{1/2})$ sont regroupés dans le Tableau (**Tableau III-5**).

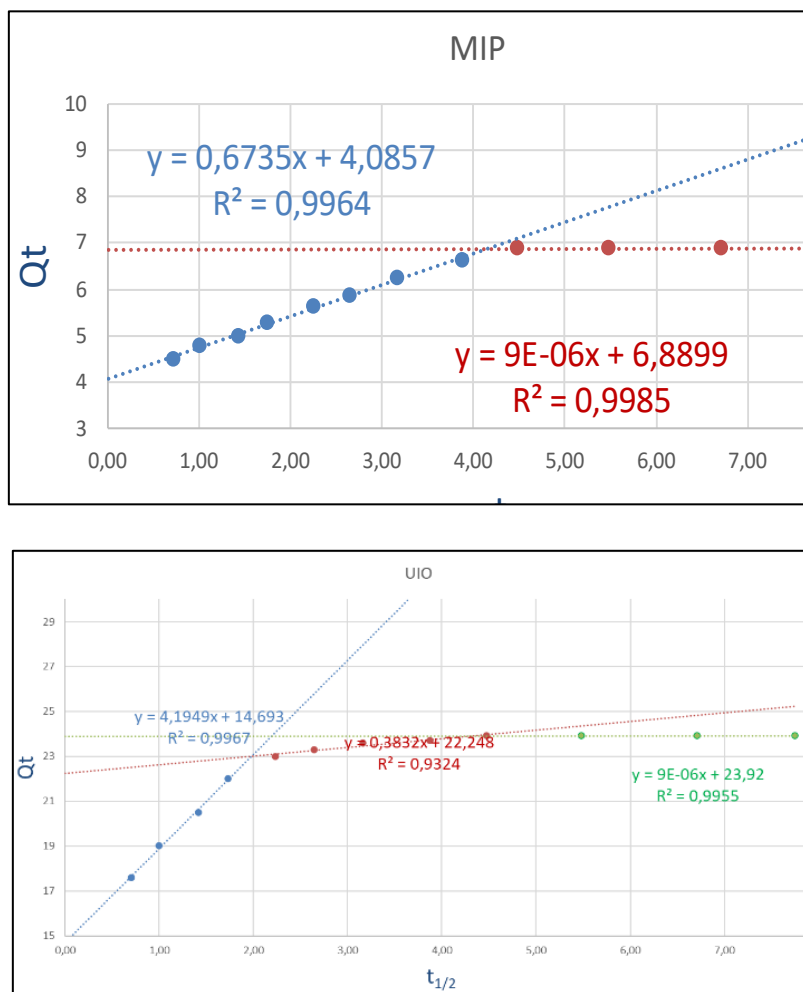


Figure III-30 Application de modèle de la diffusion intra particulaire pour l'adsorption du BM

	K_{id}	C_i	R²
Mip-202	Kid 1=0.6735	C1=4.0857	R ₁ ² = 0.9964
	Kid 2= 9 ^E -06	C2=6.8889	R ₂ ² = 0.9985
UIO-66-NH ₂	Kid 1=4.1949	C1= 14.693	R ₁ ² = 0.99
	Kid 2 = 0.382	C1= 22.248	R ₂ ² = 0.93
	Kid 3 = 9 ^E -06	C3 = 23.92	R ₃ ² = 0.99

Tableau III-6 les différents paramètres obtenus par le modèle de diffusion intra – particulaire

De la (Figure III-31), il en ressort que pour les deux MOFs, les tracés ne sont pas linéaires pour tout l'intervalle de temps. Les deux courbes présentent des linéarités successives, ce qui indique que les phénomènes d'adsorption du BM par les deux MOFs sont affectés par plusieurs processus.

La première partie linéaire (présente pour les deux MOFs) correspond à une adsorption instantanée ou adsorption à la surface externe du solide plus rapide pour le UIO-66-NH₂ (Kid= 4.2) que le MIP-202 (Kid= 0.67). La deuxième étape (présente uniquement pour UIO-66-NH₂) correspond à une adsorption progressive où diffusion intraparticulaire. Les cavités ou les pores présents dans la structure du UIO-66-NH₂ (8 et 11Å) pourrait convenir à ce type d'adsorption [44,45]. La troisième est l'étape finale où la diffusion commence à ralentir en raison de la faible concentration du soluté en solution. Les données du Tableau (Tableau III-7) montrent que les droites ont de bons coefficients de corrélation mais ne passent pas par l'origine (C_i ≠ 0), ce qui signifie que la diffusion extra et intraparticulaire impliquées dans le mécanisme d'adsorption, ne sont pas les des étapes limitantes. [46,47]

III.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption à température ambiante ont été déterminées en utilisant les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin (Figure III-32-III-33-III-21 et Tableau III-8).

III.6.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est basé sur l'hypothèse selon laquelle tous les sites d'adsorption sont "également actifs", la surface est homogène du point de vue énergétique et une couche monomoléculaire de couverture de surface se forme sans qu'il y ait d'interaction entre les

molécules adsorbées. De plus, il existe une variation d'énergie libre pour tous les sites d'adsorption, sans prendre en compte aucune interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat.

L'équation linéarisée qui décrit le modèle de Langmuir est:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}K} + \frac{C_e}{Q_{max}}$$

L'équation obtenue forme une ligne droite avec une pente de $1/Q_{max}.K$ et une ordonnée à l'origine de $1/Q_{max}$. Cela permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : Q_{max} et K .

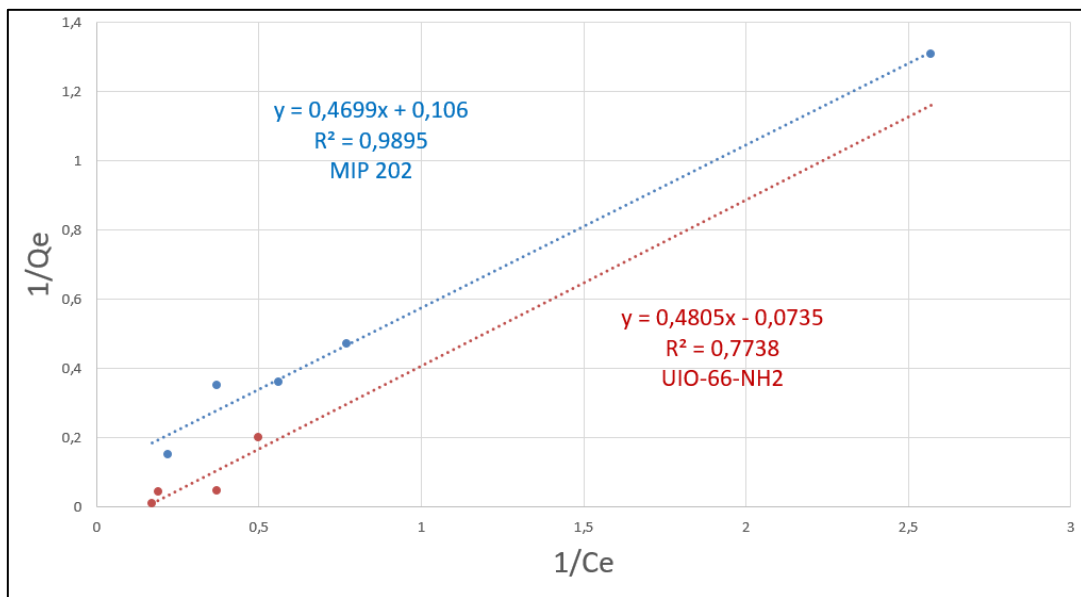


Figure III-34 Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir

En ajustant les points expérimentaux pour les deux MOFs, et en se basant sur les valeurs du coefficient R^2 , il apparaît que le modèle de Langmuir (**Figure III-35**) exprime mieux le type d'adsorption pour le MIP 202 ($R^2 = 0,98$) que le UIO-66-NH2 ($R^2 = 0,77$). Ainsi, les molécules du colorant pourraient être adsorbées en monocouches. Cette hypothèse est renforcée par les résultats de thermodynamique qui indiquent que l'ordre augmente pendant l'adsorption pour donner, en fin de compte, une distribution bien organisée des molécules du colorant au niveau des sites d'adsorption.

III.6.2 Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est souvent utilisée pour décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes et est basée sur l'idée que l'adsorption se produit sur plusieurs sites d'adsorption

avec différentes affinités. Il prédit une augmentation de la concentration de l'espèce ionique adsorbée à la surface du solide lorsque la concentration de certaines espèces en phase liquide est augmentée [48]. Le modèle suggère que l'énergie d'adsorption décroît de manière exponentielle à mesure que les sites d'adsorption de l'adsorbant se remplissent [49]. Le modèle de Freundlich peut être exprimé par l'équation linéarisée suivante :

$$\ln Q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Lorsqu'on représente graphiquement les données, cela forme une ligne droite avec une pente de $1/n$ et une ordonnée à l'origine de $\ln K$. K étant la constante liée à la capacité de sorption de l'adsorbant et n la constante liée à l'intensité de sorption.

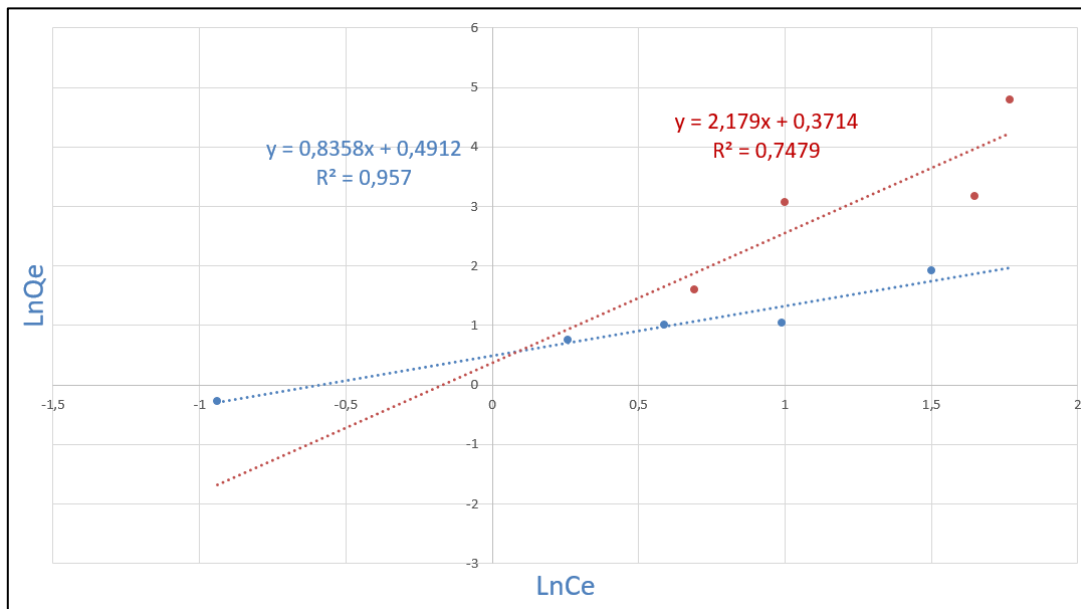


Figure III-36 Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

III.6.3 Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin inclut un facteur qui prend spécifiquement en compte les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbé. Dans cette équation, on suppose que, en raison de ces interactions, en négligeant les valeurs de concentration très basses et très élevées, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la couche diminuerait de manière linéaire avec l'augmentation de la couverture. La forme linéaire du modèle Temkin est exprimée comme suit:

$$\frac{Q_e}{Q_{\max}} = \frac{RT}{\Delta Q} (\ln K + \ln C_e)$$

La pente conduit à $RT/\Delta Q$ et l'ordonnée à l'origine à $RT/\Delta Q \ln K$.

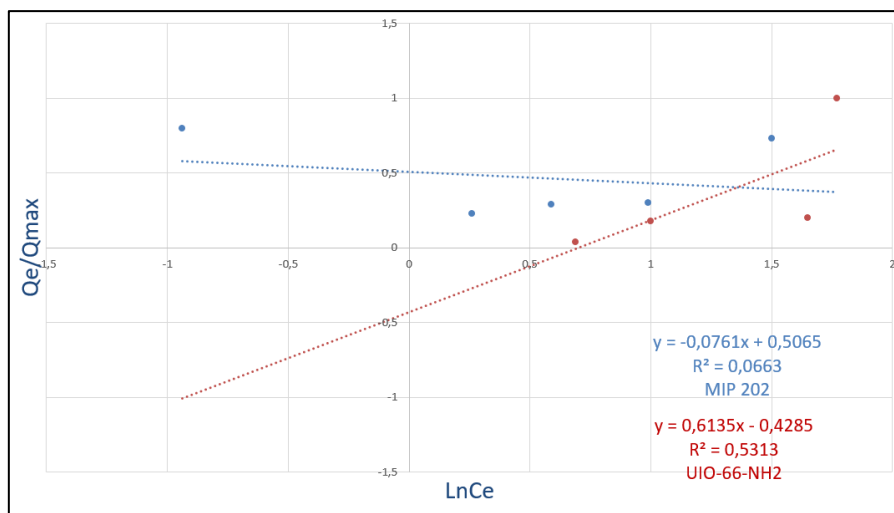


Figure III-37 Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin

Comme le montre le tableau ci-dessous résumant les principaux paramètres caractérisant les trois modèles d'adsorption ; l'isotherme de Langmuir semble être le plus approprié pour modéliser l'adsorption du BM par les deux adsorbants, bien que les valeurs de détermination R^2 pour le UIO-66-NH₂ soient toujours plus faibles que ceux du MIP-202 sauf pour le modèle de Temkin.

Langmuir	Q_{max} (mg/g)	k_l (l/mg)	R^2
MIP-202	9.43	0.228	0.9895
UIO-66-NH ₂	120.5	0.0173	0.7738
Freundlich	N	k_F	R^2
MIP-202	1.196	1.634	0.957
UIO-66-NH ₂	0.458	1.450	0.7479
Temkin	ΔQ	k_T	R^2
MIP-202	32026.92	772.78	0.0663
UIO-66-NH ₂	3972.69	2.009	0.5313

Tableau III-9 Principaux paramètres caractérisant les trois modèles d'adsorption

III.7. Etude de l'isotherme d'adsorption

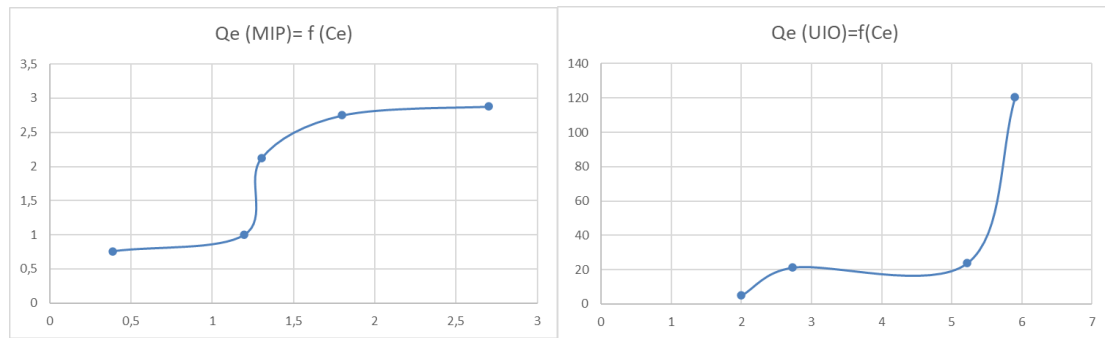


Figure III-38 Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du BM par les deux MOFs

Selon la **Figure III-39**, et selon la classification proposée par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), l'isotherme trouvée se rapproche du type S (sigmoïde). Cette forme correspondant à une adsorption dans laquelle interviennent aussi bien les interactions adsorbat-adsorbant, qu'adsorbat-adsorbat.[50]

III.6.4 Détermination des paramètres thermodynamiques

La nature de l'adsorption peut varier en fonction du matériau adsorbant et des molécules adsorbées, pouvant entraîner un phénomène endothermique ou exothermique. Les méthodes de calcul des variations d'énergie libre de Gibbs associées à l'adsorption sont décrites de différentes manières dans la littérature. (ΔG°), changements d'enthalpie (ΔH°) et changements d'entropie (ΔS°) [51]. La distinction entre la chimisorption et la physisorption repose principalement sur la mesure de la chaleur d'adsorption ΔH . La relation de Gibbs-Helmholtz (eq. 1) permet de calculer cette chaleur d'adsorption ΔH . [52]

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K_e \quad (1)$$

En prenant en compte le troisième principe de la thermodynamique (eq. 2)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2)$$

En combinant l'équation (1) et (2), cela conduit à l'équation (3).

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R}$$

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

R : la constante des gaz parfaits (R= 8.314 J/ mol K).

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

$$K_e = C_{ae}/C_e$$

C_{ae} : la masse en mg du RT adsorbée par litre de solution à l'équilibre, $C_{ae} = C^\circ - C_e$

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

Si nous représentons graphiquement LnK_e en fonction de 1/T, nous obtiendrons une droite avec une pente de $-\Delta H^\circ/R$ et une ordonnée à l'origine de $\Delta S^\circ/R$. (**Figure III-40**)

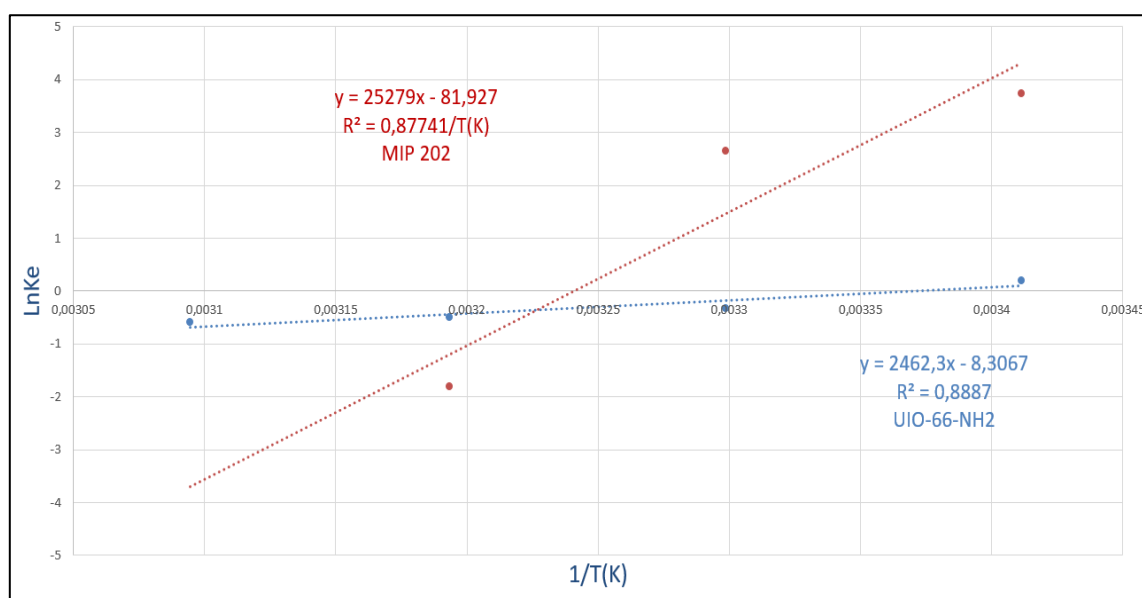


Figure III-41 Représentation graphique de la thermodynamique d'adsorption

Les données obtenues sont présentées dans le tableau ci-dessous :

MOF	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol.K)	$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta G^\circ = -RTLnK_e$ (KJ/mol)	T (K)	R ²
MIP-202:	-20.471	-0.069	-0,24365	-0.48908	293,15	0.8887
UIO-66-NH ₂	-210.16	-0.68	-10,818	-10.81260		0.8774
MIP-202:			0,44635	1.7168	303,15	
UIO-66-NH ₂			-4,018	-8.5130		

MIP-202: UIO-66-NH ₂			1,13635 2,782	1.3077 -0.6697	313.15	
MIP-202: UIO-66-NH ₂			1,82635	1.6631	323.15	

Tableau III-10 Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption

Les résultats mentionnés dans le **Tableau III-11** montrent que:

- Le processus d'adsorption est exothermique pour les deux MOFs, du fait de la valeur négative de la variation de l'enthalpie standard.
- Pour les deux matériaux, la valeur de la variation de l'entropie est négative, ce qui indique que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur les MOFs est important par rapport à celui dans la solution.
- Le processus d'adsorption est spontané pour les deux MOFs au vu des valeurs négatives de l'énergie libre et cette spontanéité est défavorisée par une augmentation de température.
- Les valeurs de ΔH° suggèrent que le processus d'adsorption corresponde à une physisorption pour le MIP 202 et pourrait correspondre à une chimisorption pour le UIO-66-NH₂. Cette dernière hypothèse est infirmée par les conditions expérimentales où nous avons remarqué une élimination rapide du colorant par le UIO-66-NH₂ et parfois même un phénomène de désorption a été observé.

Conclusion générale

Conclusion générale

La préservation de l'équilibre environnemental est essentielle pour la vie sur terre, notamment en ce qui concerne la disponibilité et la qualité de l'eau. Malheureusement, l'eau est souvent exposée à des polluants qui compromettent aussi bien sa disponibilité que sa qualité. Dans cette optique, de nombreux efforts sont déployés de par le monde pour trouver des solutions efficaces. L'adsorption est une technique largement reconnue pour éliminer les colorants et décolorer les eaux contaminées. Son intérêt sur le plan scientifique est considérable, car elle offre des perspectives prometteuses dans la résolution des problèmes de pollution de l'eau.

Au cours des dernières années, les MOFs (Metal Organic Frameworks) ont suscité un intérêt croissant en tant que matériaux adsorbants cristallins et poreux. Ces structures moléculaires présentent de nombreuses fonctionnalités et avantages, ce qui les rend particulièrement adaptées à l'adsorption des polluants. Les MOFs offrent une grande surface spécifique, une capacité d'adsorption élevée et une grande sélectivité envers certains composés, ce qui en fait des candidats prometteurs pour la décoloration des eaux contaminées.

L'objectif principal de notre étude est de comprendre le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur deux MOFs, avec quelques caractéristiques similaires mais surtout des dimensions de pores différentes : le MIP-202 et le UIO-66-NH₂. Le but étant d'optimiser les conditions d'adsorption pour obtenir une décoloration efficace de l'eau contaminée.

Notre étude est axée sur trois principales parties :

- **Recherche bibliographique :**

Dans cette partie nous avons d'abord commencé par une recherche élargie sur l'environnement, la pollution et les colorants, ensuite nous avons parlé de l'adsorption et enfin nous avons terminé par des généralités sur les MOFs en général et les Zr-MOF en particulier (MIP-202 et UIO-66-NH₂).

- **Matériel et méthodes :**

Les deux matériaux (MIP-202 et UIO-66-NH₂) ont été caractérisés par deux méthodes d'analyse (DRX, IR). Ces méthodes nous ont confirmé des informations sur la structure des adsorbants et leur pureté.

• **Partie résultats et discussions :**

Nous avons testé les capacités d'adsorption du MIP-202 et UIO-66-NH₂. Pour cela nous avons fait plusieurs essais d'adsorption du colorant bleu de méthylène, en prenant en compte l'influence de différents paramètres tels que le temps de contact, le pH, la température, la masse de l'adsorbant et la concentration de l'adsorbat.

Cette étude nous a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- La décoloration de MB atteint, après 30 mn, à une température de 20°C, une concentration initiale du colorant de 10 ppm, un pH de 6,7 (11 pour UIO-66-NH₂), une masse de 60 mg d'adsorbant (15 mg pour UIO-66-NH₂) un rendement de 60% (91% pour le pour UIO-66-NH₂). La capacité maximale d'adsorption atteinte est 6.88 mg/g pour le MIP-202 et 23.919 pour UIO-66-NH₂.

- Concernant la modélisation des cinétiques d'adsorption : le modèle cinétique du pseudo second ordre s'applique aux deux MOFs

. La diffusion intraparticulaire semble être impliquée uniquement pour UIO-66-NH₂, sans que cela ne soit une étape déterminante dans le phénomène d'adsorption.

- Un isotherme de type S (pour les deux MOFs) semble correspondre aux expériences d'adsorption. D'un autre côté la modélisation des isothermes d'adsorptions propose l'isotherme de Langmuir comme étant le meilleur modèle pour l'adsorption du BM sur les deux adsorbants. Ces résultats nous amènent à proposer une adsorption en monocouche mais avec des interactions adsorbat-adsorbat en plus des interactions adsorbat-adsorbant.

- Les valeurs négatives de : ΔH° , ΔG° et ΔS° des systèmes MIP-202/MB et UIO-66-NH₂/MB suggèrent que les processus d'adsorption soient exothermiques, spontanés et qu'ils s'accompagnent d'un ordre.

- Les valeurs de ΔH° suggèrent que le processus d'adsorption corresponde à une physisorption pour le MIP 202 et pourrait correspondre à une chimisorption pour le UIO-66-NH₂. Cette dernière hypothèse est infirmée par les conditions expérimentales.

En conclusion, ce travail nous a permis de mieux comprendre et de comparer entre le comportement du MIP-202 et le UIO-66-NH₂ comme adsorbants, ainsi que d'évaluer leur efficacité dans l'élimination du bleu de méthylène. Les résultats obtenus dévoilent des possibilités très intéressantes du MIP-202 et du UIO-66-NH₂ comme adsorbants dans

l'élimination du colorant bleu de méthylène ; car les expériences ont fourni des résultats très satisfaisants bien que les matériaux aient été utilisés sans activation.

Références bibliographiques

- [1] Landry, G., Environnement, Montréal : Lettres en main, 2013.
- [2] A. E. P. l'environnement, « Environnement et santé » 05 05 2022.
<https://www.eea.europa.eu/fr/themes/human/intro>.
- [3] N. Géographique, «National Géographique,»
<https://education.nationalgeographic.org/resource/pollution>.
- [4] Abdellah, M., Adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Université Echahid Hamma Lakhdar -El Oued, 2018, pp. 4-5-12-27-28.
- [5] J. R, Les colorants utilisés en dermatologie, Paris-XI, 1985.
- [6] F. Z. SAIDI, Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'oxydation avancée, Tlemcen, 2013.
- [7] Bouzi C., Bernou F., Université de Tlemcen, Master, Juin 2021
- [8] Saidi M., Benomara A., Mokhtari M., Boukli-Hacene L.: Sonochemical Synthesis of Zr-fum MOF and its Performance Evaluation in Methyl Violet 2B Decolorization by Photocatalysis Process. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (2020) 131:1009–1021
- [9] Arroussi A., Gaffour H., Mokhtari M. Boukli-Hacene L. Investigating metal-organic framework based on nickel (II) and benzene 1,3,5-tri carboxylic acid (H3BTC) as a new photocatalyst for degradation of 4-nitrophenol. International Journal of Environmental Studies. 2020, 77, 137-151.
- [10] Allem amel, Master Université de Tlemcen, juin 2020
- [11] Methylene Blue: A Vital Dye. Journal of the American Medical Association.
- [12] Khan, I., Saeed, K., Zhang, A. (2022). Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation.
- [13] Kim, S.-J., Ha, D.-J., Koo, T.-S. (2013, 14 octobre). Simultaneous quantification of methylene blue and its major metabolite, azure B, in plasma by LC-MS/MS and its application for a pharmacokinetic study.
- [14] Britannica, «Britannica,» : <https://www.britannica.com/science/adsorption>. [Accès le 2023].
- [15] Boudghene stambouli G. Master, Université de Tlemcen, juin 2020.
- [16] S. Masson, Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone, Grenoble Alpes, 2015.
- [17] Faredheb et ghomari, Master, université de Tlemcen, juin 2017.
- [18] Guo, X., Wang, J. (2019). A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. Journal of Molecular Liquids, 288, 111100.
- [19] Batana, F.Z., Mohamed Benabdallh, T., Guibadj, A. (2019). Cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite brute et traitée, 05, 1113-1120.

- [20] Laabd, M., El Jaouhari, A., Chafaia, H., Aarab, N., Bazzaoui, M., Albourine, A. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline (Title). *Journal of Materials and Environmental Science*, 6, 1049-1059.
- [21] Azizian, S., Eris, S., Wilson, L.D. (2018). Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. *Chemical Physics*, 513, 99-104.
- [22] Matouq, M., Jildeh, N., Qtaishat, M., Hindiyeh, M., Al Syouf, M.Q. (2015). The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 775-784.
- [23] Sebbagh, B., L'élimination d'un colorant par adsorption sur des nanomatériaux : cas du Zr-fum MOF, Tlemcen, 2019.
- [24] Farrusseng, D., «Le journal CNRS,» 2018 : <https://lejournal.cnrs.fr/nos-blogs/matieres-a-penser/les-mofs-sur-un-air-de-revolution-industrielle-0>.
- [25] Carrasco, S., «Metal-Organic Frameworks for the Development of Biosensors: A Current Overview,» *Biosensors*, 2018.
- [26] Yujia Sun, H.-C. Z., «Recent progress in the synthesis of metal-organic frameworks,» National Institute for Materials Science, 2015.
- [27] Pettinari, C. et al., «Application of Metal-organic Frameworks», *Polymer International*, 66,731-744, 2017.
- [28] «What are the Applications of Metal Organic Frameworks?,» 11 May 2020. <https://nanografi.com/blog/what-are-the-applications-of-metal-organic-frameworks/>.
- [29] Plimmer, F. H. R.H.A., *The chemical composition of the proteins*, London, 1912.
- [30] Saidi, M., Ho, P.H., Yadav, P., Salles, F., Charnay, C., Girard, L., Boukli-Hacene, L., Trens, P. (2021). Zirconium-Based Metal Organic Frameworks for the Capture of Carbon Dioxide and Ethanol Vapour. A Comparative Study. *Molecules*, 26(24), 7620.
- [31] Kreno, L.E., Leong, K., Farha, O.K., Allendorf, M., Van Duyne, R.P., Hupp, J.T. (2011, November). Metal-organic framework materials as chemical sensors. *Inorganica Chimica Acta*, 356(1), 283-293.
- [32] Li, Y., Yang, R.T. (2006). Significantly enhanced hydrogen storage in metal-organic frameworks via spillover. *Journal of the American Chemical Society*, 128(22), 726-727.
- [33] Gao, F., Yan, R., Shu, Y., Cao, Q., Zhang, L. (2022). Strategies for the application of metal-organic frameworks in catalytic reactions. *Catalysts*, 12(1), 74.
- [34] Lausund, K.B., Petrovica, V., Nilsen, O. (2017). All-gas-phase synthesis of amino-functionalized UiO-66 thin films. *Chemical Communications*, 53(7), 1269-1272.
- [35] Li, J.-R., Sculley, J., Zhou, H.-C. (2012). Metal-Organic Frameworks for Separations. *Chemical Reviews*, 112(2), 869-932.
- [36] Zhou, H.-C., Long, J.R., Yaghi, O.M. (2012). Introduction to metal-organic frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 673-674.

- [37] Dhakshinamoorthy, A., Asiri, A., García, H. (2020, May). Metal–Organic Frameworks as Multifunctional Solid Catalysts. *ChemSusChem*, 13(9), 2233-2251.
- [38] UV-Vis Spectroscopy." (n.d.). In ScienceDirect. Retrieved from <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/uv-vis-spectroscopy>
- [39] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. A. (2008). *Introduction to Spectroscopy*. Cengage Learning.
- [40] Vitoshkin, I., Malikov, A., Ancharov, A., Filippov, A., Karpov, E. (2023, April). Synchrotron X-ray diffraction analysis of the microstructure of the Ti-6Al-V-Mo-Zr/Al-Cu-Li dissimilar joints produced by CO₂ laser welding.
- [41] Shucui Han, Jinbei Yang, Xueting Lin. (2021). Removal of methylene blue from aqueous solution by functionalized UiO-66 with basic moiety. *Desalination and Water Treatment*, 213, 418-430.
- [42] Ibrahim, A. H., et al. (2019). Tuning the Chemical Environment within the UiO-66-NH₂ Nanocages for Charge-Dependent Contaminant Uptake and Selectivity. *Inorganic Chemistry*, 58(22), 15078-15087.
- [43] Hamdaoui, O. (2006). Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazardous Materials*, 135, 264-273.
- [44] Lin, Z., Wu, Y., Jin, X., Liang, D., Jin, Y., Huang, S., Wang, Z., Liu, H., Chen, P., Lv, W., Liu, G. (2023). Facile synthesis of direct Z-scheme UiO-66-NH₂/PhC₂Cu heterojunction with ultrahigh redox potential for enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction and NOR degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 443(A)
- [45] Calvete, T., Lima, E.C., Cardoso, N.F., Dias, S.L., Pavan, F.A. (2009). Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 155, 627-636.
- [46] Eltaweil, A. S., et al. (2020). Fabrication of UiO-66/MIL-101(Fe) binary MOF/carboxylated-GO composite for adsorptive removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *RSC Advances*, 10, 19008.
- [47] Yao, C., Chen, T. (2017). A film-diffusion-based adsorption kinetic equation and its application. *Chemical Engineering Research and Design*, 119, 87-92.
- [48] Vassileva, P., Radoykova, T.H., Detcheva, A., Avramova, I., Aleksieva, K., Nenkova, S., et al. (2016). Adsorption of Ag⁺ ions on hydrolyzed lignocellulosic materials based on willow, paulownia, wheat straw and maize stalks. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 13, 1319-1328.
- [49] Rangabhashiyam, S., Anu, N., Nandagopal, M.G., Selvaraju, N. (2014). Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 398-414.
- [50] C. H. Giles, A. P. D'Silva, and I. A. Easton, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 47, pp. 766-778, 1974.

[51] Lima, E.C., Hosseini-Bandegharai, A., Moreno-Piraján, J.C., Anastopoulos, I. (2019). 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*, 273, 425-434

[52] Benallal Amina, Master Université de Tlemcen, juin 2017.

Résumé

Nous avons étudié, la caractérisation et l'application environnementale des MOFs : MIP-202 et UiO66-NH₂ pour l'adsorption de bleu de méthylène. Ces matériaux ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et DRX. La capacité d'adsorption des MOFs est remarquable (rendement maximum de 76% à 15 mg d'adsorbant pour UiO66-NH₂ et 60 mg pour le MIP-202). Nous avons trouvé que les conditions optimales pour l'adsorption BM est pH 6,7 pour le MIP et 11 pour le UiO66-NH₂. La modélisation cinétique a montré un bon ajustement avec un modèle cinétique de pseudo second ordre pour les deux MOFs. Les isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été appliquées aux données expérimentales à l'équilibre pour diverses concentrations de colorant, et le modèle de Langmuir semble être le plus approprié pour les deux MOFs. La valeur de ΔH° montre que l'adsorption du BM est exothermique et spontanées. Les résultats montrent que le MIP-202 et le UiO-66-NH₂ présentent une excellente efficacité d'adsorption du bleu de méthylène.

Abstract

We have studied the characterization and environmental application of MOFs MIP-202 and UiO66-NH₂ for the adsorption of methylene blue. These materials were characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). The adsorption capacity increases with the amount of MOF (maximum yield of 76% at 15 mg of adsorbent for UiO66-NH₂ and 60 mg for MIP-202). We found that the optimal conditions for BM adsorption are pH 6.7 for MIP and 11 for UiO66-NH₂. Kinetic modeling showed a good fit with a pseudo-second-order kinetic model for both MOFs. Langmuir, Freundlich, and Temkin adsorption isotherms were applied to the equilibrium experimental data for various dye concentrations, and the Langmuir model appears to be the most appropriate for both MOFs. The value of ΔH° indicates that BM adsorption is exothermic and spontaneous. The results reveal that MIP-202 and UiO66-NH₂ exhibit excellent methylene blue adsorption efficiency.

ملخص

تمت دراسة التوليف والتوصيف والتطبيق البيئي لـ mip-202 و uio66-NH₂ لامتصاص أزرق الميثيلين في هذه المصنوفة بواسطة مطياف فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR) و XRD الطيفي. تزداد قدرة الامتصاص مع كمية MOF (الحد الأقصى للإنتاجية 76% عند 15 مجم من مادة الامتصاص لـ UiO66-NH₂ و 60 مجم لعائد mip-202). يتم الوصول إلى أقصى سعة للامتصاص عند تركيز صبغة أولي قدره 10 مجم / لتر.

وجدنا أن الظروف المثلى لامتصاص أزرق الميثيلين هي pH 6.7 لـ MIP و 11 لـ uio66-NH₂. أظهرت النمذجة السينية تطابقاً جيداً مع نموذج سيني من الدرجة الثانية لكلا المادتين الهيكليتين. تم تطبيق نماذج الامتصاص الكمي لانجمير وفروندليش وتيمكين على البيانات التجريبية المتوازنة لتراكيز صبغة مختلفة، ويبدو أن نموذج لانجمير هو الأكثر مناسبة لكلا المواد الهيكلية. النوع ..S تشير قيمة ΔH° إلى أن امتصاص الميثيلين الأزرق يكون ثرمودينامياً مفرزاً ودونياً نظراً لقيمة $\Delta G^\circ < 0$ عند درجات حرارة مختلفة. تشير النتائج إلى أن MIP-202 و UiO66NH₂ تظهر كفاءة ممتازة في امتصاص أزرق الميثيلين.