



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie Inorganique et Environnement

Par :

Mr ARROUSSI Abdelaziz

Sur le thème

Synthèse, caractérisation et applications de quelques composés hybrides type MOFs

Soutenue le 24 /10 / 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^{me} BOUKLI HACENE Leila	Professeur	Université de Tlemcen	Directrice de thèse
M ^{me} BOUHAJERA Keltoum	Professeur	Université de Sidi-Bel-Abbès	Examinatrice
M ^{me} DJAAFRI Fatiha	Professeur	Université d'Oran	Examinatrice
M ^{me} MERGHACHE Salima	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice

*Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

*Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement "LCIE" de l'Université Abou Bekr BELKAID-Tlemcen. Il a été dirigé par Madame **BOUKLI HACENE Leila**, professeur à l'Université de Tlemcen à qui j'adresse ma profonde reconnaissance pour l'aide, l'encouragement et le soutien qu'elle m'a apportés en vue de concrétiser ce travail.*

*Il m'est agréable d'exprimer toute ma reconnaissance et mes remerciements à Monsieur **BENGUELLA Belkacem**, Professeur à l'Université de Tlemcen, nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.*

*Je suis très reconnaissant et j'exprime mes remerciements à Madame **BOUHAJERA Keltoum**, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes et Madame **DJAAFRI Fatiha**, Professeur à l'Université d'Oran 1, et Professeur à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Je tiens également à remercier madame **MERGHACHE Salima**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à messieurs, **NEHAR Oussama Kheirddine**, Doctorant en chimie inorganique et environnement à l'université de Tlemcen, et en particulier Mr **BOUZIANI Mohammed**, ingénieur de laboratoire chimie inorganique et environnement à l'université de Tlemcen et Mr **BENMOUSSAT Benali**, ingénieur principale de laboratoire d'Ecologie Animale à l'université de Tlemcen pour leur aide constante et efficace.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à madame, **GAFFOUR Hafida**, maître de conférences à l'université d'Adrar, pour son aide constante et efficace.*

Que mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail, en particulier les membres du laboratoire LCIE.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À mes chers parents

A ma femme

A mon adorable bébé Mohammed Abdennour.

A mes chères sœurs et frères.

A toute ma famille.

A toute l'équipe du laboratoire LCIE.

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale 1

Chapitre I : synthèse bibliographique5

I.1 Les matériaux poreux5

I.1.1 Introduction5

I.1.2 Les zéolithes6

I.1.2.1 Limitations7

I.1.3 Les MOFs : Metal–Organic Frameworks7

I.1.3.1 Définition8

I.1.3.2 Variété de MOFs8

I.1.3.3 Ligands organiques9

I.1.3.4 Propriétés des MOFs12

I.1.3.5 Synthèse15

I.1.3.6 Caractérisation17

I.1.3.7 Applications18

I.2 Les polluants organiques 21

I.2.1 Introduction21

I.2.2 Traitement des polluants organiques22

I.3 Les procédés d'oxydation avancée24

I.3.1 Procédés photochimiques d'oxydation avancés25

I.3.2 Photocatalyse hétérogène25

I.3.2.1 Introduction25

I.3.2.2 Principe26

I.3.2.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène27

Chapitre II : partie expérimentale	31
II.1. Produits chimiques	32
II.2 Propriétés physico-chimiques des polluants	33
II.2.1 Propriétés physico-chimiques du rouge télon lumière (RTL)	33
II.2.2 Propriétés physico-chimiques du 4-nitrophénol (4-NP)	34
II.3. Les Dispositifs Expérimentaux	35
II.4 Techniques de caractérisation	37
II.4.1. Spectrophotométrie UV-visible	37
II.4.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)	41
II.4.3 Analyse thermogravimétrique: ATG	43
II.4.4 Diffraction des Rayons X	43
II.4.4.1 Interaction des rayons X avec la matière	44
II.4.4.2 Diffraction sur poudres	45
II.4.4.3. Diffraction sur monocristaux	45
II.4.5 La chromatographie liquide à haute performance (HPLC)	46
II.4.6 Mesure de pH Le potentiel d'hydrogène (pH)	48
II.4.7 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)	49
II.4.8. Homogénéisation de la solution hétérogène (photocatalyseur/4-NP)	49
II.4.9. Suivi des Nitrates et des nitrites	50
II.5 Modes opératoires	50
II.5.1 Synthèse de MOF-Ni par vois solvothermale	50
II.5.2 Synthèse de MOF-Ni à température ambiante	50
II.5.3 Synthèse de MOF-M par vois solvothermale (M= Cd, Pb)	50
II.5.4 Synthèse de MOF-M à température ambiante (M= Cd, Pb, Al)	50
II.5.5 Détermination du Point Zéro Charge (PZC) de MOF-Ni	50
II.5.6 Application de MOF-Ni comme photocatalyseur pour la dégradation de 4-NP	51
II.5.7 Préparation du mélange colorant et MOF-Ni	51
Chapitre III : Résultats et discussion	54
III.1 Caractérisation des MOFs synthétisés.....	55

III.1.1	Diffraction des rayons X	55
III.1.1.1	Diffraction des rayons X sur monocristaux	55
III.1.1.2	Diffraction des rayons X sur poudres	60
III.1.2	Spectroscopie Infrarouge IR	64
III.1.3	Analyse thermogravimétrique (ATG)	65
III.1.4	Point zéro de charge (PZC) de MOF-Ni	66
III.2	Etude de la photodégradation du 4-nitrophénol par MOF-Ni	66
III.2.1	Suivie de la dégradation du 4-nitrophénol	67
a.	Effet du pH	67
b.	Effet de la concentration du photocatalyseur (MOF-Ni)	68
c.	Effet de la concentration du 4-NP	69
d.	Détermination de la DCO; concentrations de peroxyde, nitrates et nitrites.....	70
e.	Identification des produits intermédiaires	71
f.	Mode d'action du MOF-Ni	72
III.3	Etude de l'adsorption d'un colorant textile en utilisant MOF-Ni	73
III.3.1	Détermination des conditions optimales d'adsorption	74
a.	Effet du temps de contact	74
b.	Effet du pH	75
c.	Effet de la quantité d'adsorbant	76
d.	Effet de la concentration initiale en colorant	76
e.	Effet de la température	77
III.3.2	Détermination des paramètres thermodynamiques	78
III.3.3	Modélisation de la cinétique	80
a.	Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre	80
b.	Modèle cinétique de pseudo-second-ordre	82
III.3.4	Etude de l'isotherme d'adsorption	83
III.3.5	Modélisation de l'isotherme d'adsorption	84
a.	Modèle de Langmuir	84
b.	Modèle de Freundlich	85

c. Modèle de Temkin	86
Conclusion générale	91
Références bibliographiques.....	94
Annexes.....	107

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1: Deux zéolithes de structure différente : la zéolithe A (LTA) et la faujasite (FAU)	6
Figure I.2: Deux structures différentes de MOFs : MOF-5 et MIL-53(Cr).....	7
Figure I.3: Exemples de solides hybrides organiques – inorganiques.....	8
Figure I.4 : Les trois modes de coordination des ligands à terminaisons carboxylate : monodentate, pontant et bidentate.....	9
Figure I.5 : Structure des différentes MOFs.....	10
Figure I.6 : Exemples de matériaux de la famille des ZIFs . Figure tirée de	12
Figure I.7 : Carte de la stabilité des MOFs vis-à-vis de l'eau.....	15
Figure I.8 : Schéma des mécanismes possibles pour l'élimination des matières dangereuses par adsorption sur MOFs.....	20

Chapitre II : partie expérimentale

Figure II.1: Formule développée du rouge télon lumière.....	33
Figure II.2: Spectre d'absorption du RTL dans une solution aqueuse	33
Figure II-3 : Spectre d'absorption du 4-NP dans une solution aqueuse	34
Figure II.4 : Matériels nécessaires pour la synthèse solvothermale (téflon et autoclave).....	35
Figure II-5 : Montage utilisé	36
Figure II.6. Transitions électroniques rencontrées en chimie organique.....	39
Figure II.7 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl), θ angle de Bragg.....	44
Figure II.8 : Différents processus d'interaction photons – matière	45
Figure II.9: Principe de fonctionnement d'une chaîne HPLC.....	46
Figure II.10: Les organes d'une chaîne HPLC.....	47

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1 : Vue de la structure moléculaire de $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	55
Figure III.2 : Diffractogramme théorique obtenu à partir des données cristallographiques du MOF-Ni	56

Figure III.3: Vue de la structure moléculaire de $\text{Co}_3(\text{BTC})_212\text{H}_2\text{O}$	58
Figure III.4 : Diffractogramme théorique obtenu à partir des données cristallographiques du MOF-Co	59
Figure III.5 : Diffractogramme expérimental du MOF-Ni	60
Figure III.6 : Spectre DRX de MOF-Ni de la littérature	61
Figure III.7 : Diffractogramme expérimental du MOF-Co	62
Figure III.8 : Spectre DRX de MOF-Co de la littérature [129]	62
Figure III.9 : Spectre IR de ligand H_3BTC et des MOF-Ni et MOF-Co	64
Figure III.10 : Analyse TGA du MOF-Ni	64
Figure III.11 : Détermination graphique du point zéro de la charge PZC de MOF-Ni	65
Figure III.12: Courbe d'étalonnage du 4-nitrophénol	66
Figure III.13: Effet du pH sur la dégradation du 4-nitrophénol en présence de MOF-Ni, [4-NP]=20mg/L, [MOF-Ni]=0,025g/L, V=300mL	67
Figure III.14: Effet de [MOF-Ni] sur la dégradation du 4-nitrophénol, pH=10, [4-NP]=20mg/L, V=300mL	68
Figure III.15: Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-nitrophénol, pH=10, [MOF-Ni]=0,1g/L, V=300mL	69
Figure III.16: Taux d'abattement de la DCO, Suivi des concentrations de H_2O_2 , NO_3^- et NO_2^- ; pH=10, [4-NP]=20mg/L, [MOF-Ni]=0,1g/L, V=300mL	70
Figure III.17: Schéma simplifié de la photo-excitation du MOF-Ni	71
Figure III.18 : Courbe d'étalonnage du rouge télon lumière	73
Figure III.19 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du RTL(m=5mg ;C = 150 mg/l ; T= $\pm 25^\circ\text{c}$)	73
Figure III.20: Effet du pH sur l'adsorption du rouge télon lumière	74
Figure III.21 : Effet de la masse sur l'adsorption du RTL(C = 150 mg/l ; t = 4h ; pH = 2 ; T= $\pm 25^\circ\text{c}$)	75
Figure III.22 : Effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption du RTL(C = 150 mg/l ; t= 4h ; pH = 2 ; T= $\pm 25^\circ\text{c}$)	76
Figure III.23 : Effet de la température sur l'adsorption du RTL(m = 30mg ;C = 200 mg/l ; t = 4h ; pH = 2)	77
Figure III.24 : Variation de $\text{Ln } K_d$ en fonction de $1/T$ (K^{-1})	78
Figure III.25: Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du rouge télon lumière sur MOF-Ni	79

Figure III.26: Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du RTL par le MOF-Ni	81
Figure III.27: Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption du RTL par le MOF-Ni	83
Figure III.28: Essai de modélisation d'isotherme d'adsorption du RTL par MOF-Ni, selon le modèle de Langmuir.	84
Figure III.29: Essai de modélisation des isothermes d'adsorption du RTL par MOF-Ni selon le modèle de Freundlich	85
Figure III.30: Essai de modélisation d'isotherme d'adsorption du RTL par MOF-Ni selon le modèle de Temkin	86

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1 : Volume poreux de quelques MOFs à porosité élevée	13
Tableau I.2 : Classification des procédés d'oxydation avancés	24
Tableau I.3 : Génération du radical hydroxyle par des procédés photochimiques	25
Tableau I.4 : Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs	27

Chapitre II : partie expérimentale

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés et leurs fournisseurs.....	32
Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de 4-nitrophénol.....	34
Tableau II.3 : Chromophores de quelques groupements azotés.....	40

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1 : MOFs Synthétisées	53
Tableau III.2 : Les données cristallographiques du MOF-Ni	54
Tableau III.3 : Longueur de liaison sélectionnée (Å) et angles de liaison (°) pour le MOF-Ni	56
Tableau III.4 : Les données cristallographiques du MOF-Co	57
Tableau III.5 : Longueur de liaison sélectionnée (Å) et angles de liaison (°) pour le MOF-Co	58
Tableau III.6 : Comparaison entre les deux diffractogrammes	60
Tableau III.7 : Comparaison entre les deux diffractogrammes	61
Tableau III.8 : Comparaison entre les deux diffractogrammes	63
Tableau III.9 : Identification des produits intermédiaires	71
Tableau III.10 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RTL sur MOF-Ni	78
Tableau III.11 : Résultats du modèle de pseudo- premier- ordre de cinétiques d'adsorption du RTL	81
Tableau III.12 : Résultats du modèle de pseudo- seconde- ordre de cinétiques d'adsorption du RTL	83
Tableau III.13 : Les paramètres des essais de modélisation des isothermes d'adsorption de RTL par le MOF-Ni.	87

Liste des abréviations

A : Absorbance.

A₀ : Absorbance à l'instant $t = 0$.

b: Constante de Langmuir

C : Concentration à l'instant t .

C₀ : Concentration initiale .

C_e: Concentration du colorant à l'équilibre.

c : Célérité de l'onde dans le milieu (cm/s).

C : Une constante caractéristique du système gaz-solide étudié.

CB : Bande de conduction.

DO : Densité optique.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

DCO₀ : Demande Chimique en Oxygène à l'instant $t = 0$.

DRX : Diffraction des rayons X.

E_g : Energie de gap.

eV : électronvolt.

h : Constante de Planck ($J.s^{-1}.photon^{-1}$).

h⁺ : Trou positif.

HOMO : Highest Occupied molecular Orbital.

HO₂ : Radicaux d'hydroperoxyde.

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène.

I₀ : Intensité de la lumière monochromatique incidente.

l : Longueur du chemin optique.

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier.

k : Constante de vitesse d'oxydation.

k_{app}: Constante de vitesse apparente, elle est exprimée en (mn^{-1}).

K et n: Constantes de Freundlich

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

M : mol/L; unité de la concentration molaire.

m: Masse exprimé en (mg)

MOF : Metal–Organic Frameworks; des polymères organométalliques.

MOF-Ni : des polymères organométalliques avec un atome central de Nickel.

min : Minute.

4-NP : 4-nitrophénol.

O₂⁻ : Les ions radicaux superoxydes.

OH : Groupes hydroxyles.

·OH : Radicaux hydroxyles.

pH: Potentiel Hydrogène

pH_i : Potentiel d'hydrogène initial.

pH_f : Potentiel d'hydrogène finale.

POA : Procédés d'oxydation avancée.

PZC: Point Zéro Charge.

Q_m: Quantité maximale d'adsorption (mg/g).

Q_e: Quantité du colorant adsorbé à l'équilibre (mg/g)

R : Radical organique.

R²: Coefficient de corrélation

S : Substrat organique à dégrader.

s : Seconde.

T : Température.

t : Temps exprimé en mn.

T_i : Température initiale.

UV : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.

UV-Vis : Ultraviolet- Visible.

V : Volume exprimé en mL.

VB : Bande de Valence.

v : Vitesse de la dégradation exprimée en mn⁻¹.

ε: Coefficient d'extinction molaire.

λ : Longueur d'onde de la radiation (nm).

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Introduction générale

Les composés poreux font partie des sujets de recherche les plus importants en chimie depuis les deux dernières décennies. Dans des applications telles que la catalyse, la séparation ou la purification de gaz, les zéolites sont utilisées depuis la fin des années 50. Elles représentent, à ce jour, un tiers du marché des catalyseurs mais leurs pores sont petits ($<15 \text{ \AA}$) et limitent leurs emplois dans des domaines comme la médecine. Il en est de même pour les silices mésoporeuses utilisées par exemple dans le domaine pharmaceutique, avec leurs pores trop grands ($50\text{-}300 \text{ \AA}$) pour réaliser l'encapsulation des médicaments.

Une avancée majeure fut donc réalisée à la fin des années 1990 avec la découverte de matériaux hybrides issus de l'assemblage de ligands organiques et de clusters inorganiques, formant des réseaux tridimensionnels appelés MOFs (Metal-Organic Frameworks) qui sont des polymères de coordination. Un des principaux avantages de cette classe de composés est la possibilité de régler la taille des pores ainsi que les propriétés chimiques de l'élément poreux à partir du choix des précurseurs. Le nombre important de combinaisons envisageables dû à la diversité des ligands et des métaux utilisables a déjà permis la conception de centaines de composés poreux, avec des tailles de pores différentes et de nombreux autres restent à découvrir. Ces avantages sont très prisés dans de nombreux domaines d'application, principalement en catalyse mais aussi pour la séparation et la purification de phases liquides et gaz [1]. Peu d'inconvénients leur sont associés hormis leurs très faibles solubilités et leurs faibles résistances à de hautes températures du fait de la fragilité des ligands organiques. Les avantages potentiels liés aux MOFs compensent toutefois largement ces difficultés et la recherche sur ces matériaux, ainsi que leurs caractéristiques et possibilités d'applications, restent à ce jour, très actives.

L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités agro-industrielles, provoquent une pression grandissante sur les réserves en eau. Devant cette pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante. Toutefois l'utilisation de ces eaux usées dans l'agriculture exige que ces eaux respectent les législations en vigueur.

Certain des polluants sont très stables et par conséquent difficiles à dégrader. D'autres parviennent à se dégrader partiellement mais en produisant des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant de départ. L'effet de ces polluants

Introduction générale

sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles.

De nombreux procédés chimiques ou encore physiques sont en application [2]. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux usées a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés dits d'oxydation avancés (POA) sont en plein essor. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. Le traitement photocatalytique se présente donc comme une technologie de choix pour la dépollution de ces eaux usées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Ces différentes caractéristiques attractives ont engendré un grand intérêt de la part des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé. En outre, une des techniques qui a été couronnée de succès dans la diminution des espèces organiques colorées est l'adsorption. L'adsorption est une méthode attractive et très efficace pour traiter les eaux colorées et éliminer les polluants organiques.

Notre travail sera divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est relatif à l'étude bibliographique des composés poreux. Après avoir brièvement introduit les zéolithes, les MOFs et leurs nombreuses caractéristiques seront présentées, notamment leur variété, leur taille de pores et leur flexibilité. Ensuite nous présenterons les différents modes de synthèse de ces matériaux, ainsi que leurs caractérisations, suivies par des exemples d'applications. Cette première partie est complétée par des informations essentielles sur les différents procédés de dépollution des rejets industriels tels que l'adsorption et les procédés d'oxydations avancées.

Le deuxième chapitre correspond à la partie expérimentale, décrivant les techniques de synthèse utilisées, notamment la méthode solvothermale, ensuite les modes opératoires et les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques comme la spectrophotométrie UV-Visible, spectrométrie IR, HPLC, l'analyse thermogravimétrique et la diffraction des rayons X.

Le troisième chapitre montre les résultats des caractérisations physico-chimiques des MOFs synthétisés, la représentation et l'interprétation des résultats expérimentaux de

Introduction générale

l'application du MOF-Ni dans la photodegradation du 4-nitrophénol et l'adsorption du colorant rouge télon lumière.

Enfin, une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus lors de ce travail, clôture cette thèse.

Chapitre I

SYNTHESE

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Les matériaux poreux

I.1.1 Introduction

Les matériaux poreux désignent des matériaux présentant une porosité structurale, leur structure tridimensionnelle laissant apparaître de nombreuses cavités appelées pores. Ces pores peuvent être de forme régulière ou irrégulière, et être répartis de façon homogène comme inhomogène. En raison de leur porosité, ces matériaux présentent de très grandes surfaces spécifiques, correspondantes à la surface interne accessible par unité de masse du matériau. Cette surface spécifique leur permet, lorsqu'ils sont mis en contact avec une phase fluide de type gazeuse ou liquide, de présenter des interfaces solide-gaz ou solide-liquide extrêmement étendues. Ces interfaces confèrent aux composés poreux, notamment à ceux dont les pores ont une taille de l'ordre de quelques diamètres moléculaires, des propriétés d'adsorption et de catalyse qui font leur intérêt, dans le secteur industriel comme académique. Leurs applications industrielles sont en effet très nombreuses, et couvrent plusieurs domaines différents, notamment dans les procédés de séparation, de purification et de stockage de gaz, en catalyse hétérogène, comme agents déshydratants ou en tant que revêtements diélectriques. [3]

La classification de l'IUPAC distingue les matériaux poreux en trois catégories en fonction de la taille de leurs pores [4]

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

On regroupe sous le nom de matériaux nanoporeux, les matériaux micro et mésoporeux.

Les matériaux nanoporeux peuvent être également classés en fonction de leur régularité structurale :

- les matériaux cristallins, comme les zéolithes et les MOFs, présentant un arrangement régulier d'atomes, et dont le système poreux est donc ordonné et périodique ;
- les matériaux réguliers, comme les argiles ou les nanotubes de carbone, dont les pores présentent des caractéristiques bien définies bien que n'ayant pas de caractère cristallin ;

Synthèse bibliographique

– les matériaux amorphes, comme les charbons actifs, les verres de silice et les aérogels. Ils ne présentent pas de périodicité cristalline, de forme irrégulière et la distribution de taille de leurs pores est assez large.

I.1.2 Les zéolithes

Les zéolithes (du grec *zeo* : bouillir et *lithos* : pierre) sont des aluminosilicates poreux cristallins appartenant à la classe des solides nanoporeux (dimension des pores inférieure à 5 nm). Parce que ce sont des matériaux cristallins, la forme et la taille de leurs cavités sont régulières. Elles sont constituées d'un arrangement régulier dans les trois dimensions de l'espace de tétraèdres TO_4 (où T est un atome de silicium ou d'aluminium) connectés entre eux par leurs sommets. Les zéolithes sont donc des aluminosilicates dont la composition chimique peut varier, et leur formule générale est de type $M_{x/m} Al_x Si_{1-x} O_2$. Le rapport entre le nombre des atomes de Si et de Al peut varier de 1 (autant de silicium que l'aluminium) à l'infini. Dans ce dernier cas, la zéolithe a pour formule chimique SiO_2 et est dite purement silicique. Tous les autres rapports Si/Al correspondent donc à la substitution, par rapport à un matériau purement silicique, de certains atomes de silicium de degré d'oxydation +IV par des atomes d'aluminium de degré d'oxydation +III, ce qui conduit à l'introduction de défauts de charge négatifs. En 1862, le chimiste Henry Sainte-Claire Deville prépara pour la première fois un homologue synthétique des zéolithes naturelles. Aujourd'hui on dénombre 206 types de structures zéolithiques dont 62 sont d'origine naturelle et 144 sont purement artificielles. La figure I.1 présente l'exemple de deux types de structures parmi les plus répandues : la zéolithe A et la faujasite, identifiées dans la communauté par leurs codes à trois lettres LTA et FAU.[5]

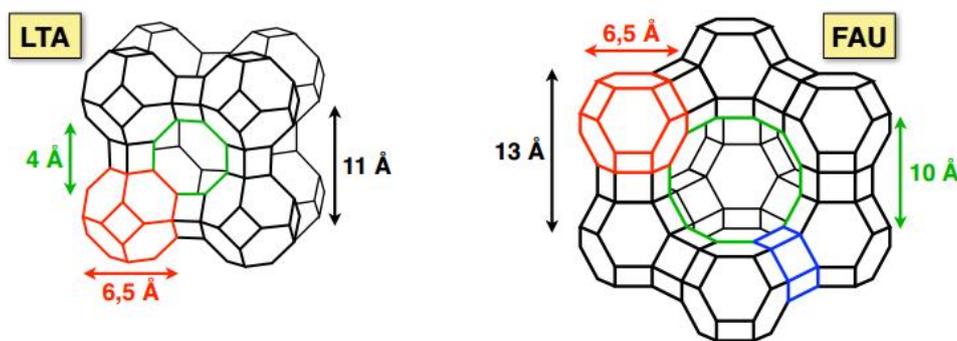


Figure I.1: Deux zéolithes de structure différente : la zéolithe A (LTA) et la faujasite (FAU).

I.1.2.1 Limitations

Malgré les nombreux avantages des zéolithes, tels que : la grande surface spécifique, la stabilité et le faible coût, Dans le cas du stockage d'hydrogène, elles sont limitées par la coordination tétraédrique fixe des atomes de Si / Al avec de l'oxygène et par le faible nombre de possibilités structurales existantes et connues actuellement. En outre une surface interne plus faible que d'autres matériaux poreux. La faible taille de pores représente également une limitation dans les transformations catalytiques de grandes molécules comme les polyaromatiques ou les glycérides, d'où les travaux réalisés afin de synthétiser quelques zéolithes plus performantes comme le VPI-5 [6].

I.1.3 Les MOFs: Metal–Organic Frameworks

Les polymères de coordination, appelés MOFs (Metal-Organic Frameworks), sont des composés poreux cristallins, appartenant à la classe des solides hybrides organiques-inorganiques. La première MOF a été synthétisée en 1999 par Omar M. Yaghi et ses collaborateurs à l'University of California Los Angeles (UCLA), et nommée la MOF-5 [7]. La publication de cette structure de MOF a engendré le développement d'un nouveau domaine de recherche, évoluant à grande vitesse puisqu'à titre d'exemple, l'article d'origine sur le MOF-5 a été cité environ 1400 fois dans les dix années suivant sa parution [8]. L'augmentation du nombre d'articles publiés sur la chimie des MOFs a été exponentielle, atteignant jusqu'à 1000 publications par an. [9]. Cette croissance témoigne de l'engouement suscité par ces matériaux et de leur intérêt, sur un plan académique comme d'un point de vue industriel.

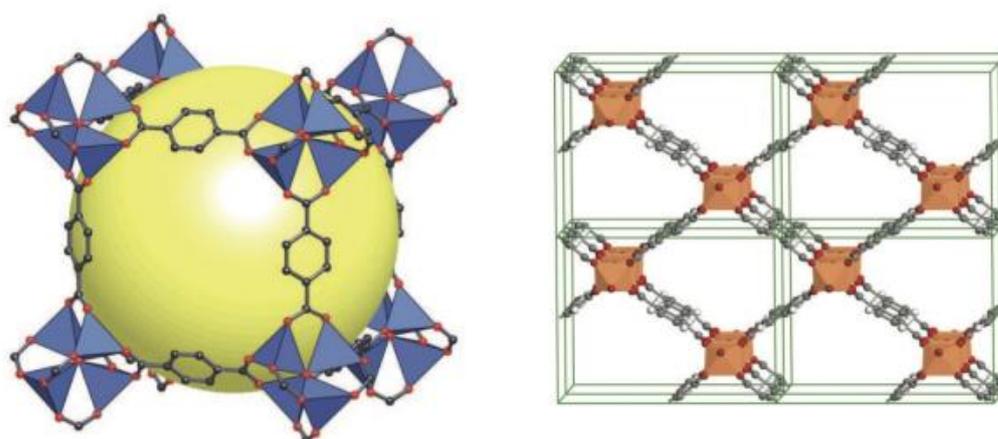


Figure I.2: Deux structures différentes de MOFs : MOF-5 et MIL-53(Cr).

I.1.3.1 Définition

Les MOFs constituent une classe de composés hybrides inorganiques organiques cristallins formés par la coordination des cations métalliques ou briques polyatomiques basés sur un métal avec des ligands organiques ou des complexes organométalliques [10,11]. Les matériaux de cette famille sont constitués de centres métalliques interconnectés par des ligands organiques avec des liaisons de coordination bien définies de manière à former des structures cristallines nanoporeuses [12].

En effet l'assemblage de ces entités inorganiques et organiques se fait dans des sous-réseaux inorganiques 0D, 1D, 2D ou 3D. La Figure I.3 présente des exemples pour les 4 dimensionnalités possibles du sous-réseau inorganique.

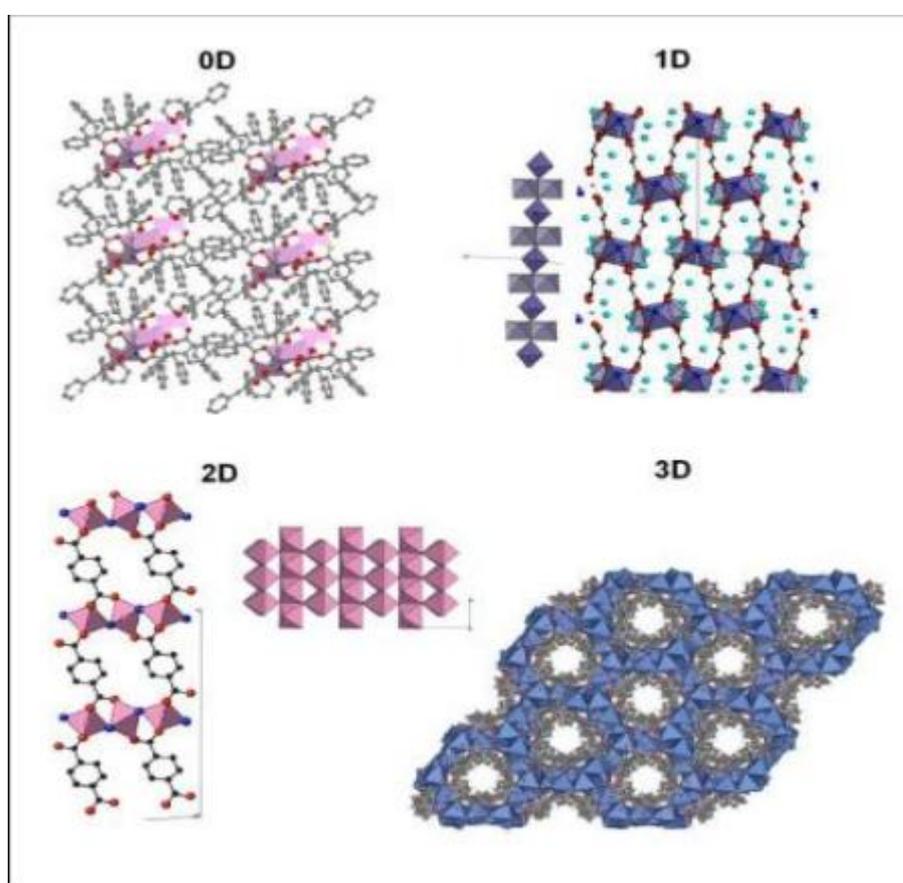


Figure I.3: Exemples de solides hybrides organiques – inorganiques [13]

I.1.3.2 Variété de MOFs

La nature et le mode de synthèse des MOFs donnent à ces matériaux une grande variété de structure. En effet, les MOFs sont synthétisées par réaction d'auto-assemblage de briques moléculaires, typiquement des ligands carboxylates ou azotés, avec des centres

Synthèse bibliographique

métalliques qui constituent les nœuds du réseau cristallin, typiquement des cations des métaux de transition (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , ...), des alcalins ou alcalino-terreux (Li^+ , Mg^{2+} , ...) ou des lanthanides. Contrairement aux matériaux poreux purement inorganiques comme les zéolithes, les MOFs peuvent être synthétisés à partir d'une large gamme d'espèces métalliques. La richesse de la chimie de coordination et de la chimie organique permet donc d'accéder à une quantité quasi illimitée de structures. Les limites sont déterminées par la stabilité chimique des phases formées et la nécessité de former des structures poreuses plutôt que des phases polymorphes. Il est possible de déterminer d'abord la structure la plus adaptée pour l'application souhaitée, ensuite la synthétiser et enfin l'améliorer dans une approche itérative de modifications successives, On parle alors de *design to application*. [14]

Cette variété est une caractéristique propre aux MOFs, les autres composés poreux comme les zéolithes étant plus homogènes en termes de structure, taille et forme de pores ou de nature chimique, rendant leur nombre plus limité. Cette caractéristique peut être classée en fonction des ligands et de leurs fonctionnalisations, de la taille de leurs pores, de la flexibilité des structures et de la chiralité des matériaux.

I.1.3.3 Ligands organiques

La plupart des ligands organiques utilisés pour la synthèse des MOFs peuvent être regroupés en deux catégories : les polycarboxylates et les polyazotés. Le groupe carboxylate pouvant se coordonner à un cation de trois manières différentes, comme il est montré en figure I.4, de nombreuses structures peuvent être obtenues pour un même couple cation/ligand. Par exemple, le nœud métallique du matériau HKUST-1 (aussi appelé CuBTC) est constitué de deux cations de cuivre (II) pentacoordonnés dans une géométrie de type "pyramide à base carrée", et les atomes d'oxygène des terminaisons carboxylates coordonnent chaque cation de façon pontante [15,16].

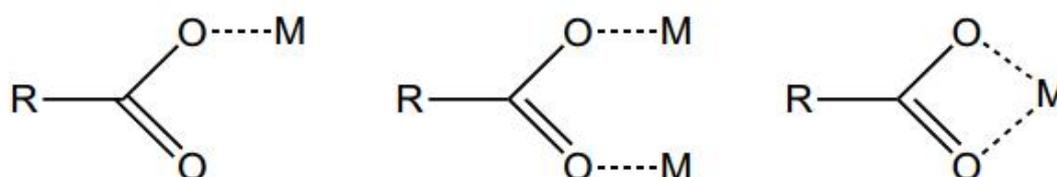


Figure I.4 : Les trois modes de coordination des ligands à terminaisons carboxylate : monodentate, pontant et bidentate.

Synthèse bibliographique

Les structures des MOFs présentées dans la figure I.5 sont préparées en utilisant un ligand organique tel que H₂BDC (acide 1,4-benzènedicarboxylique) et sa forme fonctionnalisée (H₂BDC-NH₂; 2-amino-1,4 l'acide benzènedicarboxylique, l'acide H₂BDC (OH)₂, l'acide 2,5-dihydroxy-1, 4 benzènedicarboxylique) ou le H₃BTC (acide 1,3,5benzènetricarboxylique).

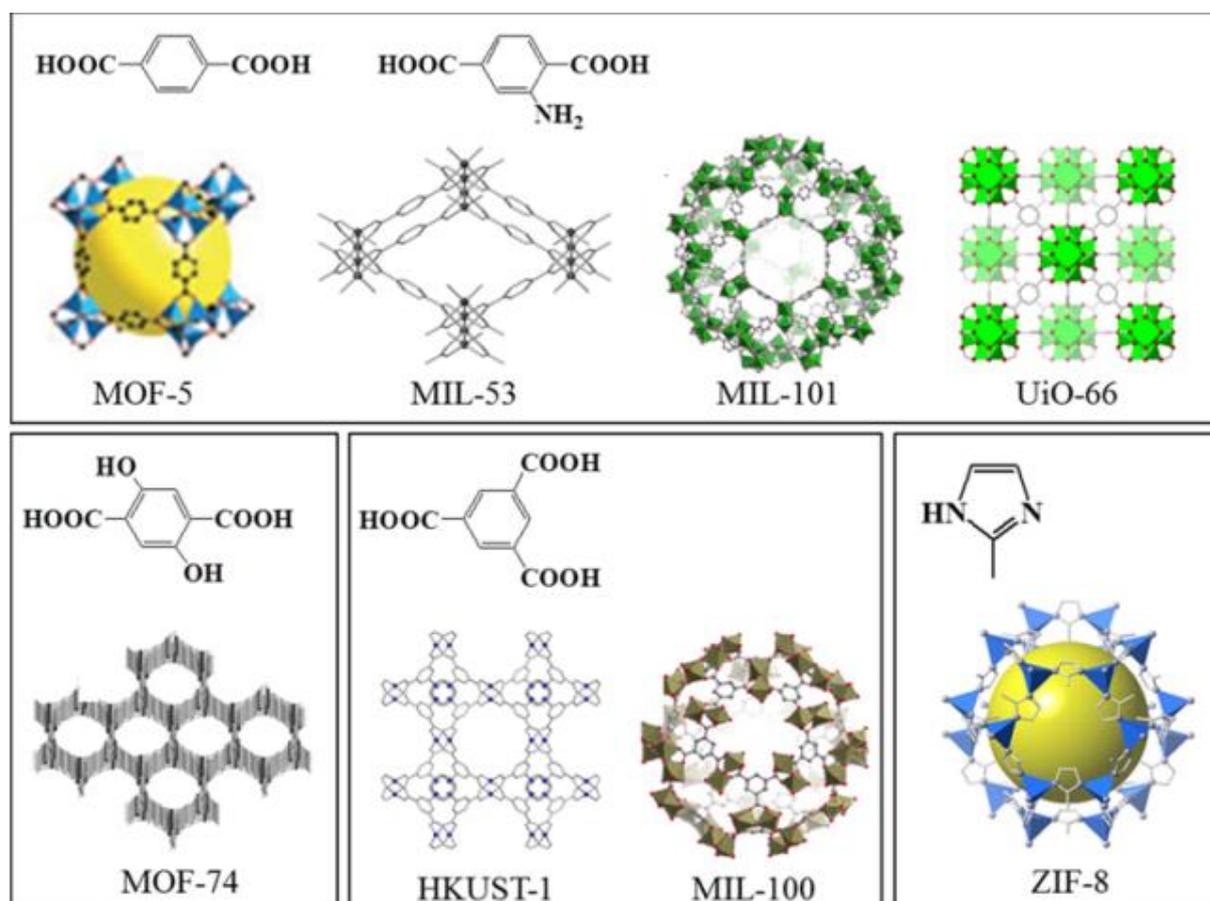


Figure I.5 : Structure des différentes MOFs.

a. Ligands carboxylates

Un cation métallique en fonction de leurs modes de coordination est facilement lié à une fonction acide déprotonée. Le groupe carboxylate pouvant se coordiner de différentes manières (monodentate, bidentate ou pontant), de nombreuses structures peuvent être obtenues pour un même couple cation/ligand, conduisant à diverses topologies. Les possibilités structurales sont donc larges même en conservant le même ligand organique, dû aux nombreux modes de coordination possibles au niveau des fonctions carboxylates [17].

Synthèse bibliographique

De nombreux ligands carboxylates ont été utilisés dans la synthèse des MOFs. Ces ligands peuvent être simples, comme les diacides, par exemple : l'acide succinique $\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{H}$ qui conduit au MIL-17 en présence de PrCl_3 [18] et le 1,4-BDC. De nouveaux MOFs ont été synthétisés à partir de triacides comme le MOF-96 [19] et de tétra-acides comme les MIL-82[20] et MIL-122[21]. Afin d'obtenir des matériaux ayant un important caractère poreux, les ligands organiques contenant plusieurs groupements fonctionnels sont privilégiés afin de conserver une topologie plus rigide.

La modification de la chaîne carbonée influe directement sur la taille des pores des complexes. Les MOFs se classent majoritairement dans la catégorie des composés microporeux, avec par exemple, des dimensions de pores de $10,5 \times 11 \text{ \AA}$ pour le MIL-47[22]

Les IRMOF (Isoréticulaire Metal Organic Frameworks) sont une famille de MOF similaire constituée par des tétraèdres de Zn_4O centrés sur un atome d'oxygène, alors, chaque tétraèdre est lié à six ligands carboxylés de manière à former un réseau tridimensionnel de symétrie cubique. Dans la famille des IRMOFs, développée à partir de la MOF-5, les ligands ont un mode de coordination bidentate [23,24]. Les membres de cette famille présentent tous la même topologie et connectivité d'où l'appellation isoréticulaire et qui ne diffèrent que par leurs tailles de pores. La famille de MOFs isoréticulaires qui fut publiée en premier, nommée IRMOF, reste à ce jour la plus connue. Elle fut synthétisée par Eddaoudi et al. en 2002.[25]

b. Ligands azotés

Les MOFs peuvent inclure également des ligands polyazotés. Dans ces structures, le doublet libre porté par les atomes d'azote établit une liaison dative avec le cation. Comme dans le cas des acides, il est possible d'avoir plusieurs fonctions amine sur un même ligand afin d'avoir un composé organique polydentate [26].

Dans la majorité des cas, les azotes occupant des positions diamétralement opposées dans la sphère de coordination du métal, et le ligand établit un pont simple entre deux clusters métalliques. C'est notamment le cas des ligands bipyridines que l'on retrouve dans plusieurs matériaux synthétisés et étudiés par l'équipe du professeur Kitagawa à l'université de Kyoto [9]. Un autre exemple de ligand azoté est la famille des ligands imidazolates, qui sont utilisés comme base de la famille des ZIFs. Les Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF) constituent une classe à part entière de MOFs, formés à partir de ligands imidazolates et possédant une grande stabilité chimique et thermique [27]. Ils sont généralement synthétisés par voie

solvothermale dans des solvants organiques comme le méthanol, le DMF ou le DEF. Des exemples de ces structures, contenant dans la majorité des cas des cations Zn(II) et Co(II), sont illustrés en figure I.6.

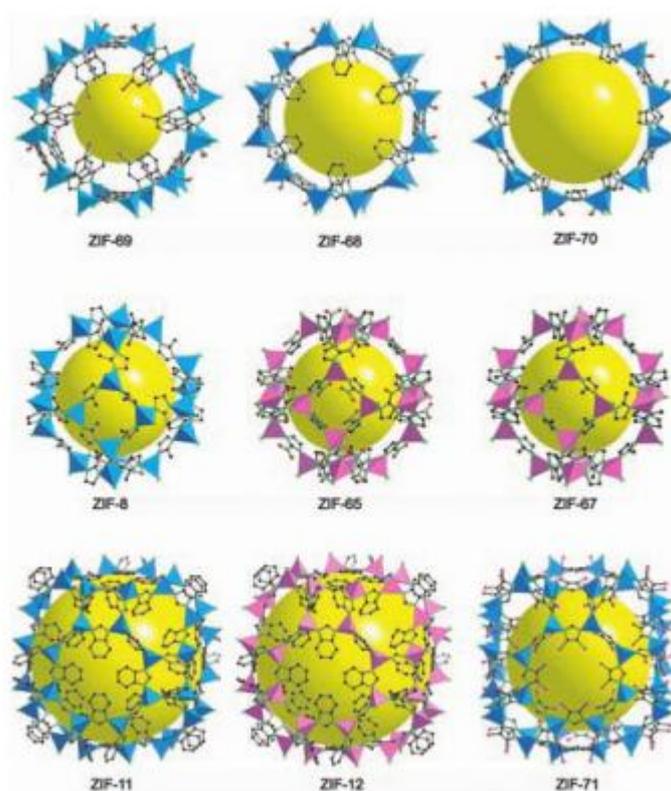


Figure I.6 : Exemples de matériaux de la famille des ZIFs. Figure tirée de [28]

I.1.3.4 Propriétés des MOFs

a) Porosité

La propriété principalement retenue des MOFs est évidemment leur porosité, à partir de laquelle la majorité des applications ont été développées. La plupart des MOFs sont microporeux, avec des tailles de pores comprises entre 3 et 20 Å. Certaines structures présentent plusieurs types de pores avec des volumes et des formes différents [29].

Si la majorité des MOFs appartiennent à la classe des systèmes microporeux, il existe aussi quelques MOFs mésoporeuses, dont l'intérêt est une capacité d'adsorption accrue [30,31] par rapport aux MOFs microporeuses, ainsi que la possibilité de les utiliser pour encapsuler des systèmes moléculaires de grande taille (par exemple des protéines), des nano-

Synthèse bibliographique

objets (tels que des nanoparticules métalliques) ou des assemblages macromoléculaires. Parmi les MOFs présentant une mésoporosité, la plupart sont synthétisées avec des ligands organiques de grande longueur et leur structure ne présente pas d'autres types de pores [32]. C'est le cas de la mesoMOF-1 [33] et de la mesoMOF-2 [34]. Il existe néanmoins des systèmes, comme la MIL-100 (avec le fer comme métal) et la MIL-101 (à base de chrome) qui présentent une porosité bimodale [35]. De nombreuses recherches se sont focalisées sur la synthèse de MOFs présentant la porosité la plus élevée possible (Tableau I.1), jusqu'à obtenir des structures et des comportements (en adsorption de gaz par exemple) de solides mésoporeux.

Tableau I.1 : Volume poreux de quelques MOFs à porosité élevée.

MOF	Type	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Réf
MIL-100	Carboxylate de fer	2.15	36
UMCM-2	Carboxylate de zinc	2,32	37
NU-100	Carboxylate de cuivre	2.82	38
BioMOF-100	Carboxylate de zinc	4.3	39

A l'inverse, on trouve également des MOFs avec de très petites tailles de pores, notamment parmi les systèmes dont la structure est formée de deux ou trois réseaux interpénétrés [40].

b) Flexibilité

Contrairement aux zéolithes qui sont constituées essentiellement de liaisons covalentes très fortes métal-oxygène, et sont donc très rigides, la charpente des polymères de coordination est maintenue par des interactions plus faibles comme des liaisons de coordination, parfois combinées à des liaisons hydrogène. De ce fait, les MOFs présenteront un certain degré de flexibilité, dépendant de leur nature chimique, topologie et structure. Les modifications structurales se localisent au niveau des jonctions entre le ligand et la partie inorganique lors de contraintes mécaniques.

Cette flexibilité intrinsèque peut se présenter sous différentes formes en fonction des matériaux. Pour certains matériaux comme les ZIF, il s'agira de rotation interne des ligands, ceux-ci étant libres d'exercer une rotation autour de leur propre axe, sans modifier la géométrie du composé. Pour des cas comme les IRMOFs, l'augmentation de la température entraînant la contraction du volume de la maille du fait de la dynamique des ligands, phénomène nommé dilatation thermique négative. Enfin, d'autres systèmes, regroupés sous le

nom de Soft Porous Crystals (SPC) [41], vont se déformer suite à l'adsorption de molécules dans leurs pores [7,42]. Leurs transformations structurales sont réversibles et ne détériorent généralement pas la cristallinité du matériau. Enfin, certains MOFs possèdent plusieurs structures métastables, de géométrie et volume différents, pouvant présenter des transitions structurales suite à une variation de température, une contrainte mécanique externe ou l'adsorption de molécules. L'exemple le plus connu et le plus marquant est la famille des MIL-53 (BDC/Al³⁺)[43], présentant un effet dit de respiration, correspond à l'ouverture ou à la fermeture de la structure en fonction de l'adsorption ou de la désorption de certaines molécules.

c) Stabilité des MOFs

Les MOFs sont caractérisées par des stabilités thermiques et mécaniques importantes, bien qu'inférieures à celles des zéolithes en raison de la présence des ligands organiques qui se dégradent à trop haute température. Un bon nombre de MOFs sont donc stables jusqu'à des températures de 300 °C à 400 °C, quand les zéolithes peuvent supporter des températures qui dépassent les 1000 °C.

Low et al. [44]., par un travail de simulation quantique combiné à des études expérimentales, on peut dresser une cartographie de la stabilité hydrothermale de différents MOFs de référence. Les solides sont placés selon leur stabilité maximale en température et en pression relative d'eau, déterminée par la diffraction des RX (Figure I.7). Il apparaît alors clairement que la stabilité est intimement liée à la force de la liaison complexante métal-ligand.

- A cation fixé, comme le zinc, les MOFs les plus stables sont ceux construits à partir de fonctions complexantes plus basiques (imidazolate vs carboxylate).

- A ligand fixé, comme le téréphtalate, les MOFs les plus stables sont ceux à base de cations plus chargés (Al(III) vs Zn(II)).

Synthèse bibliographique

coordination. Ce qui correspond à la mise en commun d'une paire d'électrons donnée par le ligand, considéré comme base de Lewis, au cation métallique qui est considéré comme acide de Lewis. À cela vient s'ajouter d'autres interactions comme les liaisons hydrogènes provenant du solvant qui peut fortement influencer le polymère obtenu.

Les MOFs sont synthétisées en solution par voie solvothermale qui demande des conditions douces et se fait généralement directement en utilisant un sel comme source de la composante métallique (par exemple des nitrates, sulfates ou acétates métalliques) dissoute dans une solution organique polaire. Cette solution est constituée typiquement par un acide carboxylique, qui est la composante organique de la MOF. Après agitation, la solution est placée dans une enceinte hermétique pour être chauffée progressivement, en quelques heures, dans un four programmable sans dépasser une température maximale de 200°C puis refroidie après avoir effectuée une isotherme ou pas. Après précipitation et cristallisation, les étapes de filtration et de séchage doivent être réalisées avec soin car les MOFs, en raison de leur porosité et de leur surface spécifique très élevées, peuvent retenir une quantité importante de solvant et d'autres impuretés. Cette opération de purification doit être effectuée dans des conditions douces de pression et température en plusieurs cycles avant d'activer le matériau à une température supérieure.

Jusqu'à présent, MOFs ont été généralement synthétisés par voies hydrothermales ou solvothermales par chauffage électrique à petite échelle, qui prennent le temps de réaction de plusieurs heures à quelques jours. Les efforts ont principalement porté sur la préparation de monocristaux de haute qualité, adaptés à l'analyse structurale [50]. Des méthodes de synthèse alternative ont été essayées pour réduire le temps de synthèse et de produire des cristaux plus petits et uniformes, tels que méthodes de synthèse assistée par micro-ondes [51], sonochimiques [52], électrochimiques [53] et mécanochemiques [54].

L'influence des paramètres opératoires tel que (concentrations, solvants, pH, température, sel...) est importante car ils vont définir les caractéristiques du produit final comme sa pureté ou encore sa surface spécifique. Dans le cas du MOF HKUST-1, la variation de la température et des concentrations entre autres permettent d'augmenter la surface spécifique du matériau final de 857 à 1482 m².g⁻¹ [55]

Le solvant le plus utilisé est l'eau, mais il peut être mélangé par un ou plusieurs autres solvants tels que l'éthanol, le méthanol ou le DMF, ce qui permet parfois d'obtenir de nouveaux composés ou simplement de meilleurs rendements. Par exemple : La synthèse

Synthèse bibliographique

solvothermale du BDC-NH₂ et d'un métal conduira au MIL-53-(NH₂) en présence d'eau mais dans le cas d'un mélange H₂O/DMF, la formation d'un complexe intermédiaire, le MOF-235-(NH₂) aura lieu. [56]

I.1.3.6 Caractérisation

L'étape de caractérisation est fondée sur plusieurs techniques sur lesquelles, nous allons donner un aperçu général ainsi que le principe de leurs usages, ces techniques sont comme suit :

La diffraction des rayons X : En raison de la nature cristalline des MOF, la technique de routine la plus utilisée pour caractériser la structure et le degré de cristallinité de ces derniers est la diffraction de rayons X. Si la synthèse permet d'obtenir des cristallites de taille suffisante on utilise la technique sur monocristal sinon sur poudre.

La microscopie électronique à balayage (MEB) : Cette technique permet d'étudier la distribution des pores et leur uniformité en taille.

La méthode BET : Pour déterminer le volume poreux et la surface spécifique de l'échantillon Des mesures d'adsorption d'azote à 77 K, selon la méthode BET, sont également effectuées systématiquement après synthèse [57].

Les techniques classiques : Ces techniques permettent d'effectuer des études d'adsorption de gaz d'intérêt stratégique (notamment CO₂ et CH₄) à basse pression (inférieure à 1 bar).

La diffusion de neutrons : Des isothermes d'adsorption à plus haute pression, ou des caractérisations de sites d'adsorption par diffusion de neutrons, sont souvent plus rares car elles nécessitent des équipements moins courants [58].

(EXAFS, XANES et XPS) : C'est les techniques de spectroscopie les plus avancées qui sont les plus utilisées pour déterminer l'arrangement et l'environnement des centres métalliques dans les matériaux hybrides.

Les spectroscopies UV visible, IR et Raman. Ce sont les techniques spectroscopiques les plus classiques, elles sont employées pour étudier les propriétés des molécules adsorbées dans les pores du matériau [59].

I.1.3.7 Applications

Au cours des dernières années, les MOFs ont attiré une attention considérable pour leurs applications potentielles dans de nombreux domaines :

a. Stockage de gaz

En raison de leurs structures et de leur accessibilité du volume poreux, les MOFs permettent de stocker de grands volumes de gaz qui dépendent du gaz (nature, température et pression) comme du MOF (structure et porosité). Les MOFs peuvent ainsi stocker des molécules telles que l'hydrogène, le dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, le méthane et l'oxygène en raison de leurs enthalpies d'adsorption élevées. De plus, les MOFs ont une adsorption entièrement réversible : le mécanisme de stockage étant basé principalement sur la physisorption, il n'y a pas de grande barrière d'activation à surmonter pour libérer les molécules adsorbées. Un intérêt considérable concerne le stockage d'hydrogène, lié au développement des piles à combustibles nomades, notamment pour des utilisations dans les transports. Les MOFs peuvent en effet être utilisés comme matériaux pour le stockage d'hydrogène par adsorption en raison de leurs surfaces spécifiques élevées et des structures chimiquement accessibles. [60]

Même si les MOFs ne satisfont pas encore toutes les normes établies par le DOE (Department of Energy), les MOF-210 et MOF-200, à base de zinc, sont considérés comme ayant les meilleures propriétés pour le stockage d'hydrogène, avec des capacités de stockage à température ambiante de 2,9 % et 3,24 % en poids respectivement [61].

b. Séparation de gaz

Dans le cas d'une purification de gaz, les MOFs peuvent être utilisés pour dépolluer des flux gazeux ou liquides, contenant des traces de polluants tels que les amines, les sulfures ou les phosphines [62]. Contrairement à la purification, la séparation de gaz concerne des mélanges d'un même ordre de grandeur entre le produit désiré et celui à extraire. Les MOFs sont prometteurs dans ce domaine en raison de la chimisorption forte qui a lieu entre les molécules riches en électrons comme les amines et les phosphines, et la surface du MOF, permettant au gaz désiré d'être isolé. Par exemple, cette méthode peut être appliquée à la séparation du CO₂ au sein de mélanges binaires CO₂/CH₄ ou CO₂/N₄ [63].

c. Catalyse hétérogène

Dans le domaine de la catalyse, les MOF ont été utilisés en tant que catalyseurs solides ou supports de catalyseurs pour diverses transformations organiques y compris alkylation et acylation de Friedel – Crafts [64], oxydation [65], cycloaddition de CO₂ avec époxydes [66], hydrogénation [67], condensation aza-michael [68].

En raison de leur régularité cristalline de leur structure, les MOFs présentent un volume poreux complètement accessible permettant une bonne diffusion des molécules réactives vers le site catalytique, propriété particulièrement intéressante pour des applications dans le domaine de la catalyse.

Des activités photocatalytiques (oxydation d'espèces organiques, réduction du CO₂, craquage de l'eau, réduction de proton) ont été observées grâce à des MOFs à base de titane [69], contenant des complexes de ruthénium ou d'iridium [70], ou construits avec des métallo-porphyrines [71]. Généralement plus coûteux et moins stables que les catalyseurs minéraux utilisés en industrie, l'utilisation des MOFs peut toutefois être prometteuse dans des réactions très spécifiques comme la catalyse asymétrique, les réactions à plusieurs réactifs ou les réactions en cascade [72].

Depuis la première application de MOF comme photocatalyseur en 2006, de nombreuses études sur la photocatalyse ont été réalisées. En 2015, Xu et ses collègues ont rapporté des expériences d'évolution photocatalytiques d'hydrogène effectuées par irradiation de la solution en présence de la Fe-MOF utilisant une lumière blanche LED. Récemment, Li et ses collègues ont étudié la dégradation de nitrobenzène par une phase mixte de TiO₂ dérivée de MIL-125. Il a été constaté que le nouveau matériau présente de meilleures performances photocatalytiques que le TiO₂ en phase anatase ou rutile, car la structure construite des niveaux d'énergie entraîne la réduction de la combinaison paires électron-trou [73].

d. Elimination des polluants

Jusqu'à présent, divers MOFs ont été utilisés pour l'élimination de divers polluants dangereux dans l'eau par adsorption. Il a été constaté que ce processus passe par un certain nombre de mécanismes différents tels que les interactions électrostatiques, les interactions acide-base, les liaisons hydrogène, et les interactions hydrophobes. Il a également été observé que parfois, pour un processus d'adsorption particulier, de multiples interactions pouvaient avoir lieu.

Synthèse bibliographique

Récemment, quelques études importantes ont montré que les MOF étaient prometteurs en matière d'adsorption [74]. Par exemple, en 2010, Jung et al. a montré l'utilisation de MOF (MIL-53, MIL-101) comme excellent adsorbant pour l'élimination du colorant organique des eaux usées [75]. Plus tard, des groupes de Jung ont rapporté la fabrication de benzènedicarboxylate de vanadium poreux chargé de CuCl_2 (CuCl_2 / MIL-47) en raison de la capacité d'adsorption remarquable du benzothiophène [76]. En outre, Farha et ses collaborateurs ont rapporté une série de MOF à base de Zr utilisés comme technologie alternative pour éliminer le sélénite et les anions sélénites de l'eau potable [77].

Cependant, l'utilisation de MOF en tant qu'adsorbant pour la défloration de l'eau a rarement été étudiée. Très récemment, Liu et ses collègues ont étudié l'application de MIL-96 (Al) à la défloration de l'eau potable [78]. Malheureusement, les MOF à base d'Aluminium pour la défloration de l'eau peuvent être dangereux pour la santé humaine en raison des ions Al résiduels dans l'eau traitée [79].

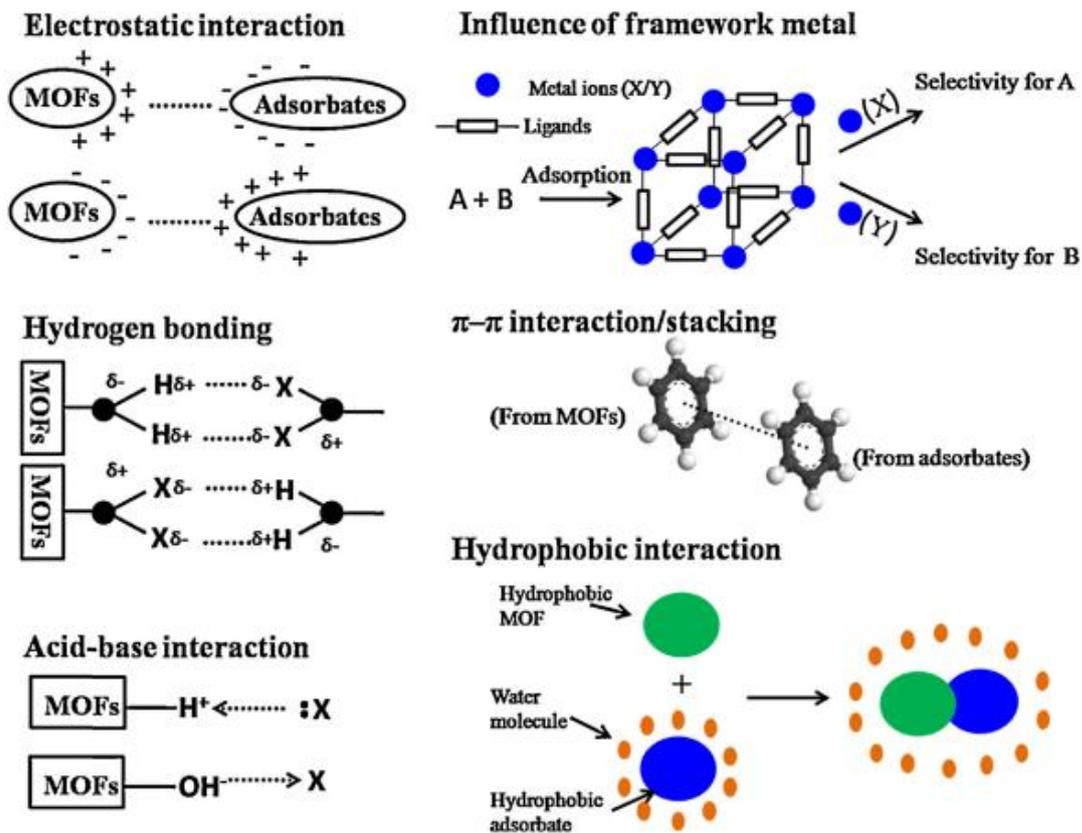


Figure 1.8 : Schéma des mécanismes possibles pour l'élimination des matières dangereuses par adsorption sur MOFs.

I.2 Les polluants organiques

I.2.1 Introduction

L'environnement est très menacé en raison du niveau alarmant de pollution, et le problème augmente chaque jour, en raison de l'urbanisation rapide et l'augmentation de la population mondiale [80]. Pour répondre à la demande croissante de divers produits essentiels, une industrialisation rapide a lieu, qui produit finalement de grandes quantités de déchets dangereux et de gaz toxiques en plus des produits souhaités [81]. Une grave pollution aquatique se produit lorsque des eaux usées générées à partir d'effluents industriels sont rejetées dans l'environnement sans aucun traitement. Divers polluants tels que les produits pharmaceutiques [82], les herbicides / pesticides [83], les colorants [84], les hydrocarbures déversés [85] et les composés aromatiques et organiques [86] ont été détectés.

Les nitrophénols (NP) sont des produits nitroaromatiques largement utilisés dans l'environnement comme intermédiaires dans la préparation de produits chimiques carbonés, de produits pétrochimiques, de colorants, d'explosifs, de pesticides et de sous-produits de dégradation chimique et de produits pharmaceutiques. Ces composés ont été classés parmi 114 polluants toxiques et dangereux en raison de leur cancérogénicité, et leur irritation de la peau, yeux, tissus mous etc... [73]

Le 4-nitrophénol, une sorte de composés nitro-aromatiques typiques, est principalement utilisé en médecine et les pesticides en tant qu'intermédiaire important [87]. L'ingestion accidentelle ou l'exposition accidentelle au 4-nitrophénol aura des effets graves sur la santé humaine, tels que maux de tête, nausées, fatigue, empoisonnement, etc. [88].

Les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement.

Compte tenu de la composition très hétérogène de ces derniers, leur dégradation conduit souvent à la conception d'une chaîne de traitement physico-chimique et biologique assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. Des études ont montré que plusieurs colorants azoïques sont toxiques et mutagènes et le traitement biologique de ces colorants semble présenter un intérêt scientifique majeur. Les traitements physico-chimiques

communs (adsorption, coagulation/floculation, précipitation etc.) sont couramment utilisés pour les effluents industriels. [89]

I.2.2 Traitement des polluants organiques

Le traitement des polluants organiques, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après [89] se divisent en trois types :

- Chimique : Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂), Réduction (Na₂S₂O₄), Méthode compleximétrique, Résine échangeuse d'ions.
- Biologique : Traitement aérobie, Traitement anaérobie.
- Physique : Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), Adsorption, Osmose inverse, filtration, Incinération.

I.2.2.1 Méthodes biologiques

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

I.2.2.2 Méthodes physiques

Adsorption

Le terme adsorption décrit un phénomène physico-chimique se traduisant, en particulier, par une modification des concentrations à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption, phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption, phénomène de profondeur et de volume. Cette interface est le plus souvent de type gaz-solide ou liquide-solide [90].

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide. Le terme surface doit donc s'étendre non seulement à la surface géométrique du solide mais aussi à sa surface interne développée dans sa porosité [91]

Synthèse bibliographique

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux (adsorbants) de fixer à leur surface des substances dissoutes dans l'eau (gaz, ions métalliques, molécules organiques, constituants indésirables ou toxiques...) [92].

Types d'adsorption

Toute molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités physique ou chimique [93] :

a- Physisorption

C'est une adsorption de type physique qui se produit lorsque les forces des liaisons qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces des liaisons de Van Der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre, entre la phase adsorbée (liquide) et la phase solide, qui dépendent de la température du milieu et de la concentration de l'adsorbat.
- La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.
- Une chaleur d'adsorption faible de l'ordre de 40 k J/mole
- Une réversibilité relativement facile.

b- Chimisorption

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les centres actifs présents à la surface et les molécules de l'adsorbat.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager deux types de liaisons :

(a) soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;

(b) soit une liaison covalente.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée (liquide) et le milieu adsorbant (solide);

Synthèse bibliographique

- Une chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs de réactions chimiques (de 50 à 200 k J/mole);
- La non réversibilité.

I.2.2.3 Méthodes chimiques

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées (i) pour le traitement des polluants organiques dangereux présents en faibles concentrations, (ii) en prétraitement avant des procédés biologiques, (iii) le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et (iv) en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. [94]

I.3 Les procédés d'oxydation avancée

Les Procédés d'Oxydation Avancées sont définis par Glaze et al. [95] comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques de traitements. Ces POAs sont basés sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant, le radical hydroxyle ($\text{OH} \bullet$).

Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier sa non sélectivité.

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles : l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le tableau I.2 présente une classification possible des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

Tableau I.2: Classification des procédés d'oxydation avancés

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Péroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) Sonochimie Radiolyse Electron-Fenton Oxydation électrochimique	UV/ H_2O_2 UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ Photo-Fenton Photocatalyse hétérogène Sonophotocatalyse Photolyse de l' eau

Synthèse bibliographique

I.3.1 Procédés photochimiques d'oxydation avancés

Les procédés photochimiques d'oxydation avancés permettent la production des radicaux hydroxyls par la photolyse directe de l'eau (H_2O), ou d'un additif (H_2O_2 , O_3) ou par l'excitation d'un semi-conducteur. Les méthodes les plus utilisées pour la génération du radical hydroxyl par les POAs photochimiques sont présentées dans le tableau I.3.

Tableau I.3: Génération du radical hydroxyle par des procédés photochimiques [96]

Procédés photochimiques	Réactions	Longueur d'onde
UV/ H_2O_2	$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2 OH^\bullet$	$\lambda < 300 \text{ nm}$
UV/ O_3	$O_3 + H_2O + h\nu \rightarrow 2 OH^\bullet + O_2$ $O_3 + OH^\bullet \rightarrow HOO^\bullet + O_2$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/ H_2O_2/O_3	$O_3 + H_2O_2 + h\nu \rightarrow O_2 + OH^\bullet + HOO^\bullet$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
H_2O_2/Fe^{2+}	$H_2O_2 + Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + OH^\bullet + OH^-$	$\lambda < 580 \text{ nm}$
UV/ H_2O_2/Fe (photo-Fenton)	$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + OH^\bullet$	
UV/ TiO_2	$TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2 (e^-, h^+)$ $TiO_2(h^+) + OH^-_{ad} \rightarrow TiO_2 + OH^\bullet_{ad}$	$\lambda < 390 \text{ nm}$

I.3.2 Photocatalyse hétérogène

I.3.2.1 Introduction

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photons. Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, le catalyseur est un semi-conducteur.

La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par Becquerel en 1839. Il mit en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes [97]. Un siècle plus tard, les propriétés

photocatalytiques du pigment « titane blanc » utilisé dans les peintures ont été observées. En 1972, Fujishima et Honda ont réalisé la première décomposition de l'eau sur des électrodes de TiO_2 [98]. En outre, Carey et al. réalisent la dégradation du biphenyle et du chlorobiphenyle en présence de TiO_2 [99]. Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été menés dans le domaine de la photocatalyse, essentiellement dans un but de dépollution.

I.3.2.2 Principe

Un semi-conducteur se caractérise par une série de niveaux énergétiquement clos, en particulier une bande interdite (*BI* ou « band gap »). La bande interdite est de quelques eV et sépare la bande occupée la plus haute en énergie (la bande de valence, *BV*) de la bande de conduction (vide à l'état fondamental, *BC*).

Sous excitation, un électron peut passer de l'orbitale la plus haute en énergie (HOMO) de la bande de valence à l'orbitale la plus basse vacante (LUMO) de la bande de conduction. Il y a alors création d'une carence en électron au niveau de la bande de valence appelée « trou » et noté h^+ « hole », et une surcharge électronique notée « e^- », au niveau de la bande de conduction (Eq. I-01).



L'excitation peut être de nature électrique ou photochimique. Dans ce dernier cas, la différence d'énergie (E) entre la bande de valence et la bande de conduction détermine la longueur d'onde d'irradiation.

Lorsqu'un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-)

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [100]:

- 1 - Transfert des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif
- 3 - Réactions en phase adsorbée
- 4- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Synthèse bibliographique

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 et CdS [101]. Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO_2 une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique. TiO_2 , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques [102]. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence de TiO_2 [101].

Le tableau I.4 présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique.

Tableau I.4: Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs.[103]

Semi-conducteurs	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
BaTiO_3	3,3	375
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
Fe_2O_3	2,2	565
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540
SnO_2	3,9	318
SrTiO_3	3,4	365
TiO_2	3,2	390
WO_3	2,8	443
ZnO	3,2	390
ZnS	3,7	336

I.3.2.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

La concentration en catalyseur

La concentration initiale du polluant

Le pH

Le flux lumineux

La structure cristalline

La taille des particules

La composition aqueuse

L'oxygène dissous

La température

Le débit

a. Influence de la concentration en catalyseur

Dans un photoréacteur, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse du catalyseur en suspension engagée. Herrmann [100] a reporté que pour des faibles concentrations, la vitesse initiale de dégradation de la matière organique est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur mais à partir d'une certaine quantité du catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la concentration du catalyseur [TiO₂]. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO₂. Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction.

b. Influence du pH

Selon le pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle Point de zéro Charge (pH_{PZC}) ou point isoélectrique (PIE). Herrmann et al. [104] ont indiqué qu'une élévation de pH au-dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux OH



Norzita et al. [105] ont montré une meilleure oxydation photocatalytique de l'éthanol à pH acide qu'à pH alcalin ou neutre. Plusieurs auteurs ont étudié l'influence du pH sur la dégradation photocatalytique de divers composés azotés [106,107].

c. Influence de la température

Les systèmes photocatalytiques ne nécessitent pas d'énergie thermique et opèrent à la température ambiante. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un

Synthèse bibliographique

phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80°, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée.

L'effet de la température sur la photodégradation du phénol et du bleu de méthylène a été suivi par Ling et al. [108]. Ils n'ont pas observé un effet significatif de l'augmentation de la température dans l'intervalle compris entre 30 et 50 °C sur la photodégradation du phénol.

d. Influence de la composition aqueuse

Le traitement photocatalytique de l'eau déminéralisée est plus efficace car la présence de certains anions et cations comme SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ et Mg^{2+} liés aux particules de TiO_2 ou près de sa surface diminue l'adsorption des polluants et peut diminuer la dégradation des polluants [143]. Certains anions peuvent également piéger les espèces réactives. Par exemple, les bicarbonates (HCO_3^-) réagissent avec les radicaux OH^\bullet et forment des radicaux carbonates ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) moins actifs [109]

e. Influence de l'oxygène dissous

La dégradation photocatalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant $\text{O}_2^{\bullet-}$. Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation.

f. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

Le rendement photocatalytique dépend de la surface spécifique qui est inversement proportionnelle à la taille des particules. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+). Ismat et al. [110] ont étudié la photodégradation de 2-chlorophénol solutions sous irradiation UV en utilisant TiO_2 anatase avec différentes tailles moyennes (12, 17, 23 nm). Les auteurs ont trouvé une meilleure photoréactivité de l'anatase de taille 17nm.

g. Influence de la structure cristallographique

Le rendement photocatalytique du catalyseur TiO_2 varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes : anatase, rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisée en photocatalyse. La structure

Synthèse bibliographique

crystalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase. Des travaux comparant l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile ont montré que la vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants. L'anatase est considéré comme la forme la plus photoactive, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photocatalytique. Toutefois, un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%) qui est connu sous le nom de Degussa P25, donne une photoactivité plus importante que les formes pures utilisées. La combinaison entre ces deux formes cristallines est suggérée performante pour diminuer la recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) photogénérées et permettre ainsi une meilleure activité que l'anatase utilisé seul [111].

h. Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse. Il a été employé par la suite pour la première fois par Ollis [112] pour décrire des réactions liquide-solide.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes:

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche)
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Chapitre II

PARTIE

EXPERIMENTALE

Partie Expérimentale

II.1. Produits chimiques

Les caractéristiques des principaux réactifs organiques utilisés sont répertoriées dans le tableau II-1.

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés et leurs fournisseurs.

Produit	Formule	Fournisseur	Pureté
Acide 1,3,5-benzènetricarboxylique (H3BTC)	$C_9H_6O_6$	Sigma-Aldrich	98%
Acide téréphtalique	$C_8H_6O_4$	Sigma-Aldrich	98%
Nitrate hexahydraté de nickel (II)	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	79%
Acétate de nickel hydraté	$Ni(OAc)_2 \cdot H_2O$	Sigma-Aldrich	
Nitrate hexahydraté de cobalt (II)	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	98%
Ethanol	C_2H_5OH	Sigma-Aldrich	96%
Chloroforme	CH_2Cl_2	Sigma-Aldrich	99%
Acide méthanoïque	CH_2O_2	Sigma-Aldrich	99%
Acide sulfurique	H_2SO_4	Sigma-Aldrich	99%
Triéthylamine	$C_6H_{15}N$	Sigma-Aldrich	99%
Diméthylformamide (DMF)	C_3H_7NO	Sigma-Aldrich	99%
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	Fluka	95–97%
4-nitrophénol (4-NP)	$C_6H_5NO_3$	Fluka	99,5%
Rouge télon lumière	$C_{22}H_{16}N_3NaO_6S_2$		

II.2 Propriétés physico-chimiques des polluants

II.2.1 Propriétés physico-chimiques du rouge télon lumière (RTL)

Le rouge télon lumière est un colorant acide sous forme solide appartenant à la catégorie des colorants solubles dans l'eau et destiné à la teinture des textiles. Le rouge télon lumière a une formule moléculaire de $C_{22}H_{16}N_3NaO_6S_2$ de masse moléculaire 505,4 g/mol et de solubilité dans l'eau : 20,00 g/L à 20 °C, le nom chimique est le suivant : sel acide 2-naphthalene sulfonique,-6-amino 4-hydroxy -5-((2-phényl sulfonyl) phényl) azo de sodium (fig.II.1)

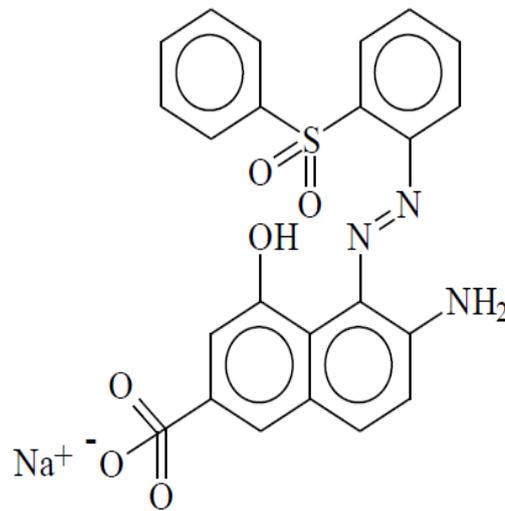


Figure II.1: Formule développée du rouge télon lumière.

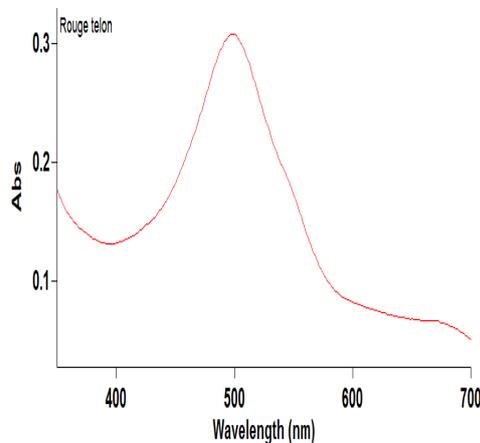


Figure II.2: Spectre d'absorption du RTL dans une solution aqueuse.

Partie Expérimentale

II.2.2 Propriétés physico-chimiques du 4-nitrophénol (4-NP)

Les propriétés physico-chimiques de 4-NP sont présentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques de 4-nitrophénol.

Nom	4-nitrophénol, p-nitrophénol
Formule brute	$C_6H_5NO_3$
État physique	Solide cristallin
Couleur	Jaune pâle
Masse molaire (g/mol)	139,11
Densité (à 20°C)	1,48
Solubilité dans l'eau à $T \approx 20\text{ °C}$ (mg.L ⁻¹)	11600
pKa	7,15
Température d'ébullition (Téb)	279°C
Température de fusion (Tf)	169°C
Coefficient d'extinction ($\epsilon_{253,7\text{ nm}}$)L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹	1514
Réactivité vis-à-vis de .OH (M ⁻¹ .s ⁻¹)	$3,8 \times 10^9$

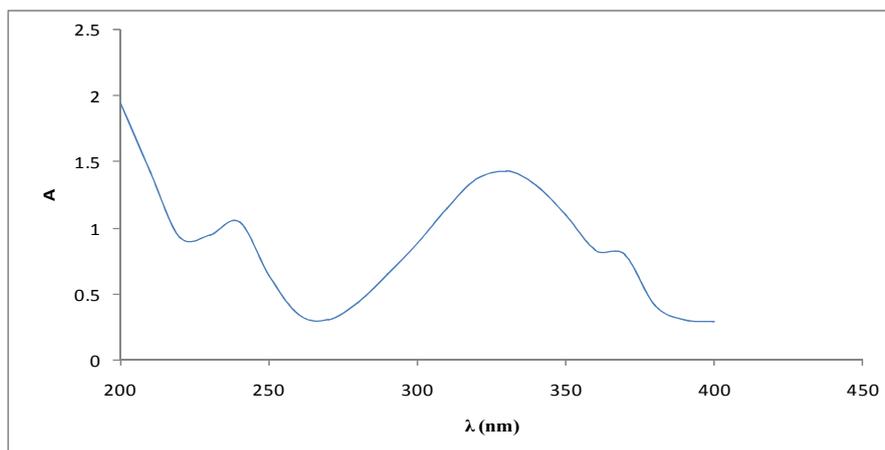


Figure II-3 : spectre d'absorption du 4-NP dans une solution aqueuse.

II.3. Les Dispositifs Expérimentaux

II.3.1 Autoclave

Un autoclave est un récipient à parois épaisses et à fermeture hermétique ($V_{\max} = 45\text{mL}$). Il se compose principalement d'un corps en acier inoxydable et d'une chemise en téflon

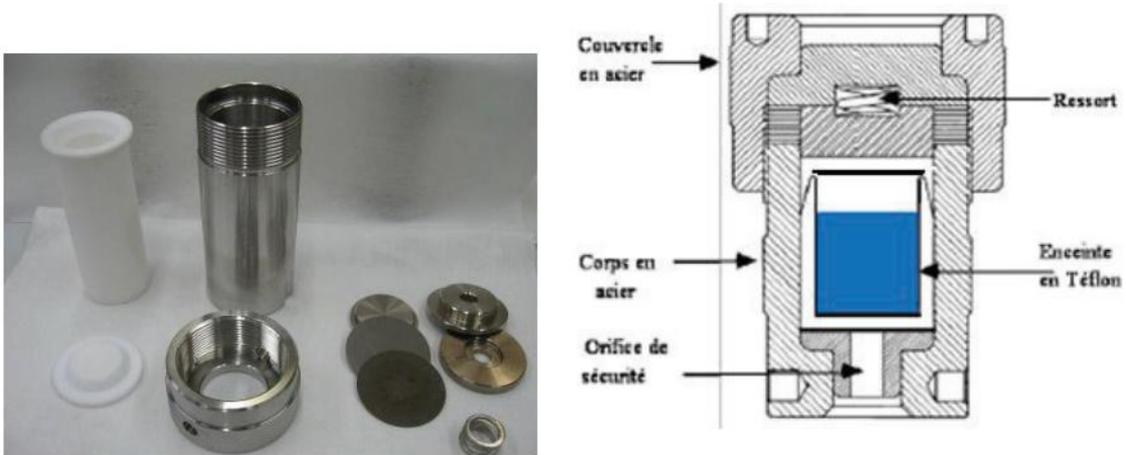


Figure II.4 : Matériels nécessaires pour la synthèse solvothermale (téflon et autoclave)

II.3.2. Montages utilisés

Pour les différents procédés d'oxydation avancée, la dégradation du 4-nitrophénol est effectuée dans le même réacteur, représenté dans la figure II.5 avec un volume maximal de 500 mL. C'est un dispositif en verre borosilicé, cylindrique à double parois pour la circulation de l'eau de refroidissement du système. Il est fabriqué par Somiver. Le volume de traitement est de 300 mL.

II.3.2.1. Lampe

Dans ce type de lampe, la décharge électrique entre les électrodes provoque l'excitation des atomes de mercure qui, en retombant dans leur état fondamental émettent des radiations. Les intensités relatives des différentes raies émises dépendent de la pression de mercure dans la lampe. La géométrie du tube contenant la vapeur de mercure peut être celle d'un cylindre droit mais aussi celle d'une spirale ou d'une boucle afin d'augmenter la longueur de l'arc et par conséquent, le flux photonique émis, tout en limitant l'encombrement.

Partie Expérimentale

Il existe trois types principaux d'arcs à vapeur de mercure : basse pression, moyenne pression et haute pression. Les lampes à vapeur de mercure moyenne pression et haute pression fonctionnent dans des conditions de température plus élevées que celles des lampes à basse pression. Par conséquent, les atomes de mercure sont excités à différents niveaux d'énergie et émettent de nombreuses raies de fortes intensités dans l'ultraviolet et le visible.

La lampe utilisée dans cette étude est une lampe UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray lamps group, type (25W, 18mA). La longueur d'onde principale d'émission est située à 254 nm. La lampe est contenue dans un tube en quartz Supracil plongé dans le liquide réactionnel. Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde. Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV émis. La solution est sous agitation continue pour assurer l'homogénéité du système réactionnel.

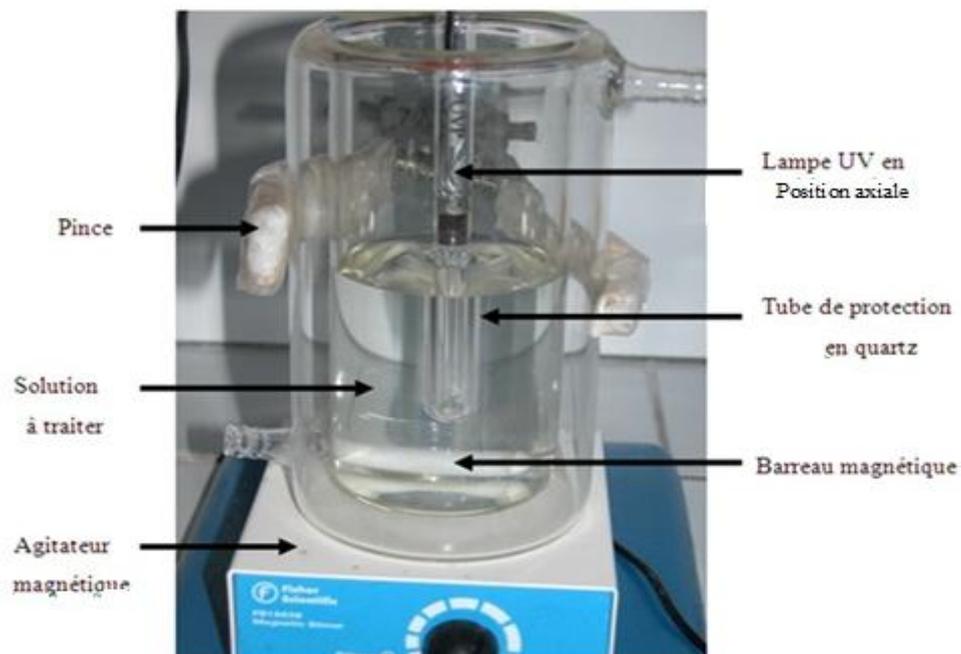


Figure II-5 : Montage utilisé.

II.4 Techniques de caractérisation

II.4.1. Spectrophotométrie UV-visible

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185-400 ; 400-800 ; 800-1100 nm). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm. L'absorption des rayonnements par les molécules dans cette gamme de longueur d'onde est due au passage du niveau fondamental à un niveau excité sous l'effet du rayonnement ; plus précisément au passage d'un électron d'un niveau électronique à un autre niveau électronique d'énergie supérieure. Le document de base fourni par les spectrophotomètres, appelé spectre, correspond au tracé des variations de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde des photons incidents.

L'énergie totale d'une molécule est la somme d'une énergie électronique notée E_{elec} , caractéristique des orbitales moléculaires construites à partir des orbitales atomiques des atomes qui constituent la molécule, d'une énergie de vibration notée E_{vib} et d'une énergie de rotation notée E_{rot} .

L'énergie de vibration correspond au déplacement des noyaux d'une molécule les uns par rapport aux autres (vibration autour de la distance d'équilibre). Elle est quantifiée ; sachant qu'une liaison dont la fréquence de vibration est ν ne peut absorber une radiation qu'à la condition que celle-ci ait cette fréquence, l'énergie de la liaison en question ne s'accroîtra que de $h \nu$, énergie d'un photon. La théorie quantique précise les conditions de transition (règles de sélection). L'expression simplifiée donnant les valeurs possibles de E_{vib} s'écrit :

$$E = h \nu \cdot (V + 1/2)$$

Avec $V = 0, 1, 2 \dots$ nombre quantique de vibration. V , en absorption, ne peut varier que d'une unité ce qui donne $\Delta E_{\text{vib}} = h \nu$. A température ordinaire, les molécules sont dans l'état fondamental $V = 0$ soit $E_{\text{vib}} = 1/2 h \nu$. C'est la vibration de point zéro. Les différents niveaux de vibration sont équidistants.

L'énergie de rotation est attribuée aux mouvements de rotation de la molécule autour de directions internucléaires privilégiées. Elle est également quantifiée et a pour expression simplifiée :

$$E = J(J+1) \cdot \frac{\hbar^2}{2I} \text{ (molécule diatomique)}$$

Où J est le nombre quantique de rotation qui peut prendre toutes les valeurs entières 0, 1, 2... et I le moment d'inertie de la molécule par rapport à l'axe considéré. La distance entre niveaux

Partie Expérimentale

voisins croit avec J. Le nombre quantique de vibration ne peut varier que d'une unité au cours d'une transition :

$$\Delta J = \pm 1$$

II.4.1.1 Les spectres dans l'UV / visible

Les spectres dans l'UV / visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde, son inverse. La transmittance, notée T, est donnée par :

$$T = I/I_0$$

Où I_0 est l'intensité incidente et I, l'intensité transmise. L'absorbance est définie par :

$$A = -\log T$$

Cette dernière grandeur est très utile en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert que nous verrons plus loin. Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée.

Lorsqu'on étudie un composé à l'état gazeux, sous faible pression et pour peu que ce composé ait une structure simple, on obtient un spectre de raie ayant une structure fine. Chacune des transitions permises au regard des règles de sélection donne lieu à un pic parfaitement défini.

II.4.1.2 Origine des absorptions

L'absorption dans le domaine UV / visible est due au passage d'un niveau électronique à un autre d'énergie supérieure avec changement des niveaux de vibration et de rotation ; au cours de ce processus, un électron passe d'une orbitale moléculaire à une autre d'énergie supérieure. Nous allons dans un premier temps ne considérer que les composés de la chimie organique. Seules les orbitales moléculaires construites à partir d'orbitales atomiques s et p sont à prendre en compte.

La figure II.6 présente les transitions observées en chimie organiques. Examinons les différentes transitions possibles.

Partie Expérimentale

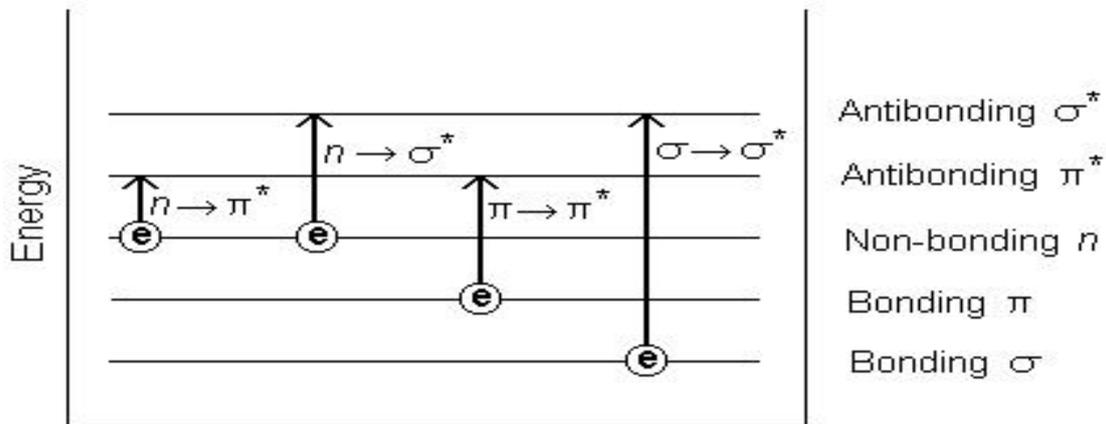


Figure II.6. Transitions électroniques rencontrées en chimie organique.

- Transitions s- s*

Les OM sont des orbitales très stables. La différence d'énergie entre les OM et s* est relativement élevée. La transition s- s* est située dans le lointain UV vers 130 nm (éthane 135 nm). Ainsi, les hydrocarbures saturés qui ne renferment que les OM de ce type tels l'hexane ou le cyclohexane sont pratiquement transparents dès le proche UV.

- Transitions n - s*

Les composés constitués d'un ou plusieurs atomes (O, N S, Cl) porteurs de doublets électroniques libres (lone pairs ; niveaux n) présentent ce type de transitions.

Les énergies mises en jeu sont généralement inférieures à celles des transitions s - s*. Elles correspondent à des longueurs d'onde comprises entre 150 et 250 nm.

- Transitions n - p*

Ce type de transitions peu intense est rencontré dans le cas de molécules comportant un atome porteur de doublets électroniques libres (présence de niveaux n) appartenant à un système insaturé (présence de niveaux p*). La plus connue est celle qui correspond à la bande carbonyle ; elle se situe entre 270 et 290 nm.

Le coefficient d'absorption est généralement compris entre 10 et 100 L mol⁻¹ cm⁻¹.

- Transitions p - p*

Les composés qui possèdent une double liaison éthylénique isolée conduisent à une forte bande d'absorption vers 170 nm avec un coefficient d'absorption allant de 1000 à plus de 10 000 L mol⁻¹ cm⁻¹.

Partie Expérimentale

II.4.1.3 Les groupements chromophores

Les groupements chromophores des composés organiques sont, à la ressemblance des fonctions, des groupements d'atomes responsables d'absorption caractéristiques lorsqu'ils sont isolés (séparés par au moins deux liaisons simples). Ils n'interagissent alors pas les uns sur les autres et on observe la superposition des effets de chaque groupe. Dans le cas où les groupes chromophores sont plus proches les uns des autres et interagissent (on parle alors de systèmes conjugués de chromophores), les bandes d'absorption sont déplacées vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome et les absorptions sont plus intenses (effet hyperchrome). A ces déplacements s'ajoutent ceux qui sont dus aux interactions avec le solvant liés à la polarité de ce dernier.

Tous ces effets font qu'il est très difficile de tirer des informations concernant la structure d'une molécule ou même des informations sur la présence de certains groupements. La spectrométrie UV / Visible est principalement un outil d'analyse quantitative de substances dont le spectre est connu.

Tableau II.3 : Chromophores de quelques groupements azotés.

Nom du chromophore	formule	λ_{\max} (nm)	ϵ_{\max} (L.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
amine	— NH ₂	195	3000
oxime	= NOH	190	5000
nitro	— NO ₂	210	3000
nitrite	— ONO	230	1500
nitrate	— ONO ₂	270	12
nitroso	— N = O	300	100

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde. Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0) traverse alors l'échantillon, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. D'après la loi de Beer Lambert, la densité optique DO est fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'absorption molaire ϵ et de la longueur du trajet optique.

Partie Expérimentale

$$A = -\log I/I_0 = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c$$

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie UV et visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Lambda 25, Perkin Elmer) dans notre laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE).

II.4.2 Spectroscopie infrarouge (FTIR)

II.4.2.1 définition

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes. L'infrarouge est une onde électromagnétique de fréquence inférieure à celle de la lumière rouge (et donc de longueur d'onde supérieure à celle du rouge qui va de 500 à 780 nm). La longueur d'onde de l'infrarouge est comprise entre 780 nm et 1 000 000 nm (ou encore entre 0,78 μm à 1 000 μm). L'infrarouge est subdivisé en :

IR proche (PIR : de 0,78 μm à 1,4 μm),

IR moyen (MIR : de 1,4 à 3 μm)

IR lointain (de 3 μm à 1 000 μm).

L'objectif de cette technique qualitative est d'obtenir des informations sur la matière à partir de ses interactions avec le rayonnement.

Cette classification n'est cependant pas universelle : les frontières varient d'un domaine de compétence à l'autre sans que l'on ne puisse donner raison à qui que ce soit. Le découpage peut être lié à la longueur d'onde (ou à la fréquence) des émetteurs, des récepteurs (détecteurs), ou encore aux bandes de transmission atmosphérique.

L'infrarouge est associé à la chaleur car, à température ambiante ordinaire, les objets émettent spontanément des radiations dans le domaine infrarouge ; la relation est modélisée par la loi du rayonnement du corps noir dite aussi loi de Planck. La longueur d'onde du maximum d'émission d'un corps noir porté à une température absolue T (en kelvin) est donnée par la relation $0,002898/T$ connue sous le nom de loi du déplacement de Wien. Cela signifie qu'à température ambiante ordinaire (T aux environs de 300 K), le maximum d'émission se situe aux alentours de 10 μm , la plage concernée étant 8-13 μm . Placé à la surface terrestre, un télescope observant dans cette gamme de longueur d'onde serait donc aveuglé par le fond thermique émis par les objets environnants, c'est pourquoi on envoie les télescopes infrarouges dans l'espace. Cette association entre l'infrarouge et la chaleur n'est cependant due

Partie Expérimentale

qu'à la gamme de température observée à la surface de la Terre. Il est parfaitement possible de générer un rayonnement infrarouge qui ne soit pas thermique, c'est-à-dire dont le spectre ne soit pas celui du corps noir ; par exemple, les diodes électroluminescentes utilisées dans les télécommandes « n'émettent pas de chaleur » [113].

II.4.2.2 Principe de la technique

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle concerne essentiellement les espèces moléculaires pour lesquelles les différences énergétiques entre les états de rotation et celles entre les états de vibration sont relativement faibles. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment.

C'est uniquement dans ces conditions que le champ électrique alternatif peut interagir avec la molécule et entraîner une modification de l'amplitude de l'un de ces mouvements.

II.4.2.3 Spectre infrarouge

Le spectre d'adsorption se présente sous forme d'un graphique portant la transmission T en fonction de la longueur d'onde λ exprimée en μm ou du nombre d'onde $1/\lambda$ noté γ et exprimé en cm^{-1} . La transmission est fréquemment exprimée en pourcentage, elle est donnée par le rapport : $T=I/I_0$. Elle est liée à l'absorbance A (densité optique) par la relation suivante :

$$A = \log (1/T) = \varepsilon.l.c$$

I_0 : intensité de la radiation incidente.

I : intensité de la radiation après absorption.

ε : coefficient d'absorbance (coefficient d'extinction molaire).

l : longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant, exprimé en cm .

c : concentration de la substance analysée en mol.dm^{-1} .

La préparation de l'échantillon consiste à moudre finement une quantité de l'échantillon avec un du bromure de potassium afin de supprimer les effets de diffusion des gros cristaux. Ce mélange poudreux est ensuite comprimé dans une presse afin de fournir une pastille translucide au travers de laquelle un faisceau de spectromètre peut passer [114].

L'analyse par spectroscopie IR des matériaux étudiés est réalisée dans notre laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) par un spectromètre Infrarouge à

Partie Expérimentale

transformée de fourrier (FTIR spectromètre- spectrum Two Atomic absorption). Les spectres IR ont été enregistrés entre 4000– 450cm⁻¹.

II.4.3 Analyse thermogravimétrique : ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre la variation de masse au cours d'un cycle thermique, liée aux différents processus subis : réactions chimiques, désorption de constituants volatils (ex : départ d'eau), etc. L'analyse ATG est complémentaire de l'analyse ATD (Analyse Thermique Différentielle), et contribue aussi à l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués. La thermobalance est reliée à un ordinateur assurant l'acquisition des données. Les essais d'analyses thermiques ont été effectués par un équipement SDT Q600 V20.9 Build20. Les essais ont été effectués dans une atmosphère contrôlée afin d'éviter d'éventuelle contamination des échantillons.

La vitesse de chauffage adopté est de 10°C/min dont le balayage se fait à partir de la température ambiante jusqu'à 600°C au laboratoire d'application des électrolytes et polyelectrolytes organiques, université de Tlemcen.

II.4.4 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique, jusqu'à récemment, qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique et ordonné des atomes dans des plans réticulaires (hkl) tridimensionnels. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés. Au début de son introduction (années 1910), la diffraction des rayons X était utilisée surtout pour déterminer les structures des cristaux.[115]

Cette technique non destructive pour l'échantillon analysé est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné. La méthode la plus répandue emploie un faisceau monochromatique. Les directions de diffraction, associée à la loi de Bragg, permettent de remonter aux paramètres de maille et le traitement des intensités donnent la position des atomes dans l'unité asymétrique.

La diffraction des rayons X consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans d'indices de Miller (hkl) parallèles au support) en fonction de

Partie Expérimentale

l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode $\theta / 2\theta$ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support.

Un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg :

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

d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å.

θ : angle de Bragg (angle entre le faisceau incident et le réseau de plan).

λ : longueur d'onde du faisceau incident en Å.

n : l'ordre de la diffraction

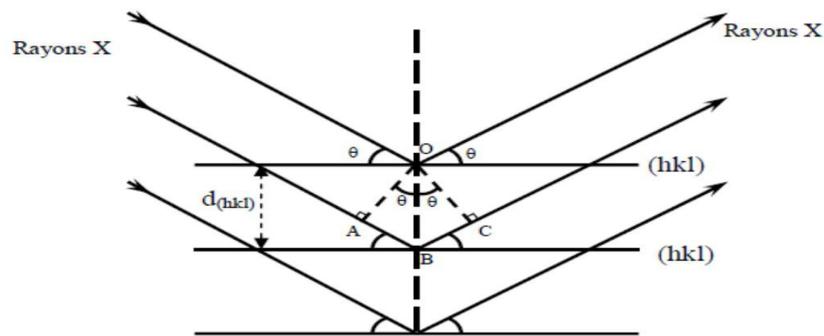


Figure II.7 : Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plan (hkl), θ angle de Bragg.

II.4.4.1 Interaction des rayons X avec la matière

Les différents processus d'interaction des photons X avec la matière sont résumés sur le schéma (figure II.8) suivant :

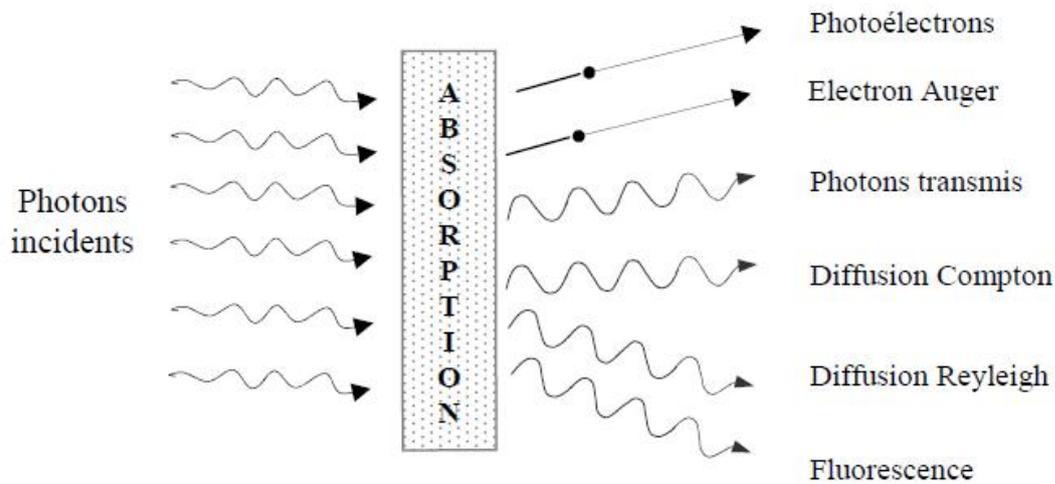


Figure II.8 : Différents processus d'interaction photons - matière

Dans le cas de la diffraction des rayons X sur poudres, il est possible de retrouver les paramètres de maille mais difficilement la position des atomes car les intensités obtenues sont complexes, du fait de la superposition de plusieurs pics de Bragg. Pour la diffraction sur monocristaux, la position exacte des atomes est accessible, ce qui en fait la seule méthode non ambiguë pour obtenir une structure tridimensionnelle. Il s'agit donc d'une technique de caractérisation centrale dans le cadre de l'étude des MOFs.

II.4.4.2 Diffraction sur poudres

La technique de diffraction des rayons X sur poudre a été principalement utilisée, dans ce travail, afin d'identifier les phases obtenues et d'évaluer leur cristallinité, en comparant les diffractogrammes expérimentaux des échantillons avec les diffractogrammes calculés à partir des structures obtenues sur monocristal. Les données DRX sur poudre ont été collectées sur un diffractomètre BRUKER AXS D8 Advance avec une anticathode au cuivre (raie $K\alpha$: $\lambda = 1,5418\text{\AA}$) à une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA au Laboratoire de Chimie des Matériaux (LCM) de l'Université d'Oran.1

II.4.4.3. Diffraction sur monocristaux

La structure et la cristallinité des MOF ainsi synthétisés ont été caractérisées par diffraction monocristalline. Les données DRX ont été collectées avec un diffractomètre Xcalibur (Radiation graphite monochromatique Mo- $K\alpha$: $\lambda = 0,71073\text{\AA}$). Les collectes ont été

Partie Expérimentale

effectuées à température ambiante. Au Spectropole, faculté des sciences Saint Jerome, Marseille. France.

La structure a été résolue par des méthodes directes à l'aide du programme SHELXT [116], puis affinée par des méthodes de moindres carrés à matrice complète basées sur F^2 [116] à l'aide du programme WINGX [117]. Tous les atomes non hydrogène ont été raffinés avec des paramètres de déplacement atomique anisotrope. Les atomes H ont finalement été inclus dans leurs positions calculées.

II.4.5 La chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

II.4.5.1 Principe de la HPLC

Les composés à séparer (solutés) sont mis en solution d'abord, puis elle sera introduite dans la phase mobile liquide (éluant). Grâce à la répartition sélective des solutés entre la phase mobile et la phase stationnaire, chaque soluté est donc soumis à une force de rétention exercée par la phase stationnaire, et une force de mobilité due à la phase mobile. Suivant la nature des molécules, elles interagissent plus ou moins avec la phase stationnaire dans un tube appelé colonne chromatographique.

La phase mobile, poussée par une pompe sous forte pression, parcourt le système chromatographique. Le mélange à analyser est injecté puis transporté à travers le système chromatographique. Les composés en solution se répartissent alors suivant leur affinité entre la phase mobile et la phase stationnaire. En sortie de colonne, grâce à un détecteur approprié, les différents solutés sont représentés par des pics. L'ensemble des pics enregistrés est appelé chromatogramme [118].

Le mécanisme de la séparation chromatographique s'explique par les différences de répartition des molécules des composés d'un mélange entre deux phases non-miscibles : l'une mobile et l'autre stationnaire. Ce principe est traduit par le schéma suivant :

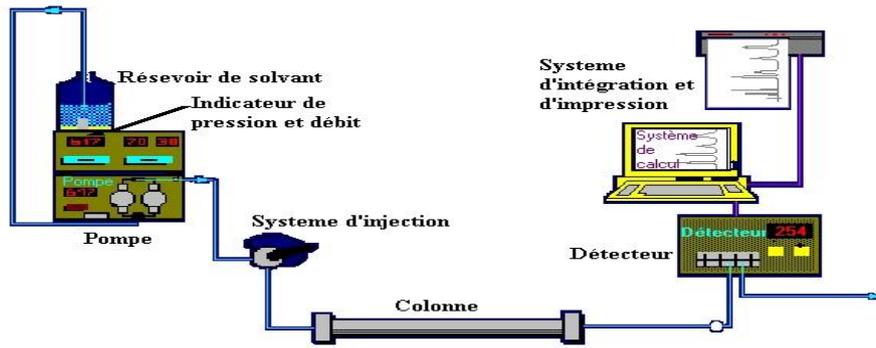


Figure II.9 : Principe de fonctionnement d'une chaîne HPLC

II.4.5.2 Appareillage

Les différentes composantes d'une chaîne HPLC sont présentées sur le schéma suivant (figure II.10). Tous les organes du système sont liés à un micro-ordinateur qui pilote tous les processus. L'appareillage se compose d'un réservoir contenant la phase mobile, d'un système de pompage, d'un injecteur, d'une colonne chromatographique (éventuellement thermostatée), d'un détecteur et d'un système d'acquisition des données (avec un logiciel pour traiter les signaux).

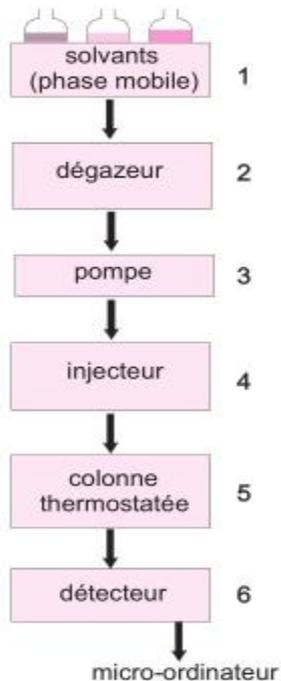


Figure II.10 : Les organes d'une chaîne HPLC.

Partie Expérimentale

II.4.5.3 Les modes d'HPLC

Plusieurs modes d'HPLC ont été développées afin de couvrir un large domaine d'application :

- *chromatographie d'exclusion* : séparation en fonction de la taille, applicable aux grosses molécules (10 000 g/mol)
- *chromatographie d'adsorption* : utilisée principalement pour la séparation des espèces apolaires. Les analytes sont en compétition avec la phase mobile et s'adsorbent sur un solide.
- *chromatographie par échange d'ions* : séparation des composés ioniques par une phase stationnaire constituée d'une résine échangeuse d'ions.
- *chromatographie de partage* : séparation des espèces non ioniques et polaires [119] par une phase stationnaire qui peut être liquide (solvant immobilisé par adsorption physique sur la surface d'un support) ou solide (billes de silice greffées).

Deux modes d'utilisation en HPLC liquide-phase greffée peuvent être distingués selon la nature chimique de la silice :

- l'HPLC en phase directe si la silice est greffée avec des groupements fonctionnels polaires (CN, NH₂...). Les molécules les plus polaires ont une grande affinité avec la phase stationnaire et une faible interaction avec l'éluant.
- l'HPLC en phase inverse si la silice est constituée de longues chaînes alkyles de type C8 ou C18. Dans ce cas, les composés les moins polaires seront les plus retenus de par leurs interactions avec la phase de la colonne. [120]

Les analyses par HPLC ont été effectuées dans notre laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) sur un chromatographe (Perkin Elmer, Flexar) en phase inverse avec un détecteur UV-Vis et une colonne C18, en utilisant comme éluant un mélange binaire : eau/méthanol (50/50). Les débits étaient de 0,5 mL/min, est de 210nm et le volume injecté était de 20 µL.

II.4.6 Mesure de pH

La valeur du pH des solutions a été déterminée à l'aide d'un pH-mètre (HANNA, pH 301) muni d'une électrode de verre combinée (HANNA Hi 1131B). Pour ajuster le pH de la

Partie Expérimentale

solution de 4-nitrophénol, on utilise soit : Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (1N) ou Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (1N).

II.4.7 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est une détermination de la matière organique dans l'eau laquelle est basée sur son oxydabilité par le bichromate. La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents en milieu aqueux. Les substances organiques sont traitées chimiquement dans des conditions d'oxydation très sévères, de façon à estimer aussi celles qui sont difficilement dégradables biologiquement, comme les composés organiques chlorés. Pour les mesures de DCO, on n'utilise pas l'oxygène moléculaire O_2 comme oxydant, car ses capacités d'oxydation sont faibles et la détermination de la consommation en O_2 est relativement difficile [121].

La "demande chimique en oxygène" est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder, à partir d'un puissant oxydant chimique et dans des conditions définies, les matières réductrices contenues dans l'eau. Le principe de la mesure de la DCO (NF T 90-101) repose sur l'oxydation de la matière organique par un excès de bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en milieu fortement acide (H_2SO_4). Elle permet d'évaluer la charge polluante d'effluents liquides peu concentrés.

La demande chimique en oxygène (DCO) a été mesurée à l'aide du photomètre Loviband MD200 COD VARIO et du bloc chauffant COD WTW CR 2200 V1.04 dans notre laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE).

II.4.8 Homogénéisation de la solution hétérogène (photocatalyseur/4-NP)

Sachant que les solutions à analyser par un spectrophotomètre doivent être homogènes, et que le mélange photocatalyseur/4-NP est hétérogène donc la centrifugation de chaque prise d'essai de la solution hétérogène étudiée est nécessaire avant de faire les analyses UV/Vis. Dans notre travail la centrifugation est effectuée à l'aide d'une centrifugeuse (Sigma 1 -6P).

II.4.9 Suivi des Nitrates et des nitrites

Les nitrates et les nitrites sont suivis le long du traitement par spectrométrie d'absorption à 201 et 210 nm, respectivement.

II.5 Modes opératoires

II.5.1 Synthèse de MOF-Ni et MOF-Co par voie solvothermale

Les composés ont été synthétisés par la méthode décrite par Britt et al. [122]. Un mélange solide de Ni (NO₃)₂.6 H₂O (ou Co (NO₃)₂.6 H₂O (1,81 mmol)) et d'acide 1,3,5-benzènetricarboxylique (1,12 mmol) a été dissous dans un mélange de DMF (5 mL), d'éthanol (5 mL) et d'eau (3 mL). La solution a été agitée pendant 15 min et placée dans un autoclave en acier inoxydable qui a été chauffé à 100 ° C dans une étuve pendant 24 h, puis refroidie à la température ambiante. Le produit a été filtré, lavé plusieurs fois avec de l'eau et de l'éthanol, puis séché pour donner 0,36 g du composé donc un rendement de 53%.

II.5.2 Synthèse de MOF-M à température ambiante (M=Ni, Co, Cu)

500 mg de l'acide benzènetricarboxylique ont été dissous dans 12 mL de mélange de DMF / EtOH / H₂O avec un rapport volumique 1: 1: 1. 860 mg de Ni(OAc)₂ .H₂O a été dissous dans 12 mL du même solvant et les mélanges ont été combinés sous agitation. Après 15 min, 0.5 mL de la triéthylamine a été ajoutée au mélange réactionnel, qui a été agité pendant 23 h. Le produit a été récupéré par filtration et lavé avec deux fois de DMF puis immergé dans 50 mL de CH₂Cl₂ pendant une nuit. Le produit final est séché à l'air libre.[123]

II.5.3 Synthèse de MOF-M par voie solvothermale (M= Cd, Pb)

Un mélange solide de Cd(NO₃)₂.4H₂O ou Pb(NO₃)₂ (1,5 mmol) et d'acide téréphtalique (0,6 mmol) a été dissous dans 15 mL de DMF contenant 277 µL de HCO₂H. La solution a été agitée pendant 15 min et placée dans un autoclave en acier inoxydable qui a été chauffé à 110 ° C dans une étuve pendant 18 h, puis refroidie à la température ambiante. Le produit a été filtré, lavé plusieurs fois avec du DMF pour former le MOF-Cd (Cd-2) et MOF-Pb (Pb-2) respectivement.[124]

II.5.4 Synthèse de MOF-M à température ambiante (M= Cd, Pb, Al)

680 mg de l'acide téréphtalique a été dissous dans 12 mL de mélange de DMF. 1560 mg de Cd(NO₃)₂.4H₂O, Pb(OAC) ou Al(NO₃)₂.9H₂O a été dissous dans 12 mL du H₂O. La solution de sel a été ajoutée à la solution de ligand organique sous agitation continue pour

former un précipité en 15 min, le mélange réactionnel est resté sous agitation à température ambiante pendant 24 h. Le produit a été récupéré par filtration et lavé plusieurs fois avec du DMF puis séché pendant une nuit. Les précipités ont été notés MOF-Cd (Cd-1), MOF-Pb (Pb-1), et MOF-Al (Al-1), respectivement. [125]

II.5.5 Détermination du Point Zéro Charge (PZC) de MOF-Ni

Le Point Zéro de Charge (pH_{PZC}) est déterminé en utilisant les techniques d'équilibre ; 0,2 g de MOF-Ni est ajouté à 50 mL d'une solution de NaNO_3 (0,1M) de pH différents (de 3 à 11), ajustée par l'acide nitrique (HNO_3) ou NaOH. On les laisse sous agitation continue à une vitesse de 350 tours/ min, pendant 24h pour que l'équilibre thermodynamique soit établi. Après filtration, les pH des solutions finales sont mesurés (pH_f). [126,127]

II.5.6 Application de MOF-Ni comme photocatalyseur pour la dégradation de 4-NP

L'activité photocatalytique du catalyseur MOF-Ni a été évaluée par photodégradation du 4-NP, en solution aqueuse sous irradiation UV (25 W, 18 mA).

Toutes les expériences photocatalytiques ont été effectuées dans un photoréacteur de 500 ml avec une agitation constante à la température ambiante. Pour la dégradation de 4-NP, une quantité de catalyseur pesé (MOF-Ni) a été mis en suspension dans 300 ml de solution aqueuse de 4-NP. Avant l'irradiation avec la lampe UV, la suspension a été suffisamment agitée dans l'obscurité pendant 15 min pour disperser le catalyseur. À des moments réguliers d'irradiation UV, 3 ml de solution de 4-NP ont été prélevés et centrifugés pour éliminer les catalyseurs. La photodégradation du 4-NP a été contrôlée en mesurant l'absorption maximum du pic à 317 nm en utilisant un spectromètre Lambda 25 UV-Vis.

II.5.7 Application de MOF-Ni comme adsorbant d'un colorant textile

Dans un bécher, on met une quantité d'adsorbant dans les solutions du colorant préparé. Le mélange ainsi obtenu a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 3h et à une température ambiante.

Après la centrifugation les échantillons ont été dosés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde (λ_{max}) déjà déterminée précédemment. Le spectrophotomètre UV-visible nous donne l'absorbance de chaque échantillon, ce qui nous a permis de déduire sa concentration et ainsi de déterminer la quantité du colorant fixée par gramme d'adsorbant par la relation suivante

Partie Expérimentale

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m}$$

q_e : la quantité fixée de colorant par gramme de sorbant (mg/g) à l'équilibre.

c_0 : la concentration initiale en colorant (mg/L).

c_e : la concentration de colorant après l'adsorption (mg/L).

V : volume de la solution utilisée (L).

m: la masse de sorbant utilisé (g).

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSION

Résultats et Discussion

III. Résultats et discussion

Nous avons synthétisé une série des MOFs à base des différents métaux et avec différents modes de synthèse. Ces MOFs synthétisés ont été caractérisés essentiellement par deux techniques d'analyse à savoir IR et DRX.

Les conditions opératoires des différentes synthèses sont regroupées dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : Conditions opératoires des MOFs synthétisés.

MOF synthétisés	Mode de synthèse	Sel	ligand	solvant	Temps de react.	caractérisation
MOF-Ni (Ni-1)	à température ambiante	Ni (OAc) ₂ . H ₂ O	Acide benzenetricarboxylique (H ₃ BTC)	DMF/EtOH/H ₂ O	23h	IR, DRX
MOF-Ni (Ni-2)	solvothermale	Ni (NO ₃) ₂ .6 H ₂ O	Acide benzenetricarboxylique (H ₃ BTC)	DMF/EtOH/H ₂ O	24h	IR, DRX, ATG
MOF-Cu (Cu-1)	à température ambiante	Cu(OAc) ₂ .H ₂ O	Acide benzenetricarboxylique (H ₃ BTC)	DMF/EtOH/H ₂ O	23h	IR, DRX
MOF-Cu (Cu-2)	solvothermale	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Acide benzenetricarboxylique (H ₃ BTC)	DMF/EtOH/H ₂ O	24h	IR, DRX
MOF-Co (Co-1)	à température ambiante	Co(OAc) ₂ .4H ₂ O	Acide benzenetricarboxylique (H ₃ BTC)	DMF/EtOH/H ₂ O	23h	IR, DRX
MOF-Co (Co-2)	solvothermale	Co (NO ₃) ₂ .6 H ₂ O	Acide benzenetricarboxylique (H ₃ BTC)	DMF/EtOH/H ₂ O	24h	IR, DRX
MOF-Cd (Cd-1)	à température ambiante	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	acide téréphtalique (H ₂ BDC)	DMF /H ₂ O	24h	IR, DRX
MOF-Cd (Cd-2)	solvothermale	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	acide téréphtalique (H ₂ BDC)	DMF /HCO ₂ H	18h	IR, DRX
MOF-Pb (Pb-1)	à température ambiante	Pb(OAc)	acide téréphtalique (H ₂ BDC)	DMF /H ₂ O	24h	IR, DRX
MOF-Pb (Pb-2)	solvothermale	Pb(NO ₃) ₂	acide téréphtalique (H ₂ BDC)	DMF / HCO ₂ H	18h	IR, DRX
MOF-Al (Al-1)	à température ambiante	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	acide téréphtalique (H ₂ BDC)	DMF /H ₂ O	24h	IR, DRX

Parmi les MOFs synthétisé, deux MOFs ont été obtenus sous forme de monocristaux : MOF-Ni et MOF-Co. Ils ont été également obtenus sous formes de poudre à l'état pur avec des rendements satisfaisants. Par conséquent nous nous focaliseront principalement sur ces deux MOFs dans la suite du manuscrit.

III.1 Caractérisation des MOFs synthétisés

III.1.1 Diffraction des rayons X

Après chaque expérience, le produit est récupéré, filtré et analysé par DRXP afin de confirmer la formation du composé souhaité et sa pureté.

III.1.1.1 Diffraction des rayons X sur monocristaux

a. Le MOF-Ni

* Données cristallographiques

Le tableau III.2 montre la partie de données cristallographiques et affinement de la structure du MOF-Ni.

Tableaux III.2 : Les données cristallographiques du MOF-Ni.

Formule chimique	$C_{18}H_{30}O_{24}Ni_3$
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, I2(C2)
Température (K)	293 K
a, b, c (Å)	6.5279 (1), 12.8600(2), 16.1068 (2)
α, β, γ (°)	90°, 90.522 (1), 90°
V (Å ³)	1352.09 (3) Å ³
Z	4
μ (mm ⁻¹)	0.76
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [$I > 2\sigma(I)$]	4219, 2451, 2449
Rint	0.018
R[F ₂ > 2σ(F ₂)], wR(F ₂), S	0.046, 0.116, 1.25
ρ_{max}, ρ_{min} (e ^o Å ⁻³)	0.70, -1.78

* Description structurale

Une analyse structurale a été réalisée sur le MOF-Ni synthétisés et l'analyse des informations cristallographiques a révélé que le composé cristallise dans le système monoclinique avec une transformation de groupe spatial de I2 à C2.

Résultats et Discussion

Chaque ion métallique est coordonné différemment aux unités carboxylates : Ni1 est coordonné à deux ions carboxylates en positions axiales dans une géométrie octaédrique presque parfaite; Ni2 coordonne la deuxième unité carboxylate dans un mode bidenté (positions équatoriales) dans une géométrie octaédrique déformée. Les deux coordinations Ni1 et Ni2 sont complétées par quatre molécules d'eau. Toutes les molécules d'eau sont impliquées dans des liaisons hydrogène soit à travers un carboxylate soit l'oxygène de l'eau établissant un réseau en 3D.

L'analyse de la structure montre une structure composée de chaînes de zigzag 1D construites à partir de deux unités de métal différentes et de ligands BTC (voir Fig. III.1).

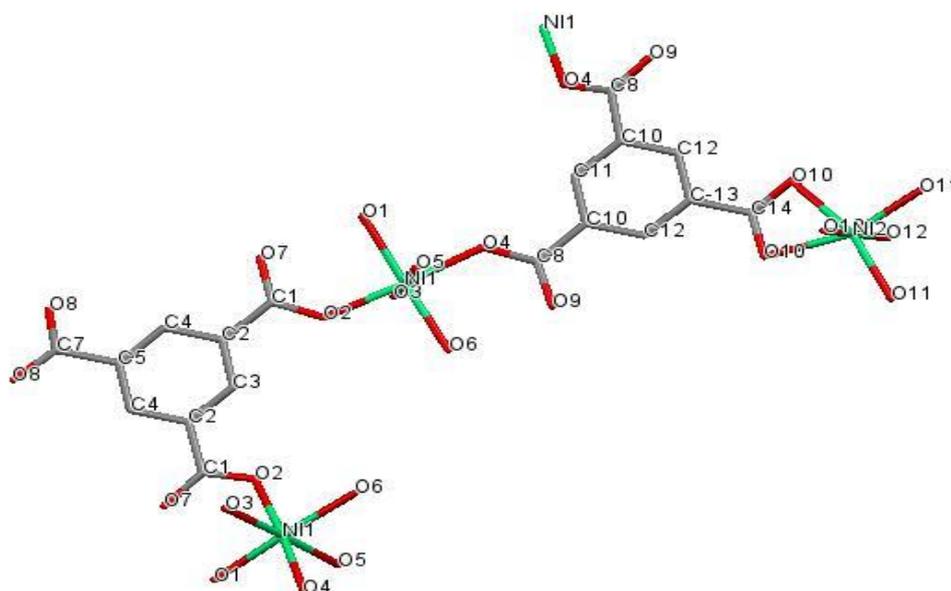


Figure III.1 : Vue de la structure moléculaire de $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Le tableau III.3 montre les longueurs et angles de liaison sélectionnés. Les valeurs de longueur et d'angle de la liaison ne montrent aucun écart significatif par rapport à celles observées pour d'autres composés similaires [128].

Résultats et Discussion

Tableau III. 3 : Longueurs de liaisons sélectionnées (Å) et angles de liaison (°) pour le MOF-Ni.

O1—Ni1	2.062 (3)	O2—Ni1	2.025 (3)
O3—Ni1	2.096 (3)	O4—Ni1	2.023 (3)
O5—Ni1	2.091 (3)	O6—Ni1	2.077 (3)
O10—Ni2	2.101 (3)	O11—Ni2	1.984 (4)
O12—Ni2	2.088 (3)	C14—Ni2	2.441 (5)
O4—Ni1—O2	175.05 (12)	O1—Ni1—O6	176.13 (13)
O4—Ni1—O1	86.32 (11)	O4—Ni1—O6	93.71 (12)
O2—Ni1—O1	91.16 (11)	O2—Ni1—O6	89.09 (11)
O11—Ni2—O10	100.0 (2)	O11—Ni2—C14	130.51 (18)
O12—Ni2—O10	87.85 (13)	O12—Ni2—C14	91.87 (9)
O4—Ni1—O2	175.05 (12)	O1—Ni1—O6	176.13 (13)

A partir de ces résultats et à l'aide du logiciel Mercury (site de l'union internationale de cristallographie), nous avons obtenus le diffractogramme théorique (ou sur monocristal) du MOF-Ni (Fig. III.2).

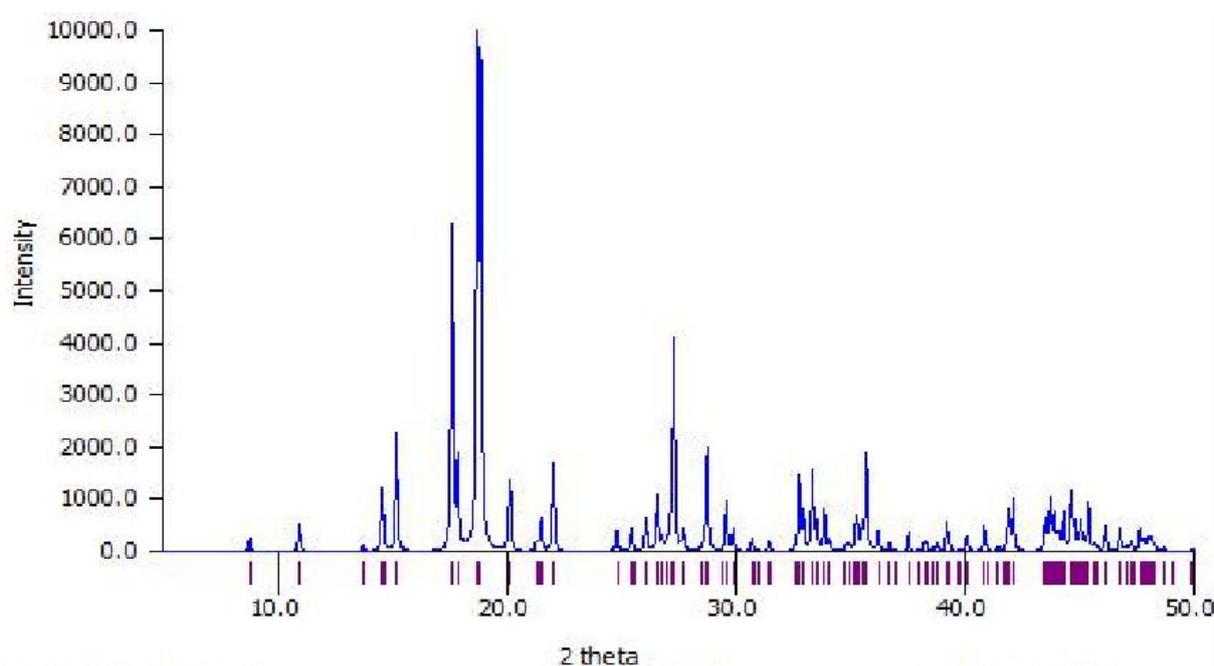


Figure III-2 : Diffractogramme théorique obtenu à partir des données cristallographiques du MOF-Ni.

Résultats et Discussion

b. Le MOF-Co

*Données cristallographie

Le tableau III.4 montre la partie de données cristallographiques et affinement de la structure du MOF-Co.

Tableaux III.4 : les données cristallographiques du MOF-Co.

Formule chimique	C ₁₈ H ₃₀ Co ₃ O ₂₄
Système cristallin, groupe d'espace	Monoclinique, C2
Température (K)	150 K
a, b, c (Å)	17.4201(9), 12.9751(7), 6.5050(3)
α, β, γ (°)	90°, 111.826(2), 90°
V (Å ³)	1364.91(12) Å ³
Z	2
Densité calculée (g.cm ⁻³)	1.964
μ (mm ⁻¹)	1.910
Nombre de réflexions mesurées, indépendantes et observées [I > 2 σ (I)]	4219, 2451, 2449
Rint	0.0610
ρ_{\max}, ρ_{\min} (e ⁻ Å ⁻³)	0.461, -0.516
schéma de pondération, w ⁻¹	$[\sigma(\text{Fo}^2) + aP^2 + bP]$ $P = [2\text{Fc}^2 + \text{MAX}(\text{Fo}^2, 0)] / 3$

*Description structurale

Le composé cristallisé dans le système monoclinique et les statistiques ont identifié le groupe spatial comme C2. Chaque unité asymétrique se compose de deux centres de cobalt (II), dont l'un (Co1) est sur le site 2b (0,5, 0,8448, 0,5), un BTC complet et six molécules d'eau comme ligands sur les centres de cobalt, ce qui produit la stoechiométrie de Co₃(BTC)₂.12H₂O.

L'analyse de la structure montre une structure composée de chaînes de zigzag 1D construites à partir de deux unités de métal différentes et de ligands BTC (voir Fig. III.3).

Résultats et Discussion

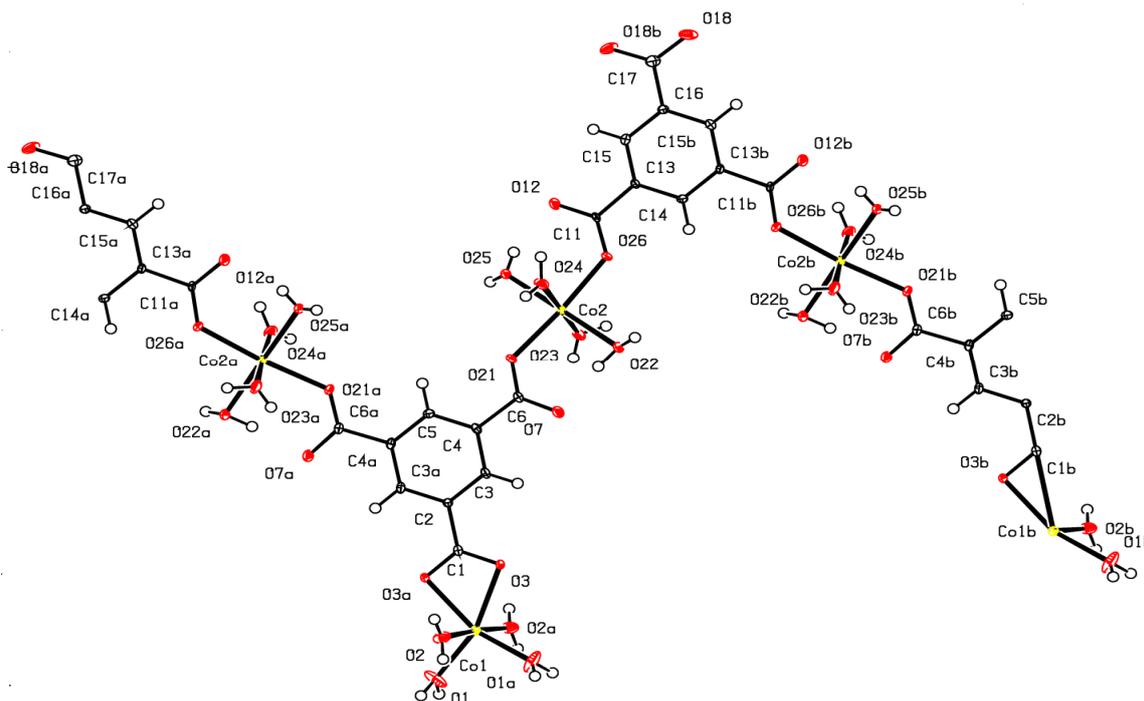


Figure III.3: Vue de la structure moléculaire de $\text{Co}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Le tableau III.5 montre les longueurs et angles de liaison sélectionnés. Les valeurs de longueur et d'angle de la liaison ne montrent aucun écart significatif par rapport à celles observées pour d'autres composés similaires [128].

Tableau III. 5 : Longueur de liaison sélectionnée (Å) et angles de liaison (°) pour le MOF-Co.

Co1 - O1	2.011(3)	O1 - Co1 - O3	156.73(14)
Co1 - O2	2.124(3)	O2 - Co1 - O3	96.95(11)
Co1 - O3	2.154(3)	O1 - Co1 - C1	128.28(12)
Co1 - C1	2.501(5)	O2 - Co1 - C1	91.82(9)
Co2 - O21	2.059(3)	O3 - Co1 - C1	30.56(7)
Co2 - O26	2.062(3)	O21 - Co2 - O26	174.64(12)
Co2 - O25	2.088(3)	O21 - Co2 - O25	87.16(11)
Co2 - O22	2.109(3)	O26 - Co2 - O25	89.72(10)
Co2 - O24	2.123(3)	O21 - Co2 - O22	92.80(11)
Co2 - O23	2.135(3)	O26 - Co2 - O22	90.59(10)
O1 - Co1 - O1	103.4(2)	O25 - Co2 - O22	176.41(13)
O1 - Co1 - O2	85.28(13)	O21 - Co2 - O24	89.93(11)
O26 - Co2 - O24	85.72(11)	O25 - Co2 - O24	90.25(11)

Résultats et Discussion

O22- Co2- O24	93.34(11)	O21- Co2- O23	89.83(11)
O26- Co2- O23	94.37(11)	O25- Co2- O23	87.15(12)
O22- Co2- O23	89.25(12)	O24- Co2- O23	177.40(12)

A partir de ces résultats et à l'aide du logiciel Mercury (site de l'union internationale de cristallographie), nous avons obtenus le diffractogramme théorique (ou sur monocristal) du MOF-Co (figure III.4).

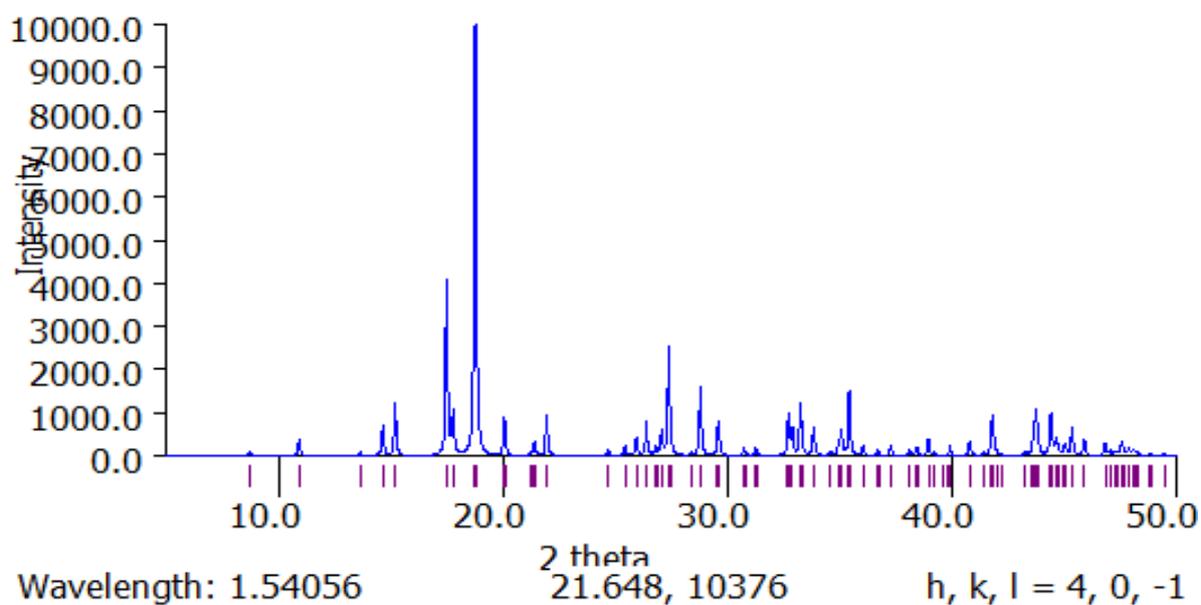


Figure III-4 : Diffractogramme théorique obtenu à partir des données cristallographiques du MOF-Co.

III.1.1.2 Diffraction des rayons X sur poudres

a. Le MOF-Ni

Pour la caractérisation de notre composé MOF-Ni, synthétisé à température ambiante et obtenu sous forme de poudre, nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X sur poudre, ce qui nous a permis d'obtenir le diffractogramme ci-dessous.

Résultats et Discussion

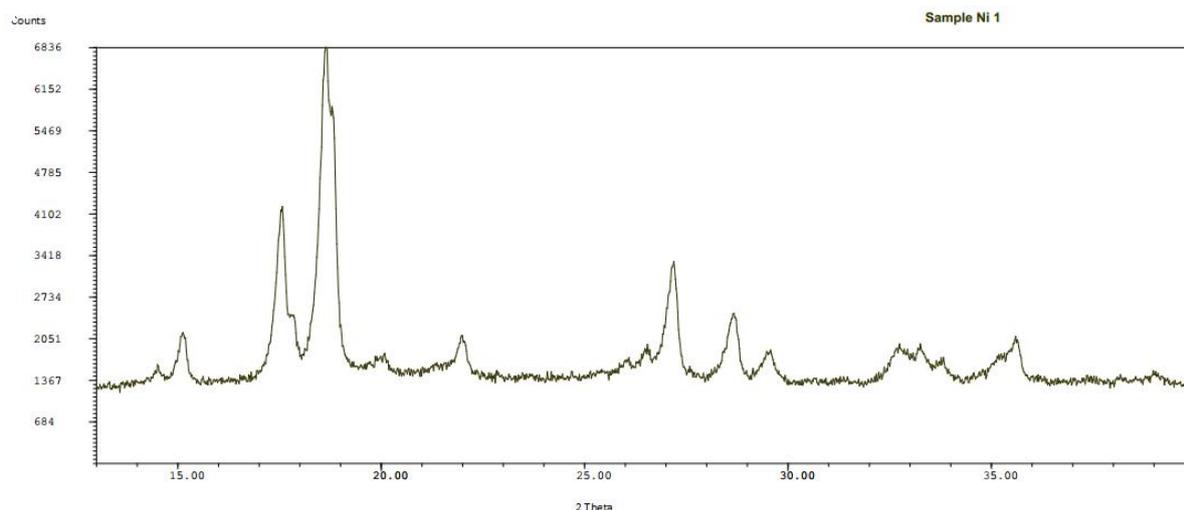


Figure III.5 : Diffractogramme expérimental du MOF-Ni

La comparaison entre les deux diffractogrammes, celui obtenu à partir de la résolution structurale sur monocristal, qui représente un résultat théorique et celui obtenu à partir de complexe que nous avons synthétisé sous forme de poudre sont similaires ; et le tableau ci-dessous représente une comparaison des 3 principaux pics.

Tableau III-6 : Comparaison entre les deux diffractogrammes.

Les pics	L'angle 2θ (°) du diffractogramme théorique	L'angle 2θ (°) du diffractogramme de poudre
(1)	17,666	17,613
(2)	18,750	18,693
(3)	27,166	27,214

Au vu des résultats que nous avons obtenus, on remarque que les angles de diffraction 2θ des principaux pics de diffraction sont semblables, ce qui nous indique que notre composé obtenu sous forme de poudre est pur et qu'il s'agit bien de $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

De même, le spectre DRX de MOF-Ni de la littérature est représenté sur la figure III.6 :

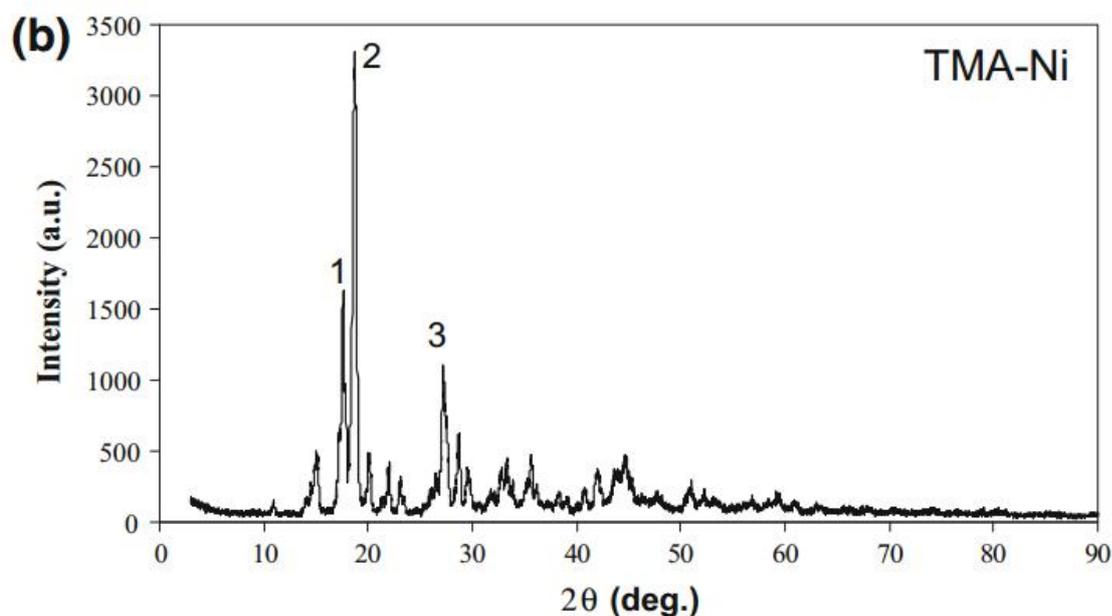


Figure III.6 : Spectre DRX de MOF-Ni de la littérature [129].

Le spectre DRX du produit synthétisé est identique à celui de la littérature (les pics intenses : 1,2 et 3). Nous pouvons conclure que le produit a été obtenu à l'état pur. La présence des pics nets et intenses est caractéristique d'une haute cristallinité du produit synthétisé.

Partant de ces résultats, nous avons adopté la synthèse à température ambiante pour le MOF-Ni.

b. Le MOF-Co

La comparaison entre les deux diffractogrammes, celui obtenu à partir de la résolution structurale sur monocristal, qui représente un résultat théorique et celui obtenu à partir de complexe que nous avons synthétisé sont similaires et le tableau ci-dessous représente une comparaison des 3 principaux pics.

Tableau III-7 : Comparaison entre les deux diffractogrammes.

Les pics	L'angle 2θ (°) du diffractogramme théorique	L'angle 2θ (°) du diffractogramme de poudre
(1)	17,462	17,607
(2)	18,656	18,772
(3)	27,313	27,259

Résultats et Discussion

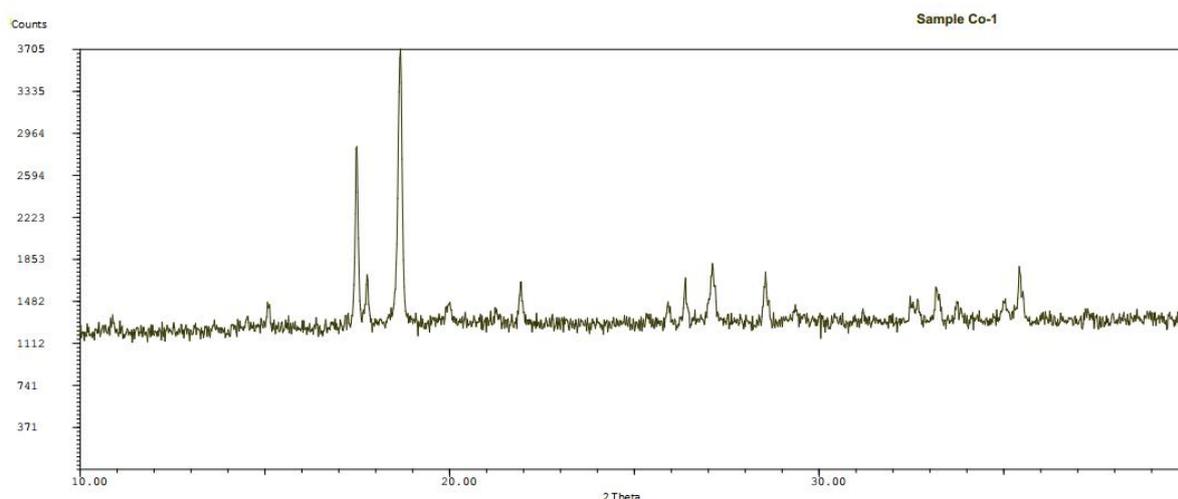


Figure III.7 : Diffractogramme expérimental du MOF-Co

De même, le spectre DRX de MOF-Co de la littérature est représenté sur la figure suivante :

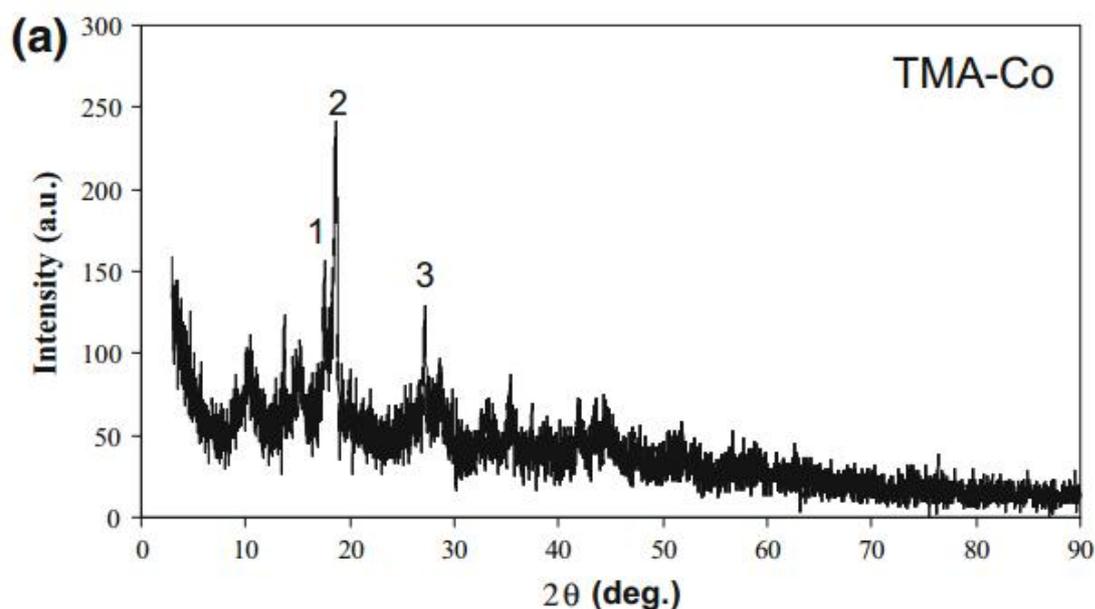


Figure III.8 : Spectre DRX de MOF-Co de la littérature [129].

Le spectre DRX du produit synthétisé est identique à celui de la littérature (les pics intenses : 1,2 et 3). Nous pouvons conclure que le produit a été obtenu à l'état pur. La présence des pics nets et intenses est caractéristique d'une haute cristallinité du produit synthétisé.

Parton de ces résultats nous avons adopté la synthèse a température ambiante pour le MOF-Co.

Résultats et Discussion

Tableau III-8 : Comparaison entre les deux diffractogrammes

Les pics	L'angle 2θ (°) du diffractogramme de littérature	L'angle 2θ (°) du diffractogramme de poudre
(1)	17,50	17,607
(2)	18,69	18,772
(3)	27,10	27,259

III.1.2 Spectroscopie Infrarouge IR

Les spectres obtenus par spectroscopie Infra-Rouge pour les complexes MOF-Ni, MOF-Co et ligand H₃BTC sont illustrés sur la figure III.9.

Le spectre IR des MOFs synthétisé présentent une différence significative par rapport à ceux de H₃BTC (Fig. III.6). Les pics à 1636, 1449 (MOF-Ni) et 16151, 434 cm⁻¹ (MOF-Co) sont attribués à la vibration d'élongation de C= O aromatiques et C = C aromatiques respectivement, avec un décalage significatif du pic d'absorption du groupe CO indiquant la déprotonation des groupements carboxylates du ligand. Le pic intense à 918cm⁻¹ pour le ligand H₃BTC, qui correspond à la déformation de OH, a été déformé lors de la coordination de la structure organique avec les ions métalliques. Un pic large et intense à 3416 et 3459 cm⁻¹ pour les spectres de MOF-Ni et MOF-Co respectivement est lié à l'absorption des molécules d'eau. La bande située à 634 cm⁻¹ (pour le MOF-Ni) et à 718 cm⁻¹ (pour le MOF-Co) correspond à une vibration hors du plan de la liaison aromatique C-H [130,131].

Résultats et Discussion

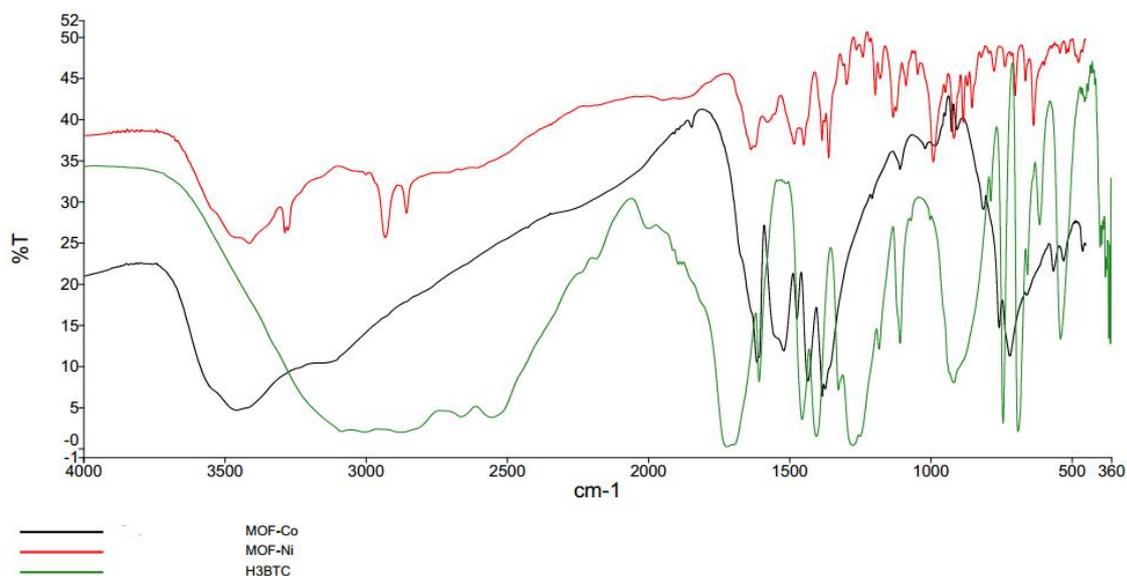


Figure III.9 : Spectre IR de ligand H₃BTC et des complexes MOF-Ni et MOF-Co.

Les spectres IR et DRX des autres MOFs synthétisés seront donnés en annexe.

III.1.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure III.10 montre l'ATG du MOF-Ni.

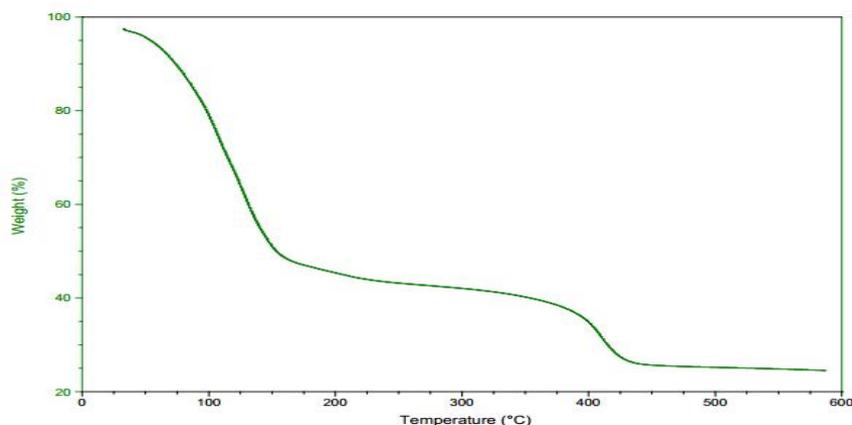


Figure III.10 : Analyse TGA du MOF-Ni.

L'analyse thermogravimétrique de MOF-Ni présente deux grandes pertes de poids :

L'élimination des molécules d'eau et de solvant autour de 100 ° C. Une perte de poids de 62% a été constatée à une température allant jusqu'à 400 ° C. Au-dessus de 400 ° C, une deuxième perte de poids est observée, qui peut être attribuée à la décomposition du ligand organique [132]. A 600 ° C, le poids du résidu est d'environ 26%.

III.1.4 Point zéro de charge (PZC) du MOF-Ni

Le pH_{pzc} est le point où la courbe $\Delta pH = f(pH_{initiale})$ intercepte la ligne $\Delta pH = pH_{initiale}$. la figure III.11 montre que le pH_{pzc} du RTL est égale à 5,2 .

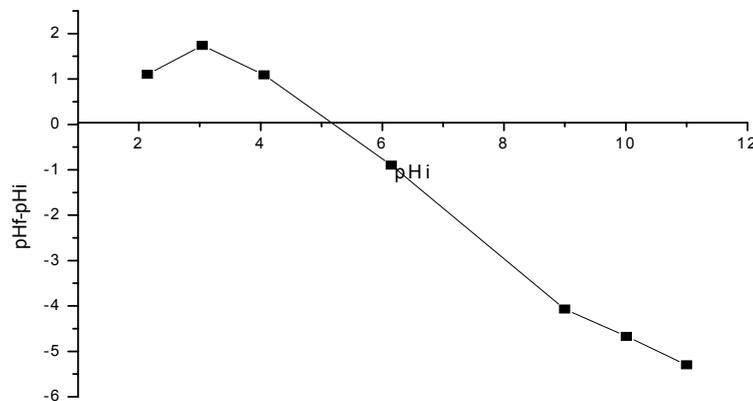


Figure III.11 : Détermination graphique du point zéro de la charge PZC de MOF-Ni.

III.2 Etude de la photodégradation du 4-nitrophénol par MOF-Ni

*Introduction

Le 4-nitrophénole a été choisi comme un polluant à dégrader par la photocatalyse en utilisant MOF-Ni comme photocatalyseur. Le 4-NP est largement utilisé dans l'industrie chimique ; matière première pour les textiles et les teintures, indicateur dans la synthèse des pesticides. C'est également un intermédiaire de synthèse et un produit de dégradation du paracétamol. Les peptides sont aussi synthétisés en utilisant les esters carboxyliques dérivés du 4-nitrophénol.

Dans cette partie, nous avons suivi l'oxydation du 4-NP par la photocatalyse hétérogène en utilisant un semiconducteur hybride synthétisé, pour l'objectif de vérifier l'activité photocatalytique de ce matériau dans le domaine du traitement des effluents organiques, notamment les eaux usées. Cette étude ne pourra pas être complète sans déterminer les différents paramètres affectant l'efficacité de ce procédé tels que le pH, [MOF-Ni] et [4-NP].

Nous avons procédé à la vérification de la loi de Beer-Lambert par le tracé de la courbe d'étalonnage du polluant utilisé afin de déterminer les domaines de concentration pour laquelle la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite passe par l'origine).

Résultats et Discussion

Pour cela, nous avons mesuré l'absorbance de solutions étalons à différentes concentrations (C) à la longueur d'onde maximale. Ces mesures, permettent de déterminer pour un trajet optique $L = 1$ cm, le coefficient d'absorption molaire ϵ qui intervient dans la loi de Beer Lambert : Absorbance = $\epsilon.L.C$. La concentration en 4-nitrophénol est déduite à partir de la courbe d'étalonnage

$$A_{t=0} = \epsilon.l.C_0 \quad \text{III.1}$$

$$\text{Au temps } t : \quad A = \epsilon.l.C \quad \text{III.2}$$

En faisant le rapport on obtient : $A/A_0 = C/C_0$

C/C_0 : représente la fraction du 4-nitrophénol restante.

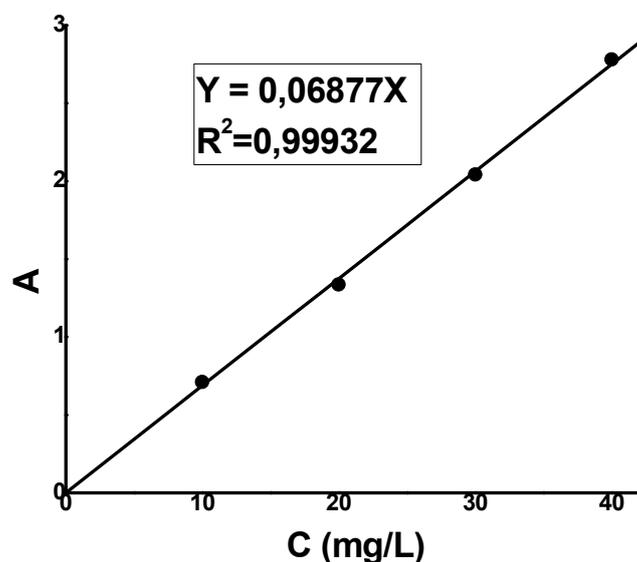


Figure III.12: Courbe d'étalonnage du 4-nitrophénol.

III.2.1 Suivre de la dégradation du 4-nitrophénol

III.2.1.1 Effet du pH

La valeur du pH doit être étudiée et contrôlée dans les processus d'oxydation photocatalytique car elle affecte la production de radical hydroxyle, un agent oxydant puissant, la dissociation des composés dans la solution et la charge de la surface du catalyseur. Les résultats illustrés dans la figure III.13 montrent qu'une augmentation de la valeur du pH initial de 3 à 6 implique une diminution du rendement de la dégradation de 60% à 57%. Par la

Résultats et Discussion

suite, il augmente pour atteindre un taux d'élimination de 64% obtenu après 240 min d'irradiation. La meilleure photodégradation du 4-NP (64%) a été obtenue à un pH de 10, en utilisant 0,025 g / L de MOF-Ni comme premier poids suggéré (Fig. III.13)

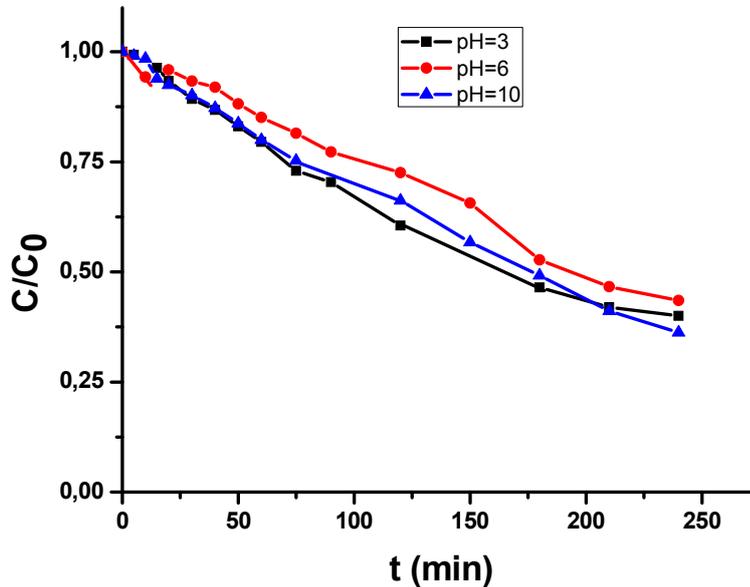


Figure III.13 : Effet du pH sur la dégradation du 4-nitrophénol en présence de MOF-Ni,

[4-NP]=20mg/L, [MOF-Ni]=0,025g/L, V=300mL.

En milieu alcalin, l'adsorption des anions (ions phénolate) est favorisée, et l'interaction des molécules de 4-NP et la surface de catalyseur est optimum, ce qui entraîne la meilleure efficacité de dégradation [133,134]. À un pH inférieur à 10, la diminution de l'efficacité de la dégradation peut être provoquée par la répulsion entre la surface de MOF-Ni chargée négativement et les anions de 4-NP. Ces résultats sont légèrement différents de ceux de la littérature [135,136]

III.2.1.2 Effet de la concentration du photocatalyseur (MOF-Ni)

L'influence de la quantité du catalyseur sur la photodégradation de 4 NP a été étudiée dans l'intervalle de concentrations compris entre 0,025 et 0,5 g / L et illustré sur la figure III.14

Résultats et Discussion

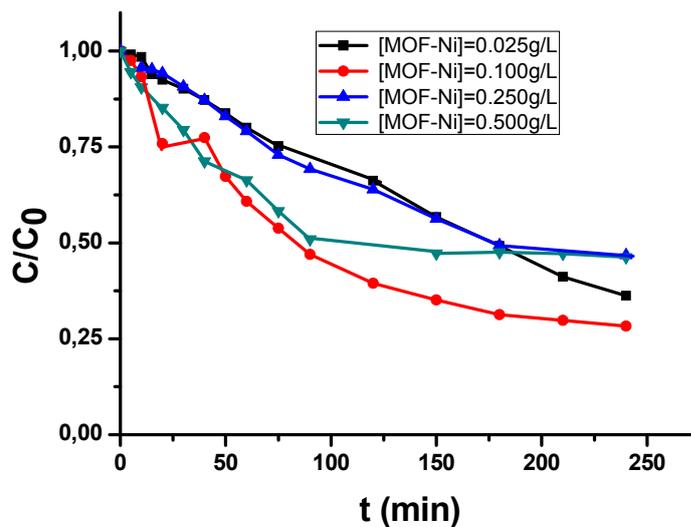


Figure III.14: Effet de [MOF-Ni] sur la dégradation du 4-nitrophénol, pH=10, [4-NP]=20mg/L, V=300mL.

La photodégradation du polluant est maximale pour une concentration de 0,1 g / L, pour laquelle un rendement de 74% est obtenu. En présence d'une quantité inférieure ou supérieure à cette valeur limite, l'efficacité de l'élimination du 4-NP diminue. ce qui peut être causé par :

- L'insuffisance de la concentration du photocatalyseur (<0,1 g / L) pour détruire 20 mg / L de 4-NP.

- L'agglomération des particules MOF-Ni à leur concentration élevée (> 0,1 g / L), empêche leur activation sous l'irradiation ultraviolette et par conséquent une diminution des radicaux OH générés lors de l'illumination des particules par irradiation UV [137,138]. Ces entités ont réagi sur les molécules de 4-NP pour produire du 4-nitrocatechol, du catéchol, de l'hydroquinone, de la benzoquinone et des acides organiques comme on le verra dans le paragraphe III.2.1.5

III.2.1.3 Effet de la concentration du 4-NP

Tout processus de traitement est affecté par la concentration des polluants étudiés. L'effet de ce paramètre a été réalisé sur un intervalle de 10 à 40 mg / L.

Résultats et Discussion

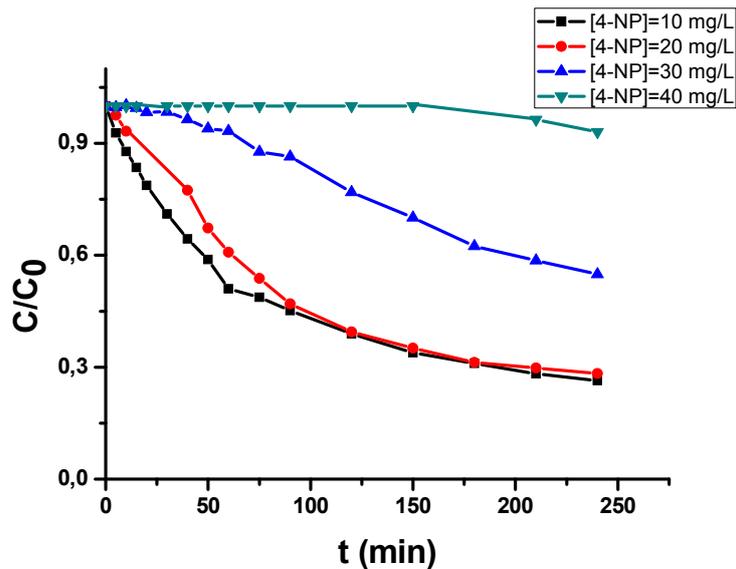


Figure III.15 : Effet de [4-NP] sur la dégradation du 4-nitrophénol, pH=10, [MOF-Ni]=0,1g/L, V=300mL.

D'après la figure III.15 on peut remarquer que la meilleur rendement de la photodégradation du 4-nitrophénol est obtenu en traitant 10 ou 20mg/L de 4-NP et en présence de 0,1 g/L de MOF-Ni qui est 74%, et par la suite le taux d'élimination diminue avec l'augmentation de la concentration du 4-NP. Ces résultats peuvent être expliqués par la diffusion des phénomènes de transfert entre la surface du catalyseur et les particules dissoutes de 4-NP à des faibles concentrations de ces molécules organiques. Mais, lorsque la concentration de 4-NP était supérieure à 20 mg / L, les sites actifs du photocatalyseur peuvent être saturés, ce qui empêche l'activité du MOF-Ni et réduit l'efficacité de ce processus photocatalytique. De plus, à une concentration plus élevée de polluants, une quantité importante de lumière UV peut être absorbée par les molécules 4-NP plutôt que par le catalyseur [139].

III.2.1.4 Détermination de la DCO ; concentrations de peroxyde, nitrates et nitrites

L'objectif de la photocatalyse est de minéraliser la matière organique. La photodégradation du 4-NP en présence du catalyseur MOF-Ni était accompagnée de la mesure de la DCO (Fig. III.16).

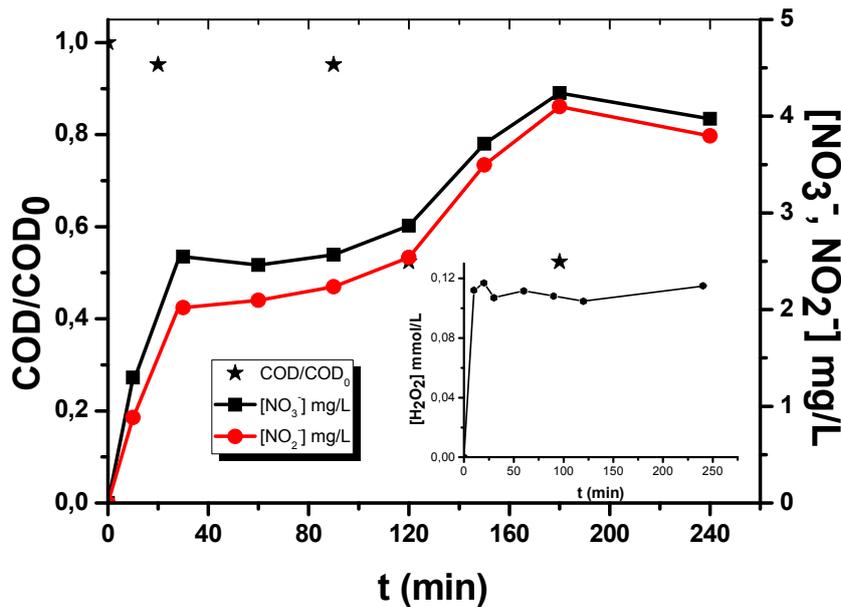


Figure III.16 : Taux d'abattement de la DCO, Suivi des concentrations de H₂O₂, NO₃⁻ et NO₂⁻ ; pH=10, [4-NP]=20mg/L, [MOF-Ni]=0,1g/L, V=300mL.

La photodégradation de 4-NP (20 mg / L), en utilisant 0,1 g / L de MOF-Ni, conduit à la minéralisation progressive de la matière organique jusqu'à 48% dans un temps de traitement de 120mn. Cette valeur reste constante pendant 60 minutes, puis a diminué. Cette variation de la photodégradation de 4-NP est accompagnée d'une augmentation de la concentration en H₂O₂ pour atteindre une valeur limite de 0,11 mmol / L après un temps de 180 min. Cette valeur est restée constante jusqu'à 240 min. Par conséquent, la destruction de 4-NP a été réalisée avec la performance de HO et H₂O₂ générés dans le milieu réactionnel [140].

Les concentrations de nitrites et de nitrates générées au cours de ce processus d'élimination ont augmenté de 0 à 4,241 et 4,099 mg / L, respectivement. Mais après 180 min, ces valeurs ont diminué. Cela pourrait s'expliquer par l'oxydation et le clivage successifs du 4-NP et / ou des sous-produits; principalement avec des radicaux hydroxyles [139].

III.2.1.5 Identification des produits intermédiaires

L'attaque radicalaire des molécules de 4-nitrophénol par les différents espèces oxydantes formées après la photoactivation des particules de photocatalyseur, notamment les ·OH conduit à la formation des sous-produits qui sont principalement le 4-nitrocatechol, le

Résultats et Discussion

catéchol, l'hydroquinone, le benzoquinone et les acides organiques tels que l'acide acétique. Ils sont présentés avec leurs temps de rétention dans le tableau III.9.

Tableau III.9 : Identification des produits intermédiaires par HPLC.

Rt (min)	Produits intermédiaires
3,691	4-Nitrophénol
2,460	4-nitrocatéchol
2,164	Catéchol
1,874	Hydroquinone
1,713	Benzoquinone
1,067	acide acétique

III.2.1.6 Mode d'action du MOF-Ni

De nombreuses études sur la photocatalyse ont été réalisées en utilisant les MOFs comme photocatalyseur, ils agissent de la même manière qu'eux, mais avec quelques particularités. Lorsqu'ils sont exposés à une source lumineuse, dont l'énergie $h\nu$ est supérieure ou égale à leur énergie de gap, ces matériaux passent à un état d'excitation en générant des paires électrons /trous. [141]

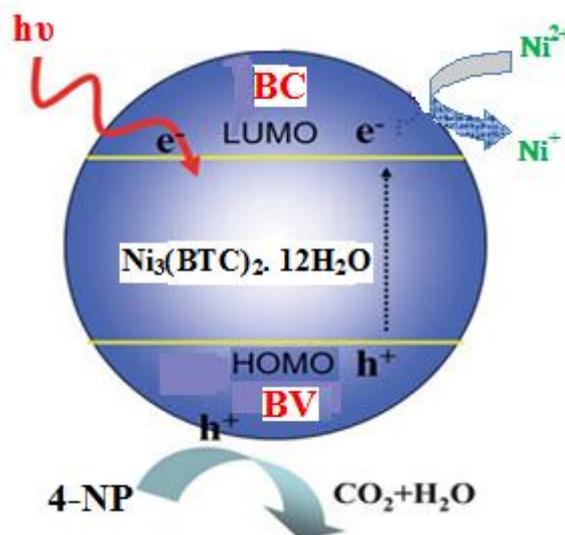


Figure III.17 : Schéma simplifié de la photo-excitation du MOF-Ni.

La figure III.17 montre un mécanisme suggéré de photodégradation de 4-NP. On peut voir que sous l'irradiation ultraviolette de particules MOF-Ni les électrons de la bande de valence (BV) ou plus exactement de l'orbitale moléculaire HOMO (Highest Occupied

Résultats et Discussion

molecular Orbital) du MOF-Ni sont excités à la bande de conduction de l'orbitale LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) et des trous positifs (h^+) dans la bande de valence.

Ces trous (h^+) sont responsables de l'oxydation des molécules d'eau en radicaux hydroxyles. Pendant ce temps, les électrons ayant migré réduisent l' O_2 en un radical superoxyde ($O_2^{\cdot-}$) et les ions Ni^{2+} au centre de MOF-Ni en Ni^+ et / ou en Ni métal [141]. Par conséquent, la dégradation du 4-NP a été obtenue par l'action de OH^{\cdot} [142,143]. Donc la dégradation du 4-nitrophénol donne des produits intermédiaires et par la suite du CO_2 et H_2O (dans le cas d'une minéralisation totale du polluant organique).

Conclusion

L'étude de photodégradation d'un polluant organique 4-NP sous irradiation UV a montré que le MOF-Ni peut dégrader 74% du 4-NP dans des conditions de $pH = 10$, $[4-NP] = 20 \text{ mg / L}$, $[MOF-Ni] = 0,1 \text{ g / L}$, $V = 300 \text{ ml}$. La mesure de la DCO a révélé une minéralisation de 48% après 120 min. Les résultats photocatalytiques indiquent que le MOF présente une bonne activité photocatalytique pour la dégradation du 4-NP. Ces résultats sont en accord avec la littérature [144]

III.3 Etude de l'adsorption d'un colorant textile en utilisant MOF-Ni

Introduction

La technique de l'adsorption est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants [145]. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, biomasses, charbon actif, les oxydes et les complexes organométallique...) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux [146].

L'objet de ce travail est de montrer la possibilité d'utiliser des matériaux innovants pour élimination des colorants industriel en particulier le rouge télon lumière, par adsorption sur un support organométallique (MOF- Ni).

Chaque support a des conditions optimales d'adsorption. Dans cette partie nous avons étudié l'effet des paramètres tels que : le temps de contact, la masse d'adsorbant, la concentration et la température sur l'adsorption du colorant par le support MOF- Ni.

Nous avons procédé à la vérification de la loi de Beer-Lambert par le tracé de la courbe d'étalonnage du colorant utilisé afin de déterminer les domaines de concentration

Résultats et Discussion

pour laquelle la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite passe par l'origine).

L'équation de la droite est : $A = 0.022 C + 0.046$

C : concentration (mg/l) ; A : absorbance

Elle nous donne, par ailleurs, un coefficient R^2 de l'ordre de 0,997, ce qui nous permet de l'utiliser en minimisant les erreurs de lectures et de manipulation.

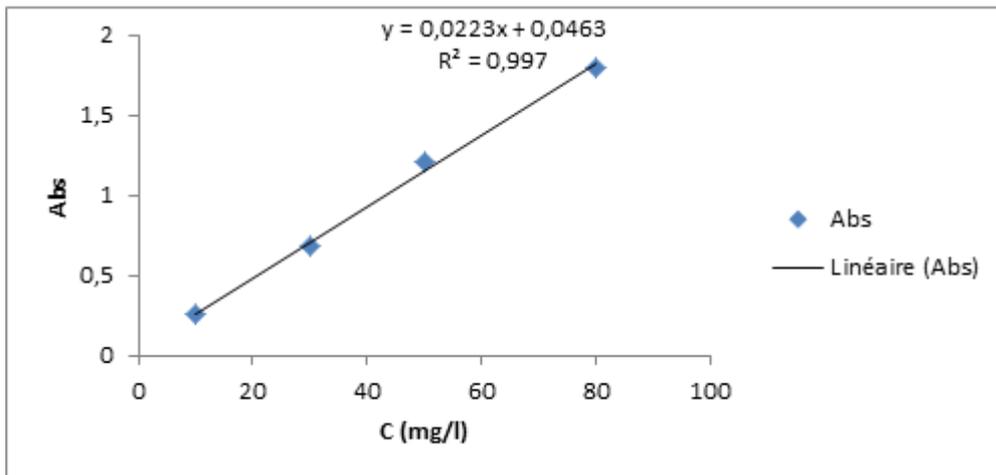


Figure III.18 : Courbe d'étalonnage du rouge télon lumière.

III.3.1 Détermination des conditions optimales d'adsorption

III.3.1.1 Effet du temps de contact

L'objectif principal est déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre chimique de fixation de colorant sur le support MOF-Ni.

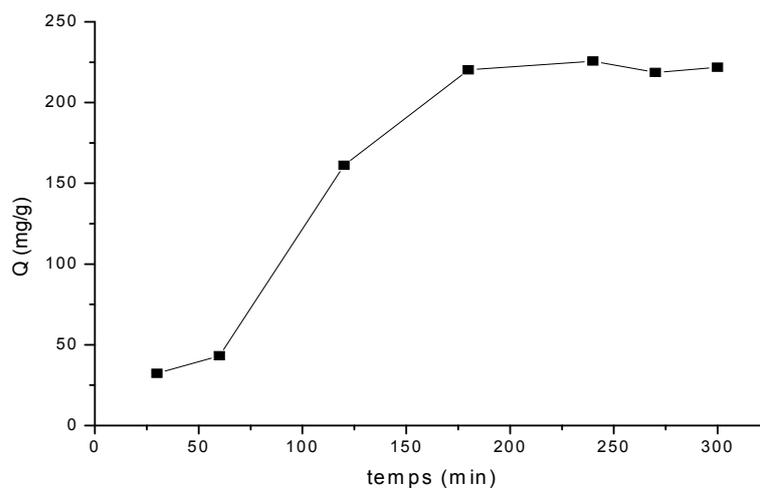


Figure III.19 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du RTL ($m=5\text{mg}$; $C = 150 \text{ mg/L}$; $T= 25^\circ\text{C}$).

Résultats et Discussion

La variation en fonction du temps de contact de la quantité du RTL adsorbée à l'équilibre a été représenté dans la figure III.19, on observe une augmentation lente de la quantité adsorbée du colorant dans les premiers 60 minutes suivie d'une augmentation rapide jusqu'à atteindre un état d'équilibre, le temps nécessaire pour atteindre ce dernière est d'environ 4 heures et la quantité du colorant adsorbée par MOF-Ni est d'environ 225.63 mg/g, celle-ci va rester constante après 4h. Ce phénomène peut être expliqué en premier lieu par l'existence des sites d'adsorption facilement accessible suivie d'une diffusion vers des sites d'adsorption moins accessibles avant d'atteindre un état d'équilibre, la surface spécifique d'adsorbant étant saturée [147].

III.3.1.2 Effet du pH

L'un des paramètres les plus importants affectant la performance de l'adsorbant dans l'élimination des colorants des eaux usées est le pH de la solution.

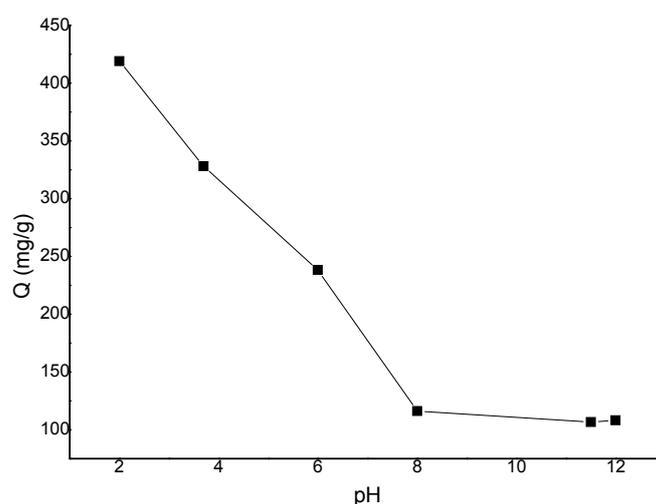


Figure III.20: Effet du pH sur l'adsorption du rouge télon lumière.

La figure III.20 représente l'effet du pH sur la quantité du colorant adsorbée, elle montre qu'il y a une forte adsorption à pH très acide, et une diminution de la quantité d'adsorption avec l'augmentation du pH. Cela peut être expliqué par la présence des sites chargés positivement sur l'adsorbant qui sont capables de fixer les fonctions anioniques du colorant. La quantité du colorant adsorbée maximale ($Q = 420$ mg/g) est observée pour une valeur de pH optimal égale à 2. Par contre, dans les conditions de pH basiques, la surface de l'adsorbant est chargée négativement, ce qui engendre des répulsions électrostatiques entre les anions de RTL et la surface du MOF-Ni. [148]

Résultats et Discussion

III.3.1.3 Effet de la quantité d'adsorbant

Le but est d'optimiser la quantité d'adsorbant utilisée, pour aboutir à une adsorption maximale du colorant.

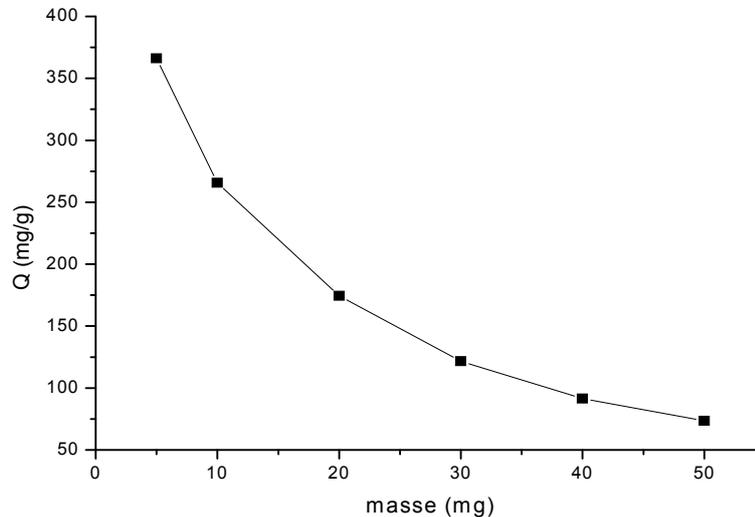


Figure III.21 : Effet de la masse d'adsorbant sur l'adsorption du RTL ($C = 150 \text{ mg/L}$; $t = 4 \text{ h}$; $\text{pH} = 2$; $T = 25^\circ\text{C}$).

La figure III.21 représente l'évolution de la quantité du RTL adsorbée à l'équilibre en fonction de la masse de MOF-Ni, on remarque qu'il y a une diminution de la quantité d'adsorption du colorant avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. La quantité adsorbée du rouge télon lumière est maximale et de 366 mg/g lorsque la quantité d'adsorbant est de 5 mg . La quantité adsorbée est minimale lorsque l'adsorbant est de 50 mg est égale à 74 mg/g . Ce comportement peut être expliqué par :

- 1- Tant que la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution de colorant est faible, les molécules du colorant peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les anions du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement ;
- 2- Une grande quantité d'adsorbant peut créer des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant [149].

III.3.1.4 Effet de la concentration initiale en colorant

La concentration est un paramètre très important dans le phénomène d'adsorption, pour vérifier cela nous avons réalisé une série d'expérience pour différentes concentrations. La figure III.22 montre l'effet de la concentration initiale du colorant du RTL sur l'adsorption.

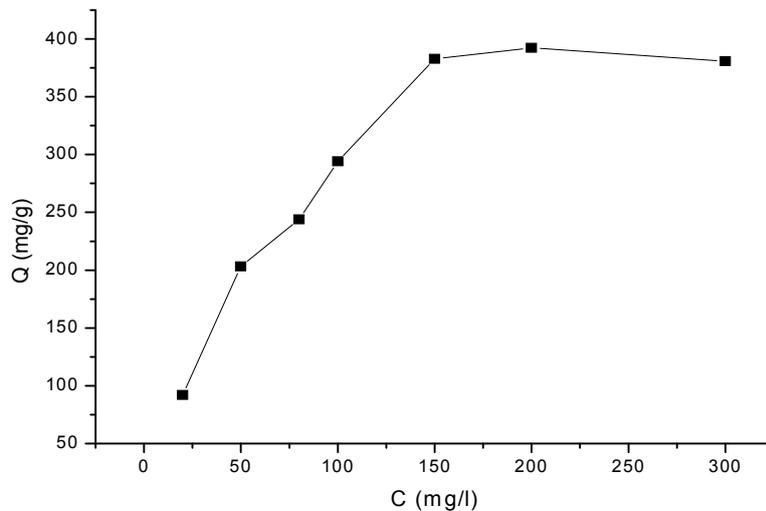


Figure III.22 : Effet de la concentration initiale du colorant sur l'adsorption du RTL ($m = 5$ mg ; $t = 4$ h ; $\text{pH} = 2$; $T = 25^\circ\text{C}$).

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption d'adsorbant augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Au-delà d'une concentration de 200 mg/l, on observe un palier dû à la saturation des sites actifs d'adsorbant en présence d'une teneur élevée en colorant [150].

III.3.1.5 Effet de la température

La température joue un rôle nécessaire dans le processus de l'adsorption comme le montre la figure III.23. Les résultats présentés dans cette figure montrent que l'augmentation de la température initiale de la phase aqueuse contenant le colorant est accompagnée par une diminution du rendement ceci s'explique par le fait que le processus d'adsorption est généralement exothermique et donc favorisé plutôt par une diminution de température. Le calcul des fonctions thermodynamiques par la suite nous permettra de confirmer cette déduction. [151]

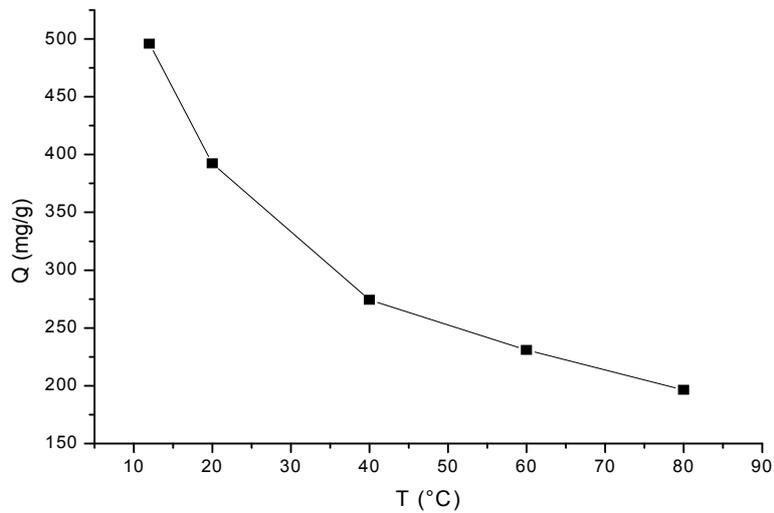


Figure III.23 : Effet de la température sur la quantité d'adsorption du RTL ($m = 5 \text{ mg}$; $C = 200 \text{ mg/L}$; $t = 4 \text{ h}$; $\text{pH} = 2$).

III.3.2 Détermination des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'enthalpie standard ΔH° (J.mole^{-1}) la variation de l'entropie standard ΔS° ($\text{J. K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$) et la variation d'énergie libre de Gibbs ΔG° (J.mole^{-1}) sont calculés afin de déterminer la nature d'adsorption du RTL sur MOF-Ni en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{III.3}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{III.4}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{III.5}$$

$$K_d = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad \text{III.6}$$

K_d : Constante de distribution,

C_{ads} : la masse en mg du colorant adsorbée par litre de solution à l'équilibre, $C_{ads} = C_0 - C_e$

C_e : Concentration à l'équilibre du soluté en solution (mg.L^{-1}), R : Constante des gaz parfaits ($\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T : Température absolue (K).

ΔG° : Représente l'énergie libre de Gibbs. Une valeur négative de ΔG° signifie que la réaction est thermodynamiquement possible.

Résultats et Discussion

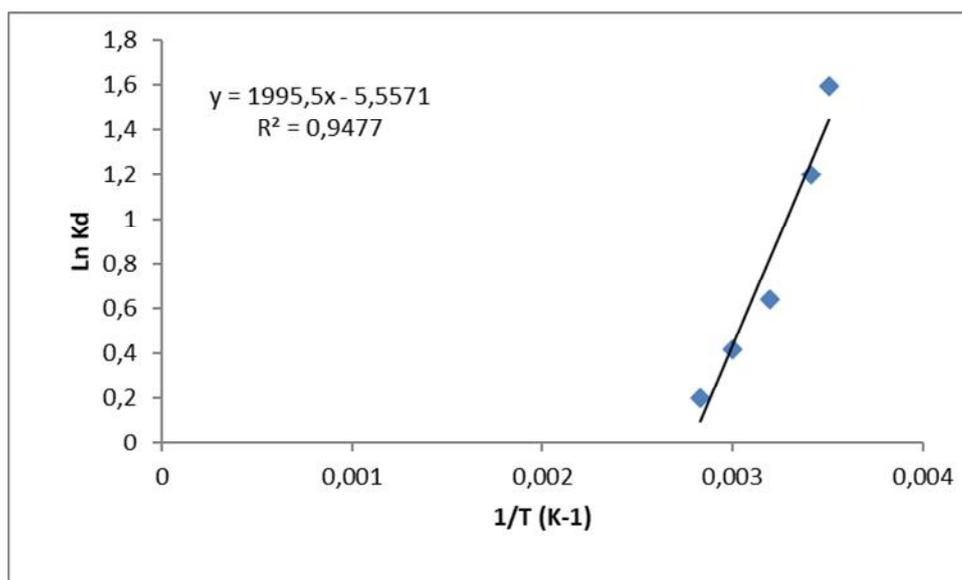


Figure III.24 : Variation de $\text{Ln } K_d$ en fonction de $1/T$ (K^{-1}).

Le tracé de la droite représente $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$, nous permet de déduire la valeur de ΔH° à partir de la pente de la droite et ΔS° à partir de l'ordonnée à l'origine. Concernant la valeur de ΔG , elle est calculée pour une température donnée en utilisant l'équation III.4 et en remplaçant ΔH° et ΔS° par leurs valeurs déduites graphiquement et sont résumées dans le tableau III.10.

Tableau III.10 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RTL sur MOF-Ni.

T (K)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/K.mol)	ΔG° (KJ/mol)	R^2
285	- 16,586	- 46,2	-3,419	0,947
293			-3,050	
313			-2,125	
333			-1,201	
353			-0,277	

La valeur négative de l'enthalpie libre indique que le processus d'adsorption est spontané, la valeur négative de l'enthalpie ΔH montre que le processus est exothermique.

Résultats et Discussion

Les valeurs négatives de l'entropie montrent que l'adsorption du colorant sur MOF-Ni est accompagnée par un ordre du milieu. Ce résultat montre que les molécules du colorant adsorbées sur la surface du polymère sont organisées par rapport à la situation dans la phase aqueuse. [152,153]

Le signe et la valeur de la fonction entropie indiquent la stabilité du système formé.

L'ordre de grandeur de la valeur de l'enthalpie de la réaction qui est égale à $-16,586$ KJ/mol indique dans ce cas il s'agit d'une adsorption physique [154].

III.3.3 Modélisation de la cinétique

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

Trois étapes limitantes sont généralement considérées :

- le transfert de polluant de la solution vers le matériau adsorbant.
- la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs.
- la réaction d'adsorption elle-même.

Chacune de ces étapes peut être limitante et contrôler la cinétique globale d'adsorption et plusieurs de ces étapes peuvent également intervenir simultanément.

Deux modèles sont généralement utilisés pour décrire les données expérimentales : pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

a. Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898, il est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté (adsorbat) fixé à la surface du matériau (adsorbant) en fonction du temps. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique de pseudo premier-ordre pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes. Dans la plupart des études sur les cinétiques d'élimination, ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact, mais il est généralement applicable au début de l'adsorption, soit pour les 20 ou 30 premières minutes. Au-delà, les capacités expérimentales ne sont plus correctement extrapolées. Le modèle pseudo-premier-ordre est donné par l'expression :

Résultats et Discussion

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{III.7}$$

Où k_1 : constante de vitesse (min^{-1}).

Q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g).

Q_t : Quantité d'adsorbat à l'instant t (mg/g).

t : temps de contact (min). La linéarisation de l'équation de Lagergren est exprimée par l'équation suivante : [155]

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad \text{III.8}$$

La valeur de k_1 est obtenue à partir de la pente du tracé linéaire de $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$. Après intégration avec les conditions initiales $Q_t = 0$ à $t = 0$, on peut écrire l'équation III-8 sous la forme :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{III.9}$$

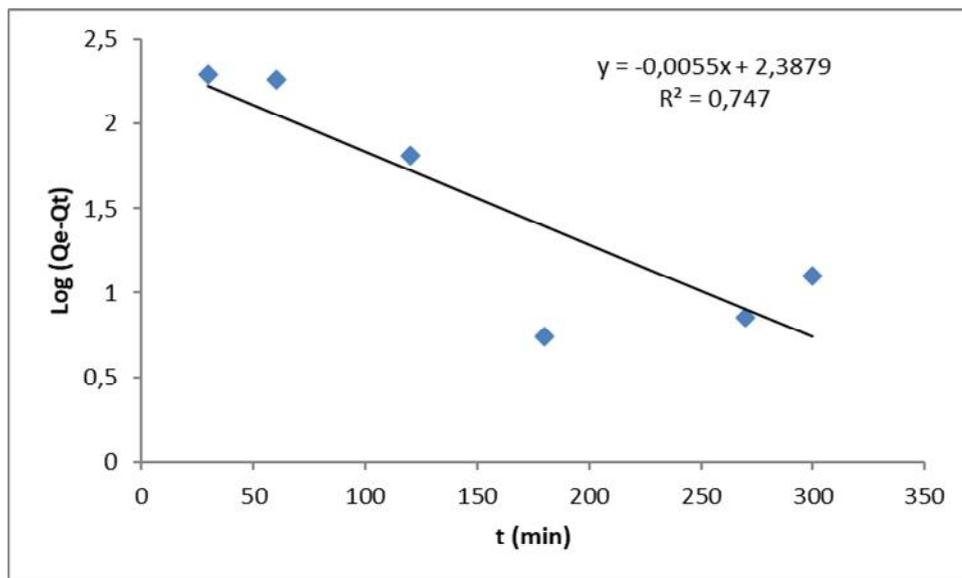


Figure III.25 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption du RTL par le MOF-Ni

Tableau III.11 : Résultats du modèle de pseudo- premier- ordre de cinétiques d'adsorption du RTL.

	<i>modèle de pseudo- premier- ordre</i>		
Q_{exp} (mg/g)	Q_e (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2
225	6.46	0.005	0.747

Résultats et Discussion

b. Modèle cinétique de pseudo-second-ordre

Ce modèle de pseudo-second-ordre permet de décrire correctement la fixation des molécules de soluté sur la surface solide du matériau. L'analyse des données cinétiques relève qu'un modèle de pseudo second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur. Cette meilleure description des cinétiques s'explique par l'hétérogénéité réelle des sites de fixation, ces vitesses de transfert se caractérisent globalement par deux phases :

- Une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs.
- Une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie. Ce modèle est donné par l'expression suivante : [156]

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{III.10}$$

Où Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_t : Quantité d'adsorbée à l'instant t (mg/g).

t : Temps de contact (min).

k_2 : Constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min). Les constantes de vitesse de pseudo-second-ordre sont utilisées pour calculer la vitesse initiale d'adsorption selon l'équation suivante : $V_i = k_2 Q_e^2$

Après intégration et La linéarisation de l'équation III.10, on obtient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{III.11}$$

Lorsqu'on trace $(t/ Q_t) = f(t)$, on trouve une droite de pente $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/(k_2 * Q_e^2)$

Résultats et Discussion

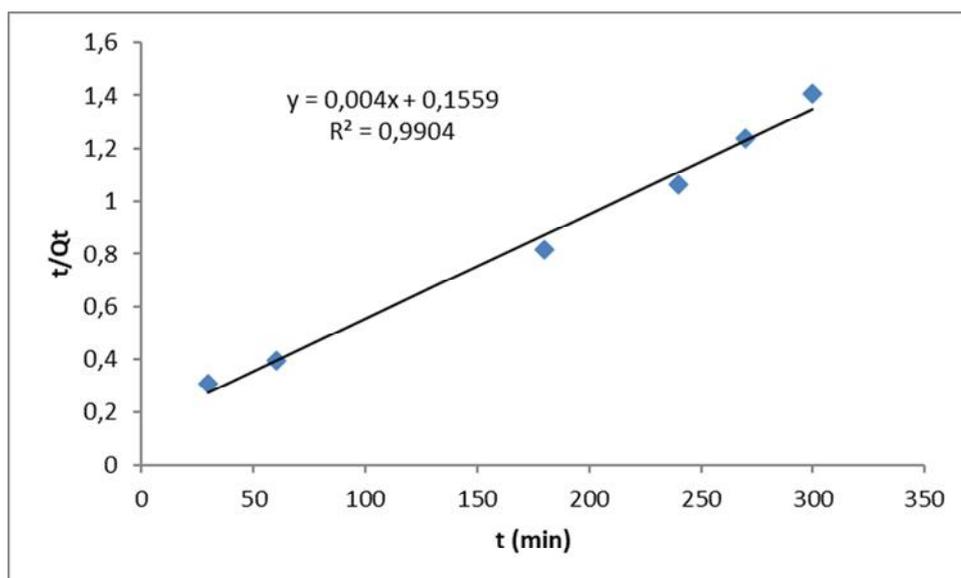


Figure III.26 : Détermination des constantes de vitesse du modèle pseudo-second ordre d'adsorption du RTL par le MOF-Ni

Tableau III.12 : Résultats du modèle de pseudo- seconde- ordre de cinétiques d'adsorption du RTL.

	<i>modèle de pseudo- seconde- ordre</i>		
Q _{exp} (mg/g)	Q _e (mg/g)	K ₂ (g/mg.min)	R ²
225	250	1,032E-4	0,990

Comme il est montré sur ces tableaux, en comparant les coefficients de corrélation et les quantités d'adsorption expérimentales à l'équilibre, nous remarquons que le modèle pseudo-seconde-ordre décrit mieux les résultats de l'adsorption du rouge télon lumière sur le MOF-Ni car les valeurs de la quantité adsorbée trouvées dans ces modèles sont très proches à celles des quantités adsorbées expérimentales. [157,158]

III.3.4 Etude de l'isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle est très utile pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [159]. Elle fournit des informations sur l'affinité, sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche, interactions latérales entre molécules ou non [160].

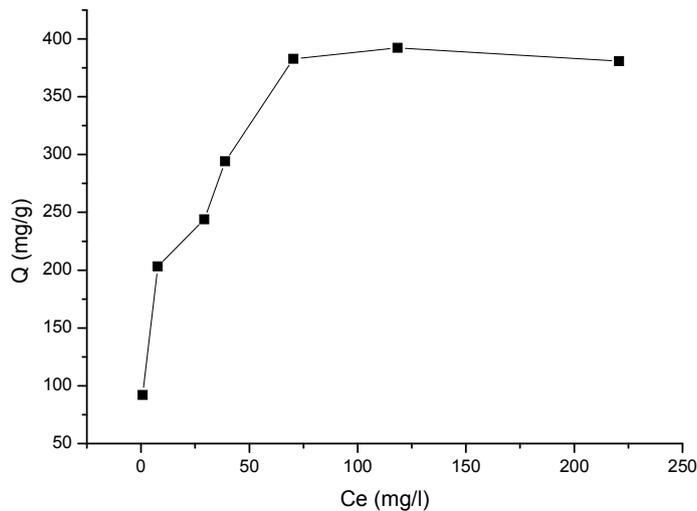


Figure III-27 : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption du rouge télon lumière sur MOF-Ni.

L'isotherme d'adsorption obtenue dans ce cas est représentée sur la figure III.27, il est comparé aux modèles des isothermes d'adsorption de la littérature [161,162]. On observe que l'isotherme d'adsorption de la quantité du colorant augmente plus au moins rapidement pour des faibles concentrations en solution, puis se stabilise pour atteindre un palier qui correspond à une saturation des sites d'adsorption. C'est une isotherme de type L ; il indique une adsorption en monocouche et une faible compétition entre le RTL et les molécules de solvant.

III.3.5 Modélisation de l'isotherme d'adsorption

1. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques. A une température constante, la quantité adsorbée q_e est liée à la capacité maximale d'adsorption q_m , à la concentration à l'équilibre c_e du soluté et à la constante d'affinité b par l'équation :

$$q_e = \frac{q_m b c_e}{1 + b c_e} \quad \text{III.12}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [163]:

Résultats et Discussion

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{b q_m} + \frac{c_e}{q_m} \quad \text{III.13}$$

En portant c_e/q_e en fonction de c_e on obtient une droite de pente $\frac{1}{q_m}$, et d'ordonnée à l'origine $1/b q_m$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation q_m et b .

La modélisation d'isotherme d'adsorption du RTL par le modèle de Langmuir est représentée sur la figure III.28 :

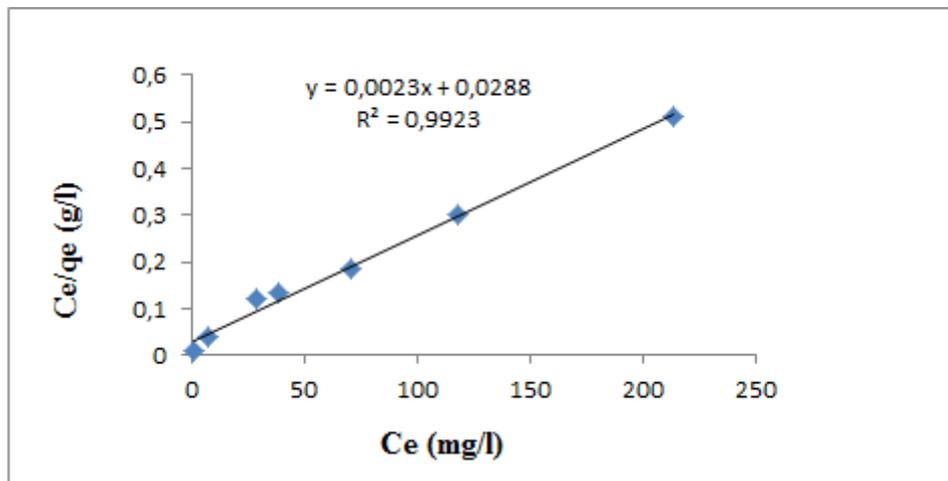


Figure III.28 : Essai de modélisation d'isotherme d'adsorption du RTL par MOF-Ni, selon le modèle de Langmuir.

2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich [164], est basé sur une équation empirique qui traduit une variation des énergies avec la quantité adsorbée. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites d'adsorption. Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure à l'adsorption ce qui restreint son application aux milieux dilués. Elle est de la forme suivante :

$$q_e = K c_e^n \quad \text{III.14}$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbant adsorbée par l'adsorbant à l'équilibre.

c_e : Concentration de l'adsorbant dans la solution à l'équilibre.

Résultats et Discussion

K et n : constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

n est compris entre 0 et 1 pour la chimisorption; pour n = 1 : l'isotherme est linéaire. Cette équation peut être linéarisée de la façon suivante :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K + n \text{Ln} c_e \quad \text{III.15}$$

Si cette équation est vérifiée avec les données d'équilibre d'adsorption, nous devons obtenir une droite dans le système de coordonnées $\text{Ln} q_e = f(\text{Ln} c_e)$, la pente et l'ordonnée à l'origine donnent respectivement n et $\text{Ln} K$.

La modélisation d'isotherme d'adsorption du RTL par le modèle de Freundlich est représentée sur la figure III.29 :

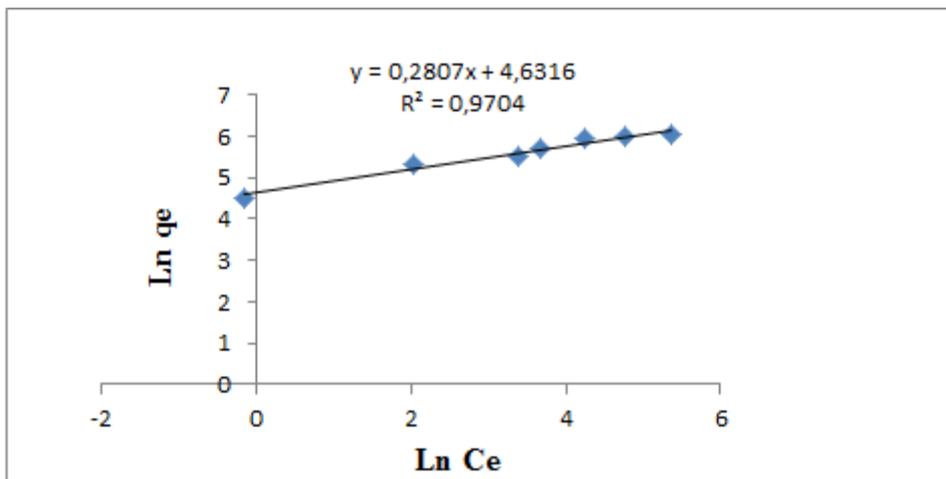


Figure III.29 : Essai de modélisation des isothermes d'adsorption du RTL par MOF-Ni selon le modèle de Freundlich.

3. Modèle de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich.

L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante [165] :

$$q_e = (RT/b_t) \cdot \text{Ln}(A_t c_e) \quad \text{III.16}$$

Ou :

Résultats et Discussion

b_t et A_t sont des constantes d'isotherme de Temkin,

R : constante universel des gaz (8.314 K J/ mol),

c_e : La concentration à l'équilibre (mg/l),

T : la température absolue.

La linéarisation de cette formule s'écrit comme suit :

$$q_e = (RT/b_t) \cdot \ln A_t + (RT/b_t) \cdot \ln c_e \quad \text{III.17}$$

En traçant q_e en fonction de $\ln c_e$, on obtient une droite de pente RT/b_t et d'ordonnée à l'origine $(RT/b_t) \cdot \ln A_t$.

La modélisation d'isotherme d'adsorption du RTL par le modèle de Temkin est représentée sur la figure III.30 :

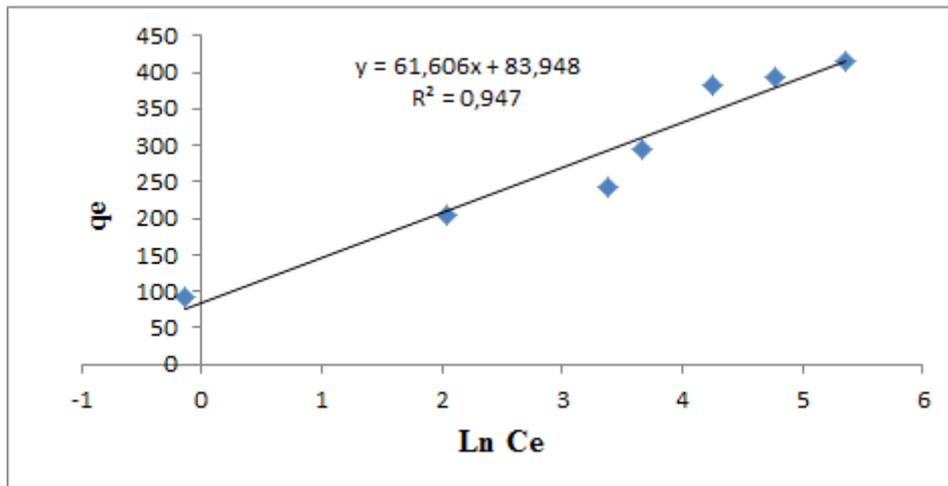


Figure III.30 : Essai de modélisation d'isotherme d'adsorption du RTL par MOF-Ni selon le modèle de Temkin.

Les paramètres de modélisation des trois isothermes d'adsorption du RTL sont regroupés dans le tableau suivant :

Résultats et Discussion

Tableau III.13 : Les paramètres des essais de modélisation des isothermes d'adsorption de RTL par le MOF-Ni.

	Constante de l'isotherme	R^2
Modèle de Langmuir	$b = 0.0798$ $q_m = 434.782$	0.9923
Modèle de Freundlich	$n = 0.2807$ $K = 102.278$	0.9704
Modèle de Temkin	$b_t = 40.216$ $A_t = 3.906$	0.947

D'après le tableau III.13 les coefficients de corrélation R^2 obtenus par les trois modèles d'adsorption ne sont pas les mêmes pour l'adsorption du RTL par le MOF-Ni, on voit bien que le coefficient de corrélation le plus proche de 1 c'est pour le modèle de Langmuir, nous pouvons dire que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour une bonne description de l'isotherme d'adsorption du rouge télon lumière par le MOF-Ni, par rapport les autres modèles (Freundlich et Temkin).

Conclusion

L'adsorption du rouge télon lumière a donné un meilleur résultat pour des paramètres optimaux suivants : La concentration initiale en colorant est de 200 mg/g, le temps de contact est de 4h, le pH optimal est égal à 2 et la masse du support est de 5 mg. Les résultats expérimentaux quantitatifs et qualitatifs ont montré que le système à base de MOF-Ni a donné un meilleur résultat en termes d'adsorption du rouge télon lumière à température basse par rapport au système à température élevée avec une quantité d'adsorption maximale de 500mg/g. L'isotherme d'adsorption du rouge télon lumière par le MOF-Ni est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir, alors que le modèle de Freundlich et de Temkin ne peut décrire nos résultats expérimentaux sur tout le domaine de concentration étudiée.

L'ordre de grandeur de la valeur de l'enthalpie de la réaction indique dans ce cas il s'agit d'une adsorption physique ainsi que ça valeur négative montre que le processus est exothermique. Le modèle pseudo-seconde-ordre décrit mieux les résultats de l'adsorption du

Résultats et Discussion

rouge télon lumière sur le MOF-Ni. La forte adsorption pour les pH acides laisse croire que le mécanisme d'adsorption dans ce cas entre l'adsorbant et l'adsorbat se fait par des interactions électrostatiques.

CONCLUSION

GENERALE

Conclusion générale

Conclusion générale

La nature hybride des MOFs en fait, grâce à leurs ligands organiques, des matériaux modifiables, ce qui permet d'obtenir des propriétés physiques (taille des pores, dimensionnalité) et chimiques (acidité et basicité de Lewis et Bronsted) variées. La majorité des applications concernant des MOFs, comme le stockage de gaz / séparation et la catalyse, sont faites sur les MOFs dans leur forme native.

Dans ce présent travail, nous avons étudié l'application du MOF-Ni comme photocatalyseur et en tant qu'adsorbant.

Notre étude est axée sur deux grandes parties :

- 1- Synthèse et caractérisation d'une série des MOFs et en particulier deux MOFs sous forme de monocristaux.
- 2- Application du MOF-Ni synthétisé comme photocatalyseur, adsorbant et le suivi des différents paramètres influençant les deux applications.

Dans la première partie, nous avons effectué la synthèse d'une série de MOFs par la méthode solvothermale et à température ambiante. Ensuite, les matériaux synthétisés ont été caractérisés par différents méthodes d'analyse (IR, DRX poudre, DRX monocristal et ATG,). La caractérisation de ces matériaux nous a fourni des informations sur leurs structures et leurs puretés.

Dans la deuxième partie, nous avons testé l'efficacité d'un matériau (MOF-Ni) dans deux domaines d'application différents.

Les résultats du test de la dégradation photocatalytique du 4-nitophénol en présence du MOF-Ni nous ont permis de tirer des conclusions très instructives.

L'application du MOF- Ni dans la photodégradation du 4-NP a permis d'éliminer 74% de la quantité totale de ce polluant après un temps d'illumination de 240mn et de minéraliser 48% de cette matière organique au bout de 120mn.

En outre, plusieurs essais d'adsorption du colorant ont été réalisés en prenant en compte de l'influence de plusieurs paramètres. Cette étude a permis d'aboutir aux résultats suivants :

L'adsorption du rouge télon lumière a donné un meilleur résultat pour des paramètres suivants : la concentration initiale en colorant est de 200 mg/g, le temps de contact est de 4h,

Conclusion générale

le pH optimal est égal à 2 et la masse du support est de 5mg avec une quantité d'adsorption maximale de 500 mg/g.

Le calcul des paramètres thermodynamiques ΔG^0 , ΔH^0 et ΔS^0 a montré que le processus d'adsorption du rouge télon lumière sur le MOF-Ni est exothermique. L'ordre de grandeur de la valeur de l'enthalpie de la réaction indique dans ce cas il s'agit d'une adsorption physique ainsi que ça valeur négative montre que le processus est exothermique.

Le modèle pseudo-seconde-ordre décrit mieux les résultats de l'adsorption du rouge télon lumière sur le MOF-Ni. L'isotherme d'adsorption obtenu dans ce cas est une isotherme de type L; il indique une adsorption en monocouche et une faible compétition entre le RTL et les molécules de solvant.

L'isotherme d'adsorption du rouge télon lumière par le MOF-Ni est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir. La forte adsorption pour les pH acides laisse croire que le mécanisme d'adsorption dans ce cas entre l'adsorbant et l'adsorbat se fait par des interactions électrostatiques.

En plus des applications en photocatalyse et en adsorption de colorants très concluantes, nous avons effectué plusieurs tests pour l'activité antibactérienne sur notre composé (MOF-Ni) et qui a donné des bons résultats pour les bactéries Gram positives et Gram négatives. Ces résultats non complets et qui ne sont pas présenté dans ce manuscrit, nous laissent prévoir une autre application du MOF-Ni comme un agent désinfectant.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographique

Références bibliographiques

- [1] S. Dhaka, R. Kumar, A. Deep, M. B. Kurade, S.-W. Ji, B.-H. Jeon, metal–organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments, *Coordination Chemistry Reviews*, 380 (2019) 330–352.
- [2] F. Benamraoui, Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire Magister, Université FERHAT Abbas Setif, (2014).
- [3] R. A Sheldon: Fundamentals of green chemistry: efficiency in reaction design. *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 1437-1451.
- [4] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing et K. K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure and Applied Chemistry*, 66 (1994) 1739–1758.
- [5] G. Férey, Microporous Solids: From Organically Templated Inorganic Skeletons to Hybrid Frameworks... *Ecumenism in Chemistry, Chem. Mater.*, 13 (2001) 3084–3098.
- [6] M. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, VPI-5: The first molecular sieve with pores larger than 10 Ångstroms, *Zeolites*, 8 (1988) 362-367.
- [7] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeff et O. M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*, 402 (1999) 276–279
- [8] S. G. Telfer, What Are These Things called MOFs?, *Chemistry in new Zealand*, 74 (2010) 9-14.
- [9] S. Kitagawa, R. Kitaura et S. Noro, Functional Porous Coordination Polymers, *Angew. Chem.*, 43 (2004) 2334–2375.
- [10] D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-cortés, M. O'-keeffe, and O. M. Yaghi, Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal organic frameworks, *Chemical Society Reviews*, 19 (2009) 1257-1283.
- [11] Y. H. Hu and L. Zhang, Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks, *Adv. Mater.*, 22 (2010) E117.
- [12] J. Meng , X. Liu, C. Niu, et al. Advances in metal-organic framework coatings: versatile synthesis and broad applications. *Chem Soc Rev.*, 49 (2020) 3142-3186.
- [13] R. Sibille, «Solides hybrides organique – inorganique à base de molécules dicarboxylates et d'éléments de transition 3d ou 4f : relations structure – propriétés magnétiques, effets de dimensionnalité», thèse doctorat, Université de Lorraine, (2012).
- [14] O. K. Farha, A. O. Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr et J. T. Hupp, De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities, *Nature Chem.*, 2 (2010) 944–948.
- [15] S. S. Y. Chui, S. M. F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen et I. D. Williams, A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃], *Science*, 283 (1999) 1148–1150.

Références bibliographique

- [16] S. Bordiga, L. Regli, F. Bonino, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris et A. Zecchina, Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 2676–2685.
- [17] L. Wang, M. Yang, Z. Shi, Y. Chen, S. Feng, Two-dimensional metal-organic framework constructed from 4,4'-bipyridine and 1,2,4-benzenetricarboxylate: Synthesis, structure and magnetic properties, *J. Solid State. Chem.*, 178 (2005) 3359-3365.
- [18] F. Serpaggi, G. Férey, Hybrid open frameworks (MIL-n): synthesis and crystal structure of MIL-17 a rare-earth dicarboxylate with a relatively open framework $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})]_2[\text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 32 (1999) 311-318.
- [19] T. Loiseau, L. Lecoq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrely, P. Llewellyn, M. Latroche, MIL-96, a Porous Aluminum Trimesate 3D Structure Constructed from a Hexagonal Network of 18-Membered Rings and μ_3 -Oxo-Centered Trinuclear Units, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 10223-10230.
- [20] M. Sanselme, J. Grenèche, M. Riou-Cavellec, G. Férey, The first ferric carboxylate with a three-dimensional hybrid open-framework (MIL-82): its synthesis, structure, magnetic behavior and study of its dehydration by Mössbauer spectroscopy, *Solid State Science*, 6 (2004) 853-858.
- [21] C. Volkringer, T. Loiseau, M. Haouas, F. Taulelle, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekel, C. Zlotea, F. Cuevas, M. Latroche, D. Phanon, C. Knöfelv, P. Llewellyn, G. Férey, Occurrence of Uncommon Infinite Chains Consisting of Edge-Sharing Octahedra in a Porous Metal Organic Framework-Type Aluminum Pyromellitate $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{C}_{10}\text{O}_8\text{H}_2]$ (MIL-120): Synthesis, Structure, and Gas Sorption Properties, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 5783-5791.
- [22] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, A breathing hybrid organic-inorganic solid with very large pores and high magnetic characteristics, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41 (2002) 281-284.
- [23] O. M. Yaghi, M. O’Keeff, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi et J. Kim, Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature*, 423 (2003) 705–714.
- [24] J. L. C. Rowsell et O. M. Yaghi, Metal–organic frameworks: a new class of porous materials Review, *Microporous Mesoporous Mater.*, 73 (2004) 3–14.
- [25] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeff et O. M. Yaghi, Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage, *Science*, 295 (2002) 469–472.
- [26] L. Qiu, J. Lin, Y. Xu, Synthesis, characterization and luminescent property of a novel zinc(II) 1,2,3,4-tetra(4-pyridyl)thiophene metal–organic framework, *Inorg. Chem. Comm.*, 12 (2009) 986-989.
- [27] J. Qian, F. Sun, L. Qin, Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals, *Materials Letters*, 82 (2012) 220-223.
- [28] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeff et O. M. Yaghi, High Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO_2 Capture, *Science*, 319 (2008) 939–943.
- [29] R. J. Drout, L. Robison, Z. Chen, T. Islamoglu and O. K. Farha, Zirconium Metal–Organic Frameworks for Organic Pollutant Adsorption, *Trends in Chemistry*, 3 (2019) 304-317.

Références bibliographique

- [30] Y.-Q. Lan, H.-L. Jiang, S.-L. Li et Q. Zu, Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Sizable Tunable Cages: Selective CO₂ Uptake, Encapsulation of Ln³⁺ Cations for Luminescence and Column-Chromatographic Dye Separation, *Adv. Mater.*, 23 (2011) 5015–5020.
- [31] Q.-R. Fang, D.-Q. Yuan, J. Sculley, J.-R. Li, Z.-B. Han et H.-C. Zhou, Functional Mesoporous Metal-Organic Frameworks for the Capture of Heavy Metals Ions and Size-Selective Catalysis, *Inorg. Chem.*, 49 (2010) 11637–11642.
- [32] X. Lin, J. Jia, X. Zhao, K. M. Thomas, A. J. Blake, G. S. Walker, N. R. Champness, P. Hubberstey and M. Schröder, High H₂ Adsorption by Coordination-Framework Materials, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45 (2006) 7358–7364.
- [33] X. S. Wang, S. Q. Ma, D. F. Sun, S. Parkin et H. C. Zhou, A Mesoporous Metal-Organic Framework with Permanent Porosity, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 16474–16475.
- [34] D. Yuang, D. Zhao, D. J. Timmons et H.-C. Zhou, A stepwise transition from microporosity to mesoporosity in metal-organic frameworks by thermal treatment, *Chem. Sci.*, 2 (2011) 103–106.
- [35] P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. Kyu Hwang, S. Hwa Jhung et G. Férey, High Uptakes of CO₂ and CH₄ in Mesoporous Metal-Organic Frameworks MIL-100 and MIL-101, *Langmuir*, 24 (2008) 7245–7250.
- [36] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area, *Science*, 309 (2005) 2040–2042.
- [37] J. An, O. K. Farha, J. T. Hupp, E. Pohl, J. I. Yeh, N. L. Rosi, Metal-adeninate vertices for the construction of an exceptionally porous metal-organic framework, *Nat. Commun.*, 3 (2012) 604.
- [38] K. Koh, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, A porous coordination copolymer with over 5000 m²/g BET surface area, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 4184–4185.
- [39] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydın, J. T. Hupp, Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit?, *J. Am. Chem. Soc.*, 134 (2012) 15016–15021.
- [40] S. Q. Ma, D. F. Sun, M. Ambrogio, J. A. Fillinger, S. Parkin et H. C. Zhou, Framework-Catenation Isomerism in Metal-Organic Frameworks and Its Impact on Hydrogen Uptake, *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (2007) 1858–1859.
- [41] S. Horike, S. Shimomura and S. Kitagawa, Soft porous crystals, *Nature Chem.*, 1 (2009) 695–704.
- [42] D. Bradshaw, J. B. Claridge, E. J. Cussen, T. J. Prior et M. J. Rosseinsky, Design, Chirality, and Flexibility in Nanoporous Molecule-Based Materials, *Acc. Chem. Res.*, 38 (2005) 273–282.
- [43] A. J. Fletcher, J. M. Thomas and M. J. Rosseinsky, Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties, *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 2491–2510.
- [44] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, Virtual high throughput screening confirmed experimentally: porous coordination polymer hydration, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 15834–15842

Références bibliographique

- [45] L. Ma, J. Falkowski, C. Abney, W. Lin, A series of isorecticular chiral metal-organic frameworks as a tunable platform for asymmetric catalysis, *Nature Chem.*, 2 (2010) 838-846.
- [46] S. Zhang, L. Lu, J. Wang, X. Tan, B. An, A. Singh, A. Kumar, H. Sakiyama, J. Wang, Photocatalytic and magnetic properties two new Co(II) cluster-based metal-organic frameworks, *Inorganic Chemistry Communications*, 111 (2020) 107563.
- [47] J. J. Liua, Z. J. Wang, S. B. Xia, J. Liu and X. Shen, Photochromic and photocontrolled luminescence properties of two metalorganic frameworks constructed from a naphthalene diimide derivative, *Dyes and Pigments*, 172 (2020).
- [48] Y. Xing, Y. Liu, X. Xue, X. Wang, W. Li, Copper and manganese complexes based on 1,4-naphthalene dicarboxylic acid ligand and its derivative: Syntheses, crystal structures, and magnetic properties, *Journal of Molecular Structure*, 1154 (2018) 547-556.
- [49] C. Qi, D. Zhang, S. Gao, H. Ma, Y. He, S. Ma, Y. Chen, X. Yang, Crystal structure and magnetic property of a metal-organic framework (MOF) containing double-stranded chain with metallomacrocycles and dinuclear Mn(II) subunits, *J. Mol. Struct.*, 891 (2008) 357-363.
- [50] Y.-R. Lee, J. Kim, and W.-S. Ahn, Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review, *Korean J. Chem. Eng.*, 30 (2013) 1667-1680.
- [51] Y Thi Dang, H.T. Hoang, H.C. Dong, K.-B. Thi Bui, L.H.T. Nguyen, T.B. Phan, Y. Kawazoe, T.L.H. Doan, Microwave-assisted Synthesis of Nano HF- and Zr-based Metal-Organic Frameworks for Enhancement of Curcumin Adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, 298 (2020) 110064.
- [52] C. Vaitis, G. Sourkouni, C. Argirusis, Metal Organic Frameworks (MOFs) and ultrasound: A review, *Ultrasonics Sonochemistry*, 52 (2019) 106-119.
- [53] M. Hartmann, S. Kunz, D. Himsl, O. Tangermann, S. Ernst and A. Wagener, Adsorptive separation of isobutene and isobutane on Cu₃(BTC)₂, *Langmuir*, 24 (2008) 8634-8642 .
- [54] Y. Shi, B. Liang , A. Alsalme, R.B. Lin, B. Chen, Mechanochemical synthesis of an ethylene sieve UTSA-280, *Journal of Solid State Chemistry*, 287 (2020) 121321.
- [55] P. Chowdhury, C. Bikkina, D. Meister, F. Dreisbach, S. Gumma, Comparison of Adsorption Isotherms on Cu-BTC Metal Organic Frameworks Synthesized from Different Routes, *Microp. Mesop. Mater.*, 117 (2009) 406-413.
- [56] E. Stavitski, M. Goesten, J. Juan-Alcañiz, A. Martinez-Joaristi, P. Serra-Crespo, A.V. Petukhov, J. Gascon, F. Kapteijn, Kinetic control of metal-organic framework crystallization investigated by time-resolved in situ X-ray scattering, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 9624-9628.
- [57] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.
- [58] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeff et O. M. Yaghi, Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks, *Science*, 300 (2003) 1127-1129.

Références bibliographique

- [59] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeff et O. M. Yaghi, A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals, *Nature*, 427 (2004) 523–527.
- [60] L. Murray, M. Dinca, J. Long, Hydrogen storage in metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 38 (2009) 1294–1314.
- [61] J. Mendoza-Cortes, S. Han, W. Goddard, High H₂ Uptake in Li-, Na-, K-Metalated Covalent Organic Frameworks and Metal Organic Frameworks at 298 K, *J. Phys. Chem. A*, 116 (2012) 1621–1631.
- [62] N. Khan, Z. Hasan, S. Jung, Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review, *J. Hazard. Mater.*, 244–245 (2013) 444–456.
- [63] S. Basu, A. Cano-Odena, I. Vankelecom, MOF-containing mixed-matrix membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ binary gas mixture separations, *Sep. Purif. Technol.*, 81 (2011) 31–40.
- [64] L.T.L. Nguyen, C.V. Nguyen, G.H. Dang, K.K.A. Le, N.T.S. Phan, Towards applications of metal–organic frameworks in catalysis: Friedel–Crafts acylation reaction over IRMOF-8 as an efficient heterogeneous catalyst, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, 349 (2011) 28–35.
- [65] W. Wang, Y. Li, R. Zhang, D. He, H. Liu, S. Liao, Metal-organic framework as a host for synthesis of nanoscale Co₃O₄ as an active catalyst for CO oxidation, *Catal. Commun.*, 12 (2011) 875–879.
- [66] J. Song, Z. Zhang, S. Hu, T. Wu, T. Jiang, B. Han, MOF-5/n-Bu₄NBr: an efficient catalyst system for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ under mild conditions, *Green Chem.*, 11 (2009) 1031–1036.
- [67] S. Opelt, S. Turk, E. Dietzsch, A. Henschel, S. Kaskel, E. Klemm, Preparation of palladium supported on MOF-5 and its use as hydrogenation, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 1286–1290.
- [68] M. Savonnet, S. Aguado, U. Ravon, D. Bazer-Bachi, V. Lecocq, N. Bats, C. Pinel, D. Farrusseng, Solvent free base catalysis and transesterification over basic functionalised Metal-Organic Frameworks, *Green Chem.*, 11 (2009) 1729–1732.
- [69] Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, Z. Li, An amine-functionalized titanium metal-organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO₂ reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 3364–3367.
- [70] C. Wang, Z. Xie, K. E. deKrafft, W. Lin, Doping Metal–Organic Frameworks for Water Oxidation, Carbon Dioxide Reduction, and Organic Photocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 13445–13454.
- [71] M.-H. Xie, X.-L. Yang, C. Zou, C.-D. Wu, A Sn^{IV}–Porphyrin-Based Metal–Organic Framework for the Selective Photo-Oxygenation of Phenol and Sulfides, *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 5318–5320.
- [72] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena, Metal Organic Framework Catalysis: Quo vadis? *ACS Catal.*, 4 (2014) 361–378.

Références bibliographique

- [73] A. Arroussi, H. Gaffour, M. Mokhtari and L. Boukli-Hacene: 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*, 77 (2020) 137-151.
- [74] D. Banerjee, A.J. Cairns, J. Liu, R.K. Motkuri, S.K. Nune, C.A. Fernandez, R. Krishna, D.M. Strachan, P.K. Thallapally, Potential of metal-organic frameworks for separation of xenon and krypton, *Acc. Chem. Res.*, 48 (2015) 211–219.
- [75] E. Haque, J.E. Lee, I.T. Jang, Y.K. Hwang, J.-S. Chang, J. Jegal, S.H. Jhung, Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates. *J. Hazard. Mater.*, 181 (2010) 535–542.
- [76] N.A. Khan, S.H. Jhung, Remarkable adsorption capacity of CuCl₂-loaded porous vanadium benzenedicarboxylate for benzothiophene, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51 (2012) 1198–1201.
- [77] A.J. Howarth, M.J. Katz, T.C. Wang, A.E. Platero-Prats, K.W. Chapman, J.T. Hupp, O.K. Farha, High efficiency adsorption and removal of selenate and selenite from water using metal-organic frameworks, *J. Am. Chem. Soc.*, 137 (2015) 7488–7494.
- [78] N. Zhang, X. Yang, X. Yu, Y. Jia, J. Wang, L. Kong, Z. Jin, B. Sun, T. Luo, J. Liu, Al-1,3,5-benzenetricarboxylic metal-organic frameworks: a promising adsorbent for defluoridation of water with pH insensitivity and low aluminum residual, *Chem. Eng. J.*, 252 (2014) 220–229.
- [79] F. Ke, G. Luo, P. Chen, J. Jiang, Q. Yuan, H. Cai, C. Peng, X. Wan; Porous metal–organic frameworks adsorbents as a potential platform for defluoridation of water, *J Porous Mater*, 23 (2016) 1065–1073.
- [80] C. Bao, C.-L. Fang, Water resources flows related to urbanization in china: challenges and perspectives for water management and urban development, *Water. Resour. Manage.*, 26 (2012) 531–552.
- [81] X.-J. Zhang, C. Chen, P.-F. Lin, A.-X. Hou, Z.-B. Niu, J. Wang, Emergency drinking water treatment during source water pollution accidents in China: origin analysis, framework and technologies, *Environ. Sci. Technol.*, 45 (2011) 161–167.
- [82] Q. Bu, B. Wang, J. Huang, S. Deng, G. Yu, Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: a review, *J. Hazard. Mater.*, 262 (2013) 189–211.
- [83] A. Finizio, G. Azimonti, S. Villa, Occurrence of pesticides in surface water bodies: a critical analysis of the Italian national pesticide survey programs, *J. Environ. Monitor.*, 13 (2011) 49–57.
- [84] V.K. Gupta, Suhas, Application of low-cost adsorbents for dye removal – a review, *J. Environ. Manage.*, 90 (2009) 2313–2342.
- [85] Y. Gong, X. Zhao, Z. Cai, S.E. O'Reilly, X. Hao, D. Zhao, A review of oil, dispersed oil and sediment interactions in the aquatic environment: influence on the fate, transport and remediation of oil spills, *Mar. Pollut. Bull.*, 79 (2014) 16–33.
- [86] M. Ahmaruzzaman, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 143 (2008) 48–67.

Références bibliographique

- [87] M.R.H. Podeh, S.K. Bhattacharya, M. Qu, Effects of nitrophenols on acetate utilizing methanogenic systems, *Water Res.*, 29 (1995) 391–399.
- [88] B. Sarkar, Y. Xi, M. Megharaj, G.S. Krishnamurti, R. Naidu, Synthesis and characterisation of novel organopolygorskites for removal of p-nitrophenol from aqueous solution: isothermal studies, *J. Colloid Interface Sci.*, 350 (2010) 295.
- [89] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye : part II. *Dyes Pigments.*, 54 (2002) 67-78.
- [90] G Sado et M.C. Sado, Les plans d'expérience : de l'expérience à l'assurance qualité. Edition Afnor, Paris, (2000).
- [91] A.G. Espantalón, J.A. Nieto, M. Fernandez and A. Marsal, Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. *Applied Clay Science*, 24 (2003) 105–110.
- [92] M. Auta, B.H. Hameed. Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105 (2013) 199– 206.
- [93] Teng M.Y., Lin S.H. Removal of methyl orange dye from water onto raw and acidactivated montmorillonite in fixed beds. *Desalination*, 201 (2006) 71–81.
- [94] W.W. Eckenfelder, Chemical oxidation, Lancaster : Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company Inc., (1992) p. 1-10.
- [95] W.H. Glaze, Drinking water treatment with ozone, *Environmental Science Technology*, 21 (1987) 224-230.
- [96] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical Reviews*, 93 (1993) 671-698.
- [97] A.E. Becquerel, Le spectre solaire et la constitution de la lumière électrique, *C.R. l'Acad. Sci*, 1839.
- [98] A. Fujishima, K. Honda, A. Fujishima, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [99] J.H. Carey, J. Lawrence, H.M. Tosine, Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous solutions, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 16 (1976) 697-701.
- [100] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*, 53 (1999) 115- 129.
- [101] S. P. Devipriya, S. Yesodharan, Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO₂ and ZnO, 31 (2010) 247-249.
- [102] D.M. Blake, Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, National Technical Information Service. US Dept. of Commerce. Springfield, USA. Update number 3 to January 1999 (2000).
- [103] S. Malato, Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water, Editorial CIEMAT, Madrid, Spain. 1999.

Références bibliographique

- [104] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment, *Catalysis today*, 17 (1993) 7-20.
- [105] N. Norzita, S.K. Jamaludin, effects of pH on ethanol photocatalytic oxidation using tio₂ and zeolite 13x as catalyst, *jurnal Teknologi*, 43 (2005) 27-38.
- [106] A. Bravo, J. Garcia, X. Domenech, J. Peral, Some aspects of the photocatalytic oxidation of ammonium ion by titanium dioxide, *J. Chem. Res*, 9 (1993) 376-377.
- [107] X. Zhu, S.R. Castleberry, M.A. Nanny, E.C. Butler, Effects of pH and Catalyst Concentration on Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia and Nitrite in Titanium Dioxide Suspensions, *Environmental Science Technology*, 39 (2005) 3784-3791.
- [108] C.M. Ling, A.R. Mohamed, S. Bhatia. Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream. *Chemosphere.*, 57 (2004) 547-554.
- [109] M. Bekbölet, I. Balcioglu, Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO₂ dispersions: The influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion, *Water Science and Technology*, 34 (1996) 73-80.
- [110] S. Ismat Shah, C.P. Huang, J. G. Chen, D. Doren, M. Barteau, Semiconductor Metal Oxide Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis., NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference NSF NIRT Grant No., 0210284 (2003).
- [111] R. Djellabi. Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels. Thèse doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie, (2014).
- [112] D.F. Ollis, Contaminant degradation in water, *Environmental Science Technology*, 19 (1985) 480-484.
- [113] S.Massy, Thèse de doctorat Contribution à la réalisation de fonctions optiques à base de cristaux photoniques sur LiNbO₃; 2004.
- [114] C. Bich, Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité du pouzzolanique ; These de Docorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 2005.
- [115] J. Protas, Diffraction des rayonnements, Dunod éd., 1999.
- [116] G.M. Sheldrick, , SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances*, 71 (2015) 3–8.
- [117] L.J. Farrugia, , WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32 (1999) 837–838.
- [118] J.-L. Cuq, Cours chromatographie liquide, Université Montpellier (2001), p4
- [119] D.A Skoog, D.M West, F.J. Holler, *Chimie Analytique*, De Boeck Edition, 1997, 701-724.
- [120] M. Haddou, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, thèse de doctorat (2010), Université Toulouse III - Paul Sabatier.

Références bibliographique

- [121] M. Pierre. Mesure de la demande chimique en oxygène dans l'eau de mer., *Rev. des Trav., l'Institut des Pêches Marit.*, 36 (1972) 361–365.
- [122] D. Britt, D. Tranchemontagne, , and O.M. Yaghi, Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 33 (2008) 11623–11627.
- [123] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi , Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF -199, and IRMOF-0, *Tetrahedron*, 64 (2008) 8553–8557
- [124] N. Saffon-Merceron, M.-C. Barthélémy, C. Laurent, I. Fabing, P. Hoffmann, A. Vigroux, Two new metal–organic framework structures derived from terephthalate and linear trimetallic zinc building units, *Inorganica Chimica Acta*, 426 (2015) 15–19.
- [125] N. Getachew, Y. Chebude, I. Diaz, M. Sanchez-Sanchez, Room temperature synthesis of metal organic framework MOF-2, *J Porous Mater*, 21 (2014) 769–773.
- [126] A. Flilissa, A. Ourari, M. Boutahala and H. Ilikti, Investigations on the removal of cetylpyridinium bromide from aqueous solutions by adsorption onto Algerian Maghnite and the reuse of resulting material for deinking of newspaper solutions *Jl 3C Alger* 2-3 mai 2015,
- [127] H. Gaffour, Elimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée thèse doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid - Tlemcen (2016).
- [128] M.A. Nadeem, M. Bhadbhadeb, and J.A. Stride, Four new coordination polymers constructed from benzene tricarboxylic acid: Synthesis, crystal structure, thermal and magnetic properties. *Dalton Transactions* 39 (2010) 9860–9865.
- [129] K. Sel, S. Demirci, E. Meydan, S. Yildiz, O. Faruk Ozturk, H. Al-Lohedan, And N. Sahiner, Benign Preparation of Metal–Organic Frameworks of Trimesic Acid and Cu, Co or Ni for Potential Sensor Applications, *Journal of Electronic Materials*, 44 (2015)
- [130] M. Marooshes, and V.A. Passel, The infrared spectra of aromatic compounds I. The out-of-plane C-H bending vibrations in the region 625-900 cm⁻¹. *Spectrochimica Acta*, 7 (1955) 14–24.
- [131] F. González-Sánchez, Infra-red spectra of the benzene carboxylic acids. *Spectrochimica Acta*, 12 (1958) 17–33. doi:10.1016/0371-1951(58)80123-X
- [132] F. Israr, D. Chun, Y. Kim, and D.K. Kim, High yield synthesis of Ni-BTC metal-organic framework with ultrasonic irradiation: Role of polar aprotic DMF solvent. *Ultrasonics Sonochemistry*, 31 (2016) 93–101.
- [133] O. Carp, C.L. Huisman, and A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33–177.
- [134] H.R. Pouredal, H. Motamedi, and A. Amiri, , Aromatic compounds photodegradation catalyzed by ZnS and CdS nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 44 (2012) 92–99.
- [135] S. Mosleh, M.R. Rahimi, M. Ghaedi, and K. Dashtian, Sonophotocatalytic degradation of trypan blue and vesuvine dyes in the presence of blue light active photocatalyst of Ag₃PO₄/Bi₂S₃-HKUST-

Références bibliographique

1-MOF: Central composite optimization and synergistic effect study. *Ultrasonics Sonochemistry*, 32 (2016) 387–397.

[136] H. Li, J. Wan, Y. Ma, Y. Wang, X. Chen, and Z. Guan, Degradation of refractory dibutyl phthalate by peroxymonosulfate activated with novel catalysts cobalt metal-organic frameworks: Mechanism, performance, and stability. *Journal of Hazardous Materials*, 318 (2016) 154–163.

[137] M. Bahrami, and A. Nezamzadeh-Ejchieh, Effect of supporting and hybridizing of FeO and ZnO semiconductors onto an Iranian clinoptilolitenano-particles and the effect of ZnO/FeO ratio in the solar photodegradation of fish ponds waste water. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27 (2014) 833–840.

[138] M. Amiri, and A. Nezamzadeh-Ejchieh, Improvement of the photocatalytic activity of cupric oxide by deposition onto a natural clinoptilolite substrate. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31 (2015) 501–508.

[139] H. Gaffour, and M. Mokhtari, Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol using $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -supported bentonite as heterogeneous catalysts. *Research on Chemical Intermediates*, 42 (2016) 6025–6038.

[140] X. Li, Z. Huang, Z. Liua, K. Diaoa, G. Fana, Z. Huang, and X. Tana, In situ photocalorimetry: An alternative approach to study photocatalysis by tracing heat changes and kinetics. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181 (2016) 79–87.

[141] -C.-C. Wang, X.-D. Du, J. Guo, X.-X. Li, P. Wang, and J. Zhang, Photocatalytic Cr(VI) reduction in metal-organic frameworks: A mini-review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 193 (2016) 198–216.

[142] E.A. Kozlova, V.N. Panchenko, Z. Hasan, N.A. Khan, M.N. Timofeeva, and S.H. Jung, Photoreactivity of metal-organic frameworks in the decolorization of methylene blue in aqueous solution, *Catalysis Today*, 266 (2016) 136–143.

[143] F. Wang, C. Wang, Z. Yu, K. Xu, X. Li, and Y. Fu, Two multifunctional Mn(II) metal–Organic frameworks: Synthesis, structures and applications as photocatalysis and luminescent sensor., *Polyhedron*, 105 (2016) 49–55.

[144] H. Ramezanalizadeh, F. Manteghi, Immobilization of mixed cobalt/nickel metal-organic framework on a magnetic BiFeO_3 : a highly efficient separable photocatalyst for degradation of water pollutions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 346 (2017) 89-104

[145] J. Rodier, C. Bazin, J.P. Broutin, P. Chambon, H. Champsaur, et L. Rodi, *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*. Ed Dunod, Paris, (2005).

[146] Degrémont. *Memento, Technique de l'eau*, 8eme Edition, Degrémont, France, (1978).

[147] A. Benaissa, Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle, Mémoire de master, Université Abou Bakr Balkaid-Tlemcen, (2012).

[148] E. Haque, J.W. Jun, S.H. Jung, Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235), *J. Hazard. Mater.*, 185 (2011) 507–511.

Références bibliographique

- [149] Y. Seki, K. Yurdaoç, Adsorption of Promethazine hydrochloride with KSF Montmorillonite, *Adsorption*, 12 (2006) 89-100.
- [150] E. Erias, Réactivité de surface d'argiles naturelles-étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, France, (2011).
- [151] M. Hamdi Karaoglu, M. Dogan, M. Alkan, Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite, desalination, 256 (2010) 154-165.
- [152] H. Basri Senturk, D. Ozdes, A. Gundogdu, Ce. Duran, M. Soylam, Removal of phenol from aqueous solution by onto organ modified Tirebolu bentonite: Equilibrium, Kinetic and thermodynamic study, *Hazardous Materials*, 172 (2009) 353-362.
- [153] G. Wang, X. Wang, X. Chai, J. Liu, N. Deng, Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution on calcined and acid-activated kaolin, *Applied Clay Science*, 47 (2010) 448-451.
- [154] M. M. Dubinin, A. A. Isirikyan, G. U. Rakhmatkariev, V. V. Serpinskiy, Differential adsorption heats of water on powdered synthetic zeolite Na-X. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Serya Khimicheskaya*, 4 (1973) 934-936.
- [155] H. M. F. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, Methuen, London, UK, (1926).
- [156] S. Azizian, Kinetic models of sorption a theoretical analysis, *J. Colloid and Interface Sci*, 276 (2004) 47-52.
- [157] F. Spurlock, J. Biggar, Thermodynamics of organic chemical partition in soils. 2. Nonlinear partition of substituted phenylureas from aqueous solution, *Environ. Sci. Technol.*, 28 (1994) 996-1002.
- [158] M. Ghaedi et al., A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green, *Desalination*, 281 (2011) 226-233.
- [159] P. Luo, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Yong, J. Liu., Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes *Water Research*, 44 (2010) 1489-1497.
- [160] M. Jiang, Q. Wang, X. Jin, Z. Chen, Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *Hazardous Materials*, 170 (2009) 332-339.
- [161] A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review. *Chemosphere*, 58 (2005) 1049-1070.
- [162] F. Boudrahem « Contribution à l'étude de l'adsorption des ions Pb (+II) par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé », thèse de magistère, université de Bejaïa, Algérie. (2006).
- [163] P. C. Hiemenz, in: *principales of colloid and surface chemistry*, Ed., Marcel Dekker, New York, (1986) 353-419.
- [164] R. Calvet, M. Terce, J. C. Arvieu, Adsorption des pesticides par les sols, *Ann. Argon*, 31 (1980) 239-257.
- [165] M. F. Sawalha, J. R. Peralta-Videa, J. Romero-González, M. Duarte-Gardea, J. L. Gardea-Torresdey, Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*), *J. Chem. Thermodynamics*, 39 (2007) 488-492.

ANNEXES

Les spectres DRX des MOFs synthétisés

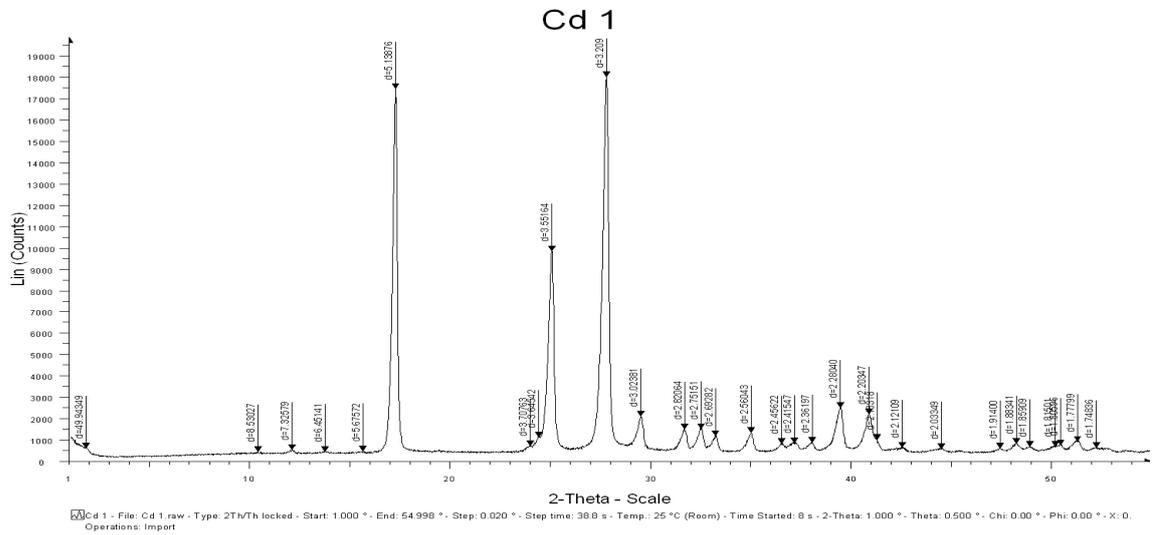


Figure 1 : Le spectre DRX du MOF-Cd

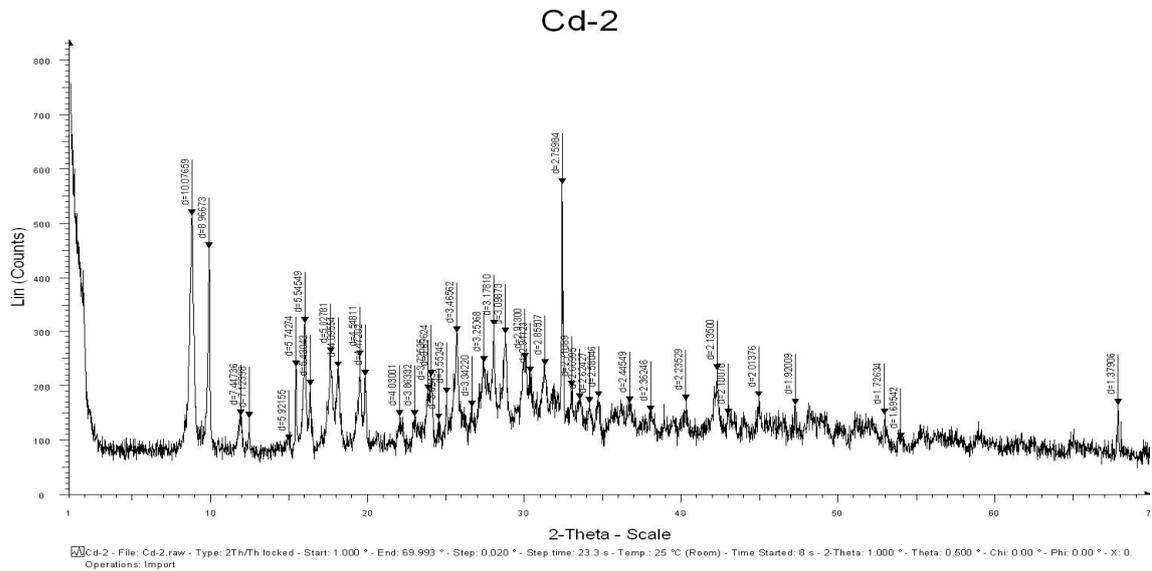


Figure 2 : Le spectre DRX du MOF-Cd

ANNEXES

Cu1

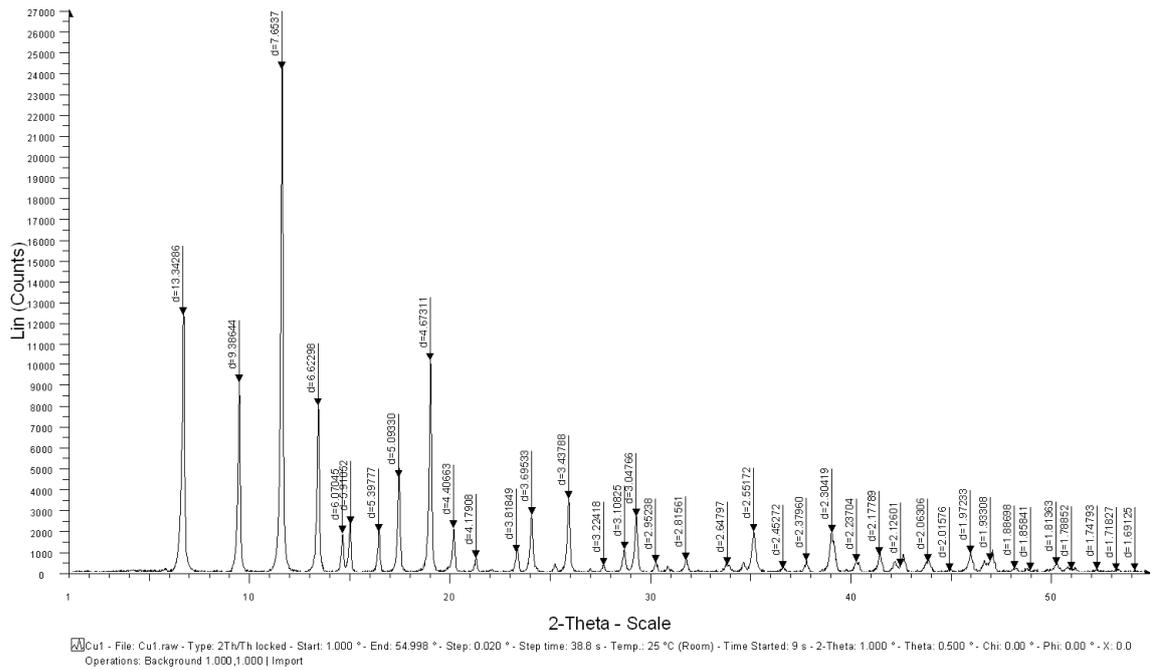


Figure 3 : Le spectre DRX du MOF-Cu

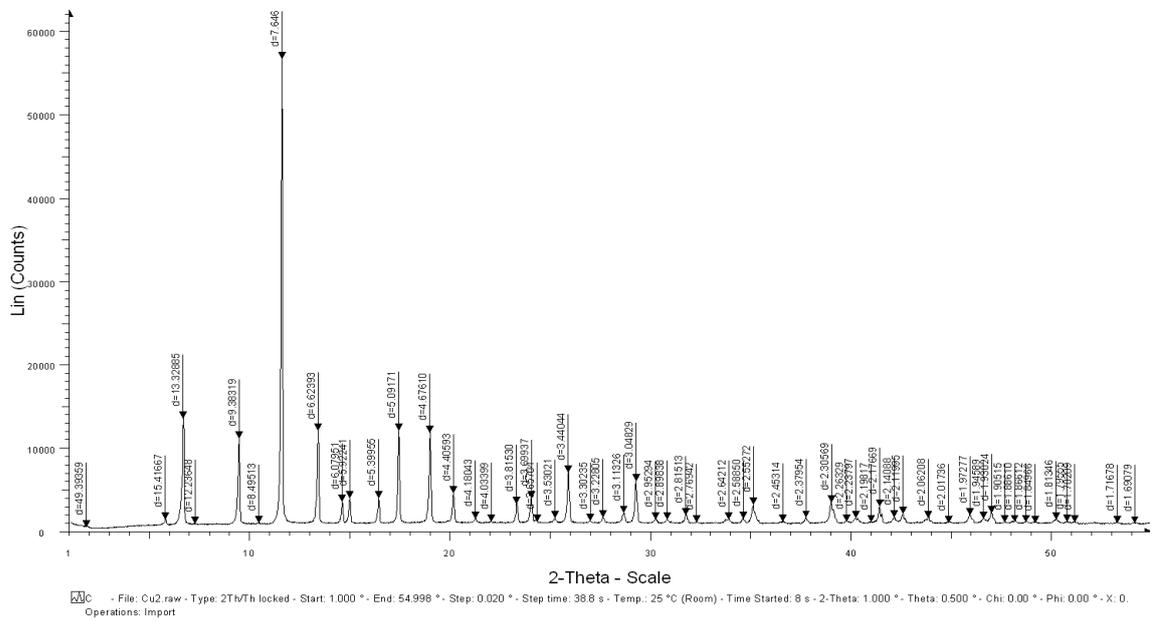


Figure 4 : Le spectre DRX du MOF-Cu

ANNEXES

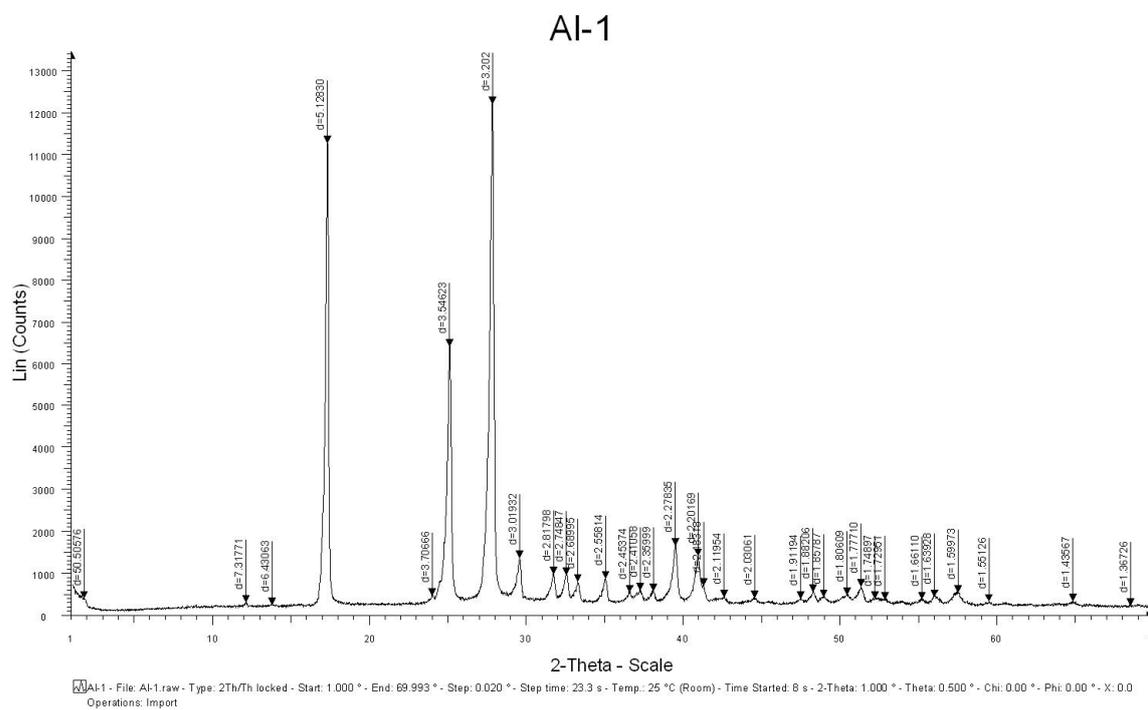


Figure 7 : Le spectre DRX du MOF-Al

ANNEXES

Les spectres IR des MOFs synthétisés

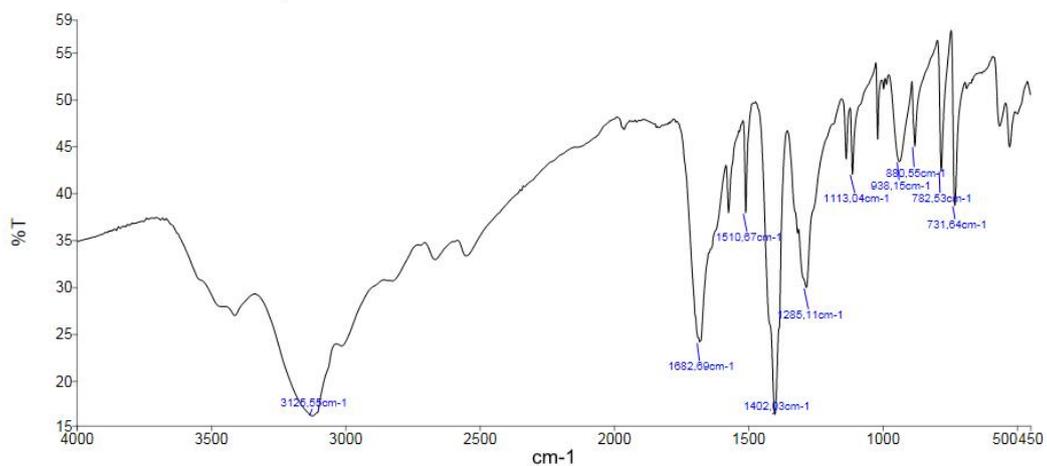


Figure 8 : Le spectre IR du MOF-Cd (Cd-1)

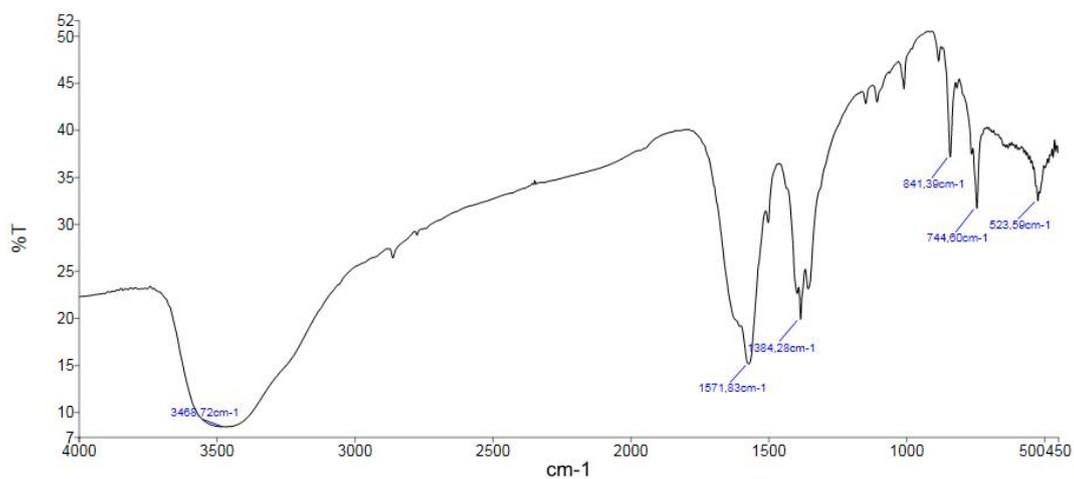


Figure 9 : Le spectre IR du MOF-Cd (Cd-2)

ANNEXES

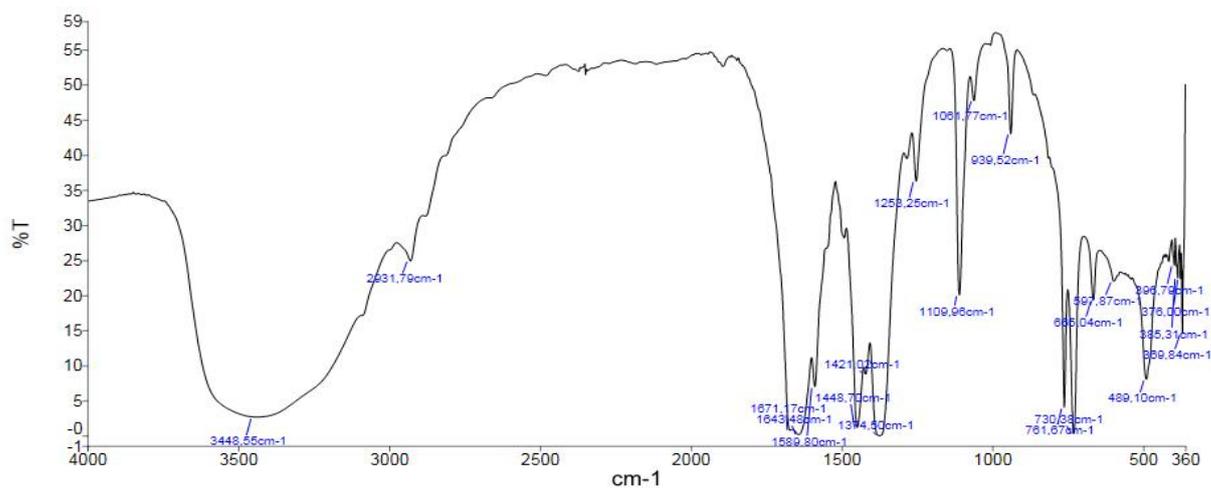


Figure 10 : Le spectre IR du MOF-Cu (Cu-1)

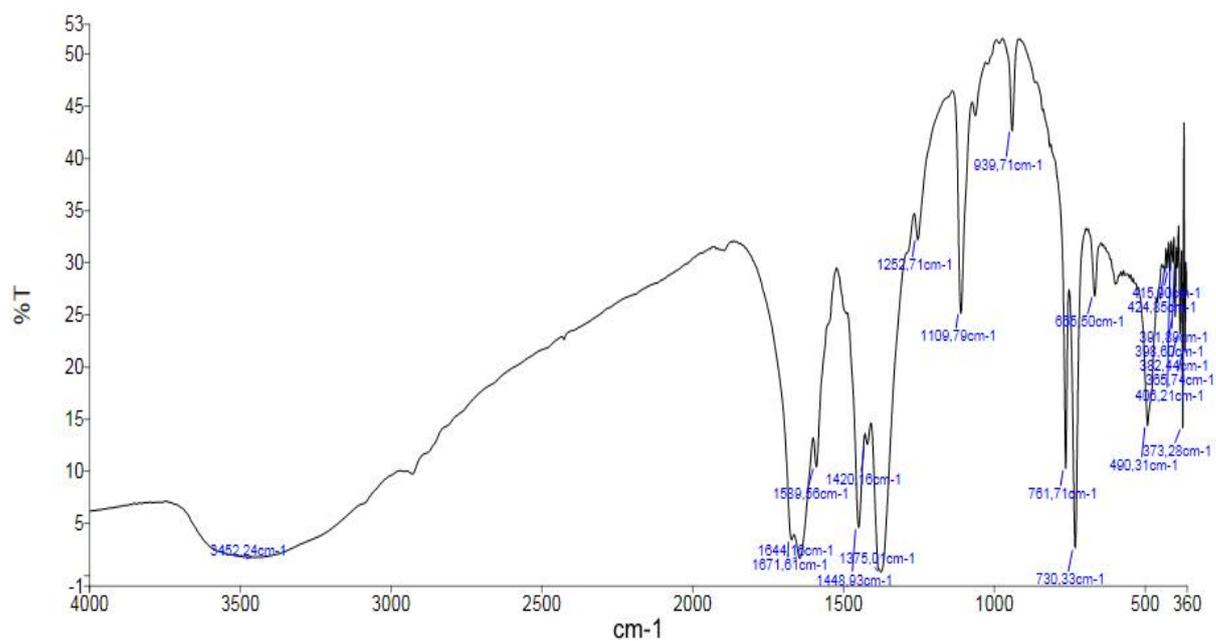


Figure 11 : Le spectre IR du MOF-Cu (Cu-2)

ANNEXES

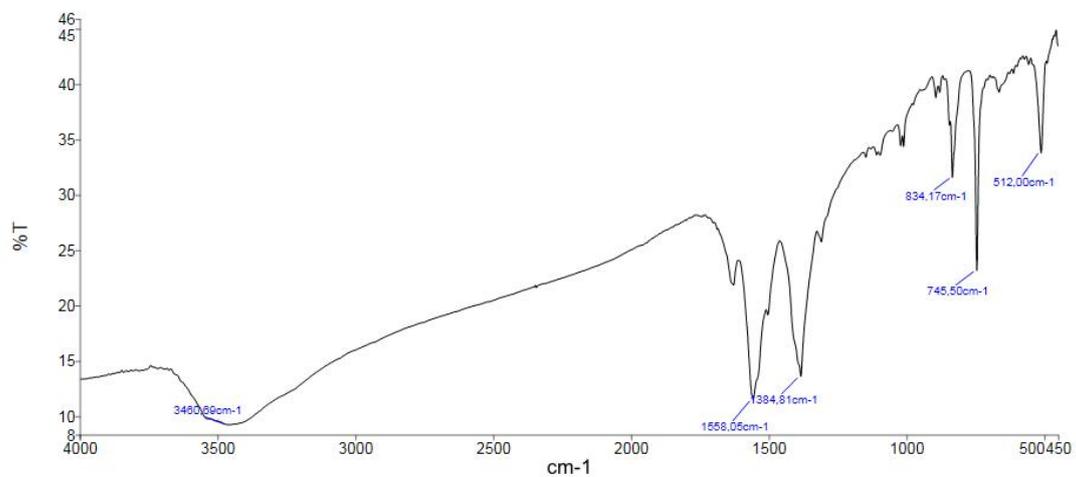


Figure 12 : Le spectre IR du MOF-Pb (Pb-1)

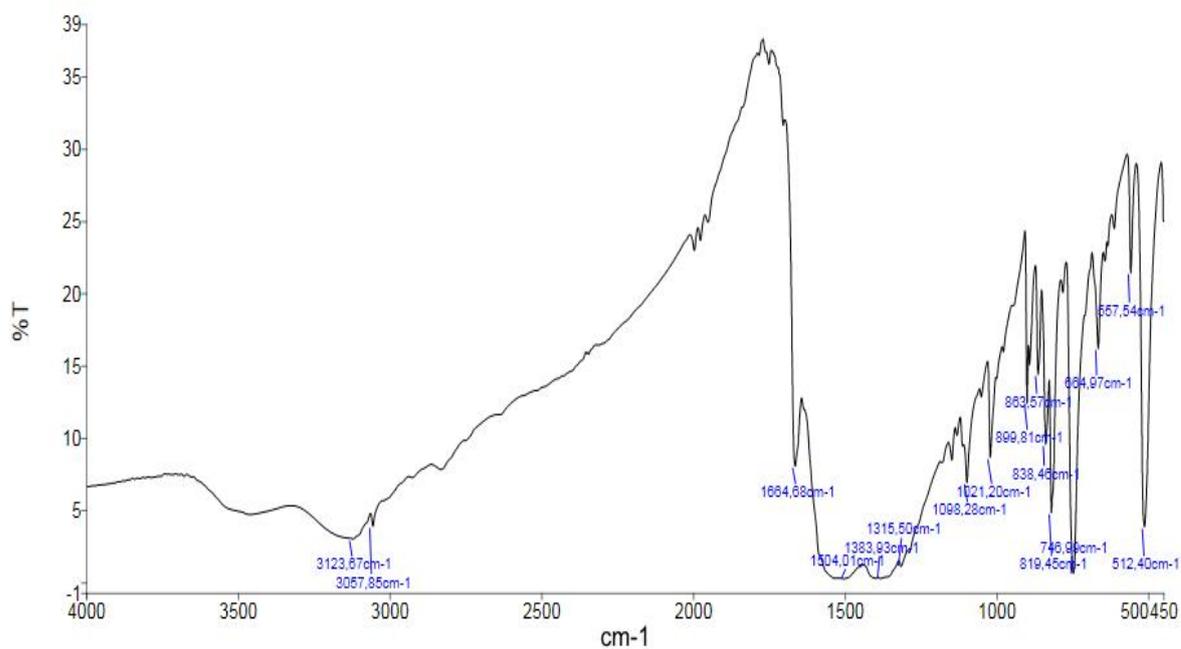


Figure 13 : Le spectre IR du MOF-Pb (Pb-2)

ANNEXES

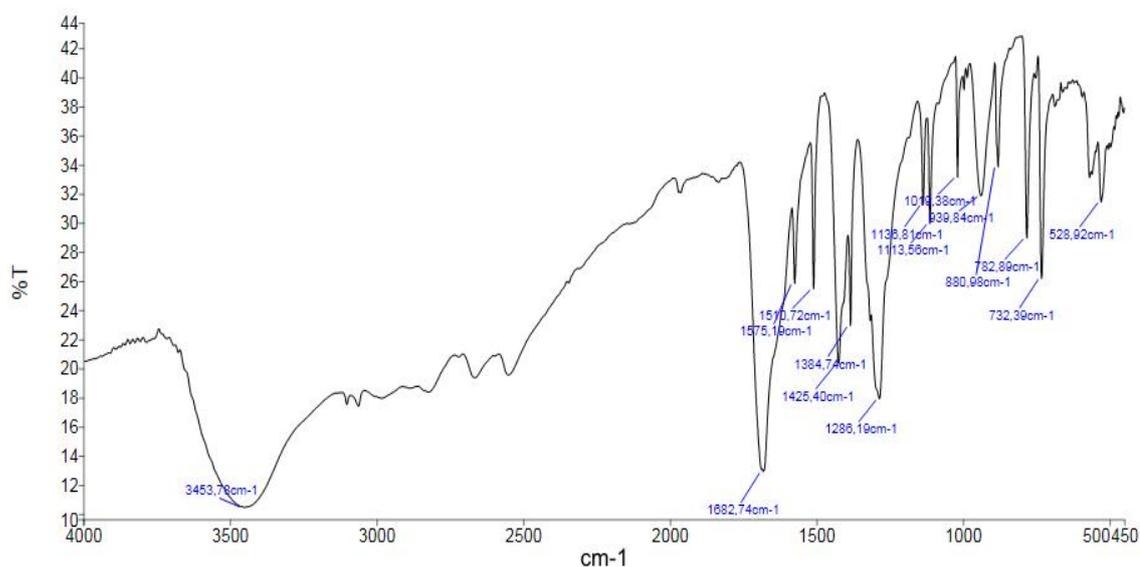
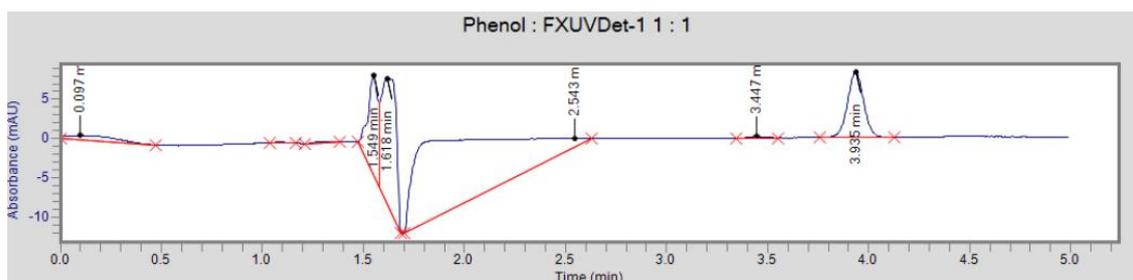


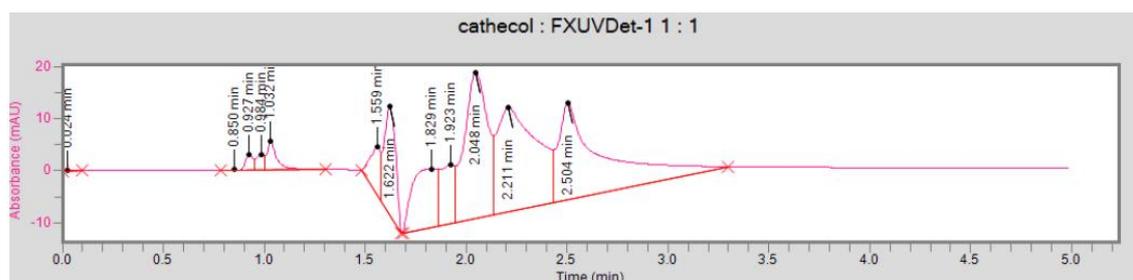
Figure 14 : Le spectre IR du MOF-Al (Al-1)

Les produits intermédiaires de la photodégradation du 4-nitophénol

- Phénol

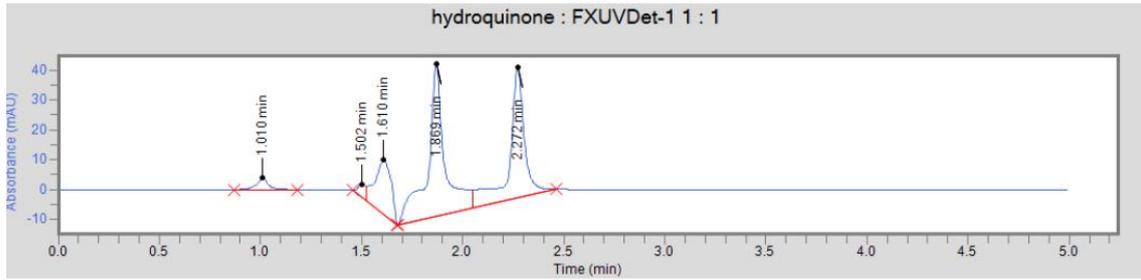


Catéchol

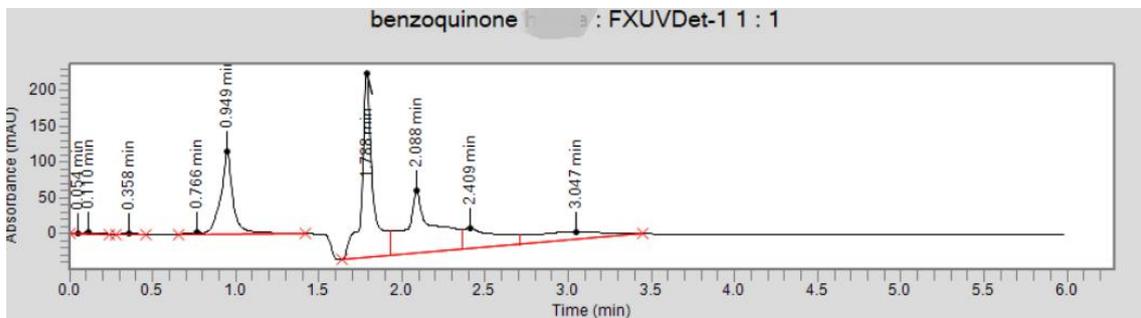


ANNEXES

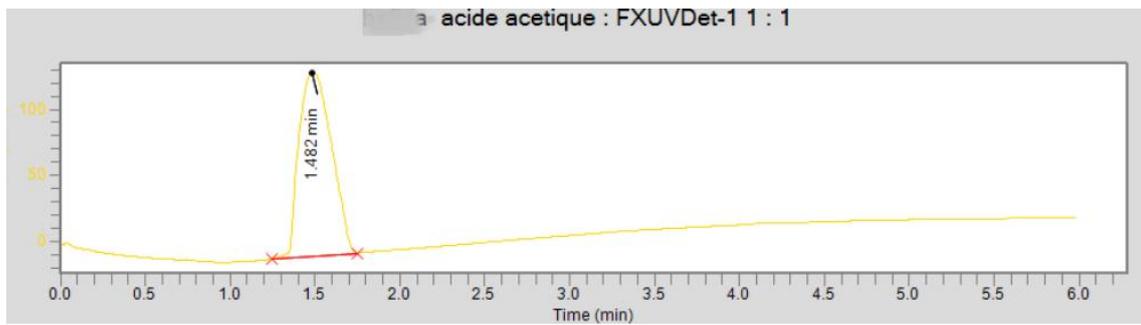
Hydroquinone



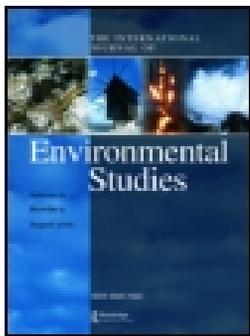
Benzoquinone



Acide acétique



ANNEXES



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

Abdelaziz Arroussi, Hafida Gaffour, Malika Mokhtari & Leila Boukli-Hacene

To cite this article: Abdelaziz Arroussi, Hafida Gaffour, Malika Mokhtari & Leila Boukli-Hacene (2019): 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, DOI: [10.1080/00207233.2019.1584479](https://doi.org/10.1080/00207233.2019.1584479)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/00207233.2019.1584479>



Published online: 08 Mar 2019.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 2



View Crossmark data [↗](#)

ARTICLE



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

Abdelaziz Arroussi^a, Hafida Gaffour^{a,b}, Malika Mokhtari^a and Leila Boukli-Hacene^a

^aLaboratory of Inorganic Chemistry and Environment, Faculty of Sciences, University of Tlemcen, Tlemcen, Algeria; ^bDepartement of Chemistry, University of Adrar, Adrar, Algeria

ABSTRACT

Metal-organic framework nickel (II) benzene tricarboxylate $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (MOF-Ni) has been synthesised under solvothermal conditions and characterised by single crystal X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetric analysis (TGA). The photocatalytic degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using MOF-Ni under UV light irradiation was investigated and showed satisfactory results. A catalytic mechanism is proposed in terms of the HOMO-LUMO (highest occupied molecular orbital-lowest unoccupied molecular orbital) gap and the associated light-induced transition. The results showed that the studied MOF-based photocatalyst can be reused three to five times in the photocatalysis process and can degrade and mineralise 74% and 48% of 4-NP, respectively.

KEYWORDS

MOF-Ni; photocatalyst; organic pollutant; 4-Nitrophenol (4-NP); degradation

Introduction

In the last two decades, metal-organic frameworks (MOFs) have been extensively studied in various fields including gas storage [1,2], catalysis [3,4], drug delivery [5], adsorption [6–9], separation [10,11], polymerisation [12], electrode materials [13,14] and luminescence [15]. Similarly, in wastewater treatment, they have attracted equal attention owing to their high porosity, large surface area and tunable pore size [6,16–19]. Furthermore, their high absorption capacity, ability to encapsulate photosensitisers, and charge transporting behaviour make them highly efficient catalysts for photodegradation and purification of environmental wastewaters [20,21]. Indeed, when a MOF structure is exposed to the light irradiation, electrons freely migrate and allow the production of reactive radical species. This semiconductor-like behaviour makes MOFs efficient photocatalysts.

Since the first application of MOFs as photocatalyst in 2006 [22], many photocatalysis studies have been carried out [23–27]. In 2015, Xu and co-workers reported photocatalytic hydrogen evolution experiments performed by irradiating the solution in the presence of the Fe-MOF using a white-light LED [28]. Recently, Li and co-workers investigated MIL-125-derived mixed phase of TiO_2 and its application in

nitrobenzene degradation [29]. It was found that the new material has better photocatalytic performance than anatase or rutile phase TiO_2 because the constructed structure of energy levels leads to the reduction of electron-hole pairs combination.

Benzene tri-carboxylic acid (H_3BTC) has been used as organic linker in various MOFs [30]. Besides being inexpensive and readily available, BTC anion presents multi-dimensional coordination modes with various metal centres owing to the presence of three carboxylate groups. Here, we report a modified synthesis of $[\text{Ni}_3(\text{BTC})_2, 12\text{H}_2\text{O}]$, single X-ray diffraction analysis and the investigation of this coordination polymer as a new photocatalyst for the degradation of 4 nitrophenol (4-NP).

Experimental

Materials

1,3,5-Benzenetricarboxylic acid (H_3BTC , 98% purity), nickel (II) nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 79%), ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 96%), sulphuric acid (H_2SO_4 , 99%) and dimethylformamide (DMF, 99%) were obtained from Sigma-Aldrich Co. 4-NP (99.5%) and sodium hydroxide (NaOH , 95–97%) were obtained from Fluka Co. All compounds were used as received.

Preparation of MOF-Ni

The compound was synthesised with a slight modification of the method reported by Britt et al. [31]. A solid mixture of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.81 mmol) and 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (1.12 mmol) was dissolved in a mixture of DMF (5 mL), ethanol (5 mL) and water (3 mL). The solution was stirred for 15 min and placed in a stainless-steel vessel, which was heated at 100°C in an oven for 24 h, then cooled to room temperature. The product was filtrated, washed several times with water and ethanol, and then dried to give 0.36 g of the compound.

Characterisation

The structure and crystallinity of the as-synthesised MOFs were characterised by single crystal diffraction. Crystal data were collected on an Xcalibur diffractometer at room temperature with graphite monochromatic $\text{Mo } K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). IR spectrum was recorded in the range of $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ on a Perkin Elmer FT-IR spectrophotometer using a KBr pellet. Thermo-gravimetric analyses were recorded with SDT Q600 V20.9 build 20 (DSC-TGA) operating at $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Analytical procedures

The pH value of solutions was determined using a pH metre (HANNA, pH 301). Chemical oxygen demand (COD) was measured using Loviband MD200 COD VARIO photometer and COD WTW CR 2200 V1.04 heating block. Hydrogen peroxide was monitored by measuring the absorbance at $\lambda = 350 \text{ nm}$ using Lambda 25 Perkin Elmer UV-Vis spectrometer.

Table 1. Crystallographic parameters and summary of data collection of $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Chemical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{Ni}_3$
Crystal system, space group	Monoclinic, I2(C2)
Temperature (K)	293 K
a, b, c (Å)	6.5279 (1), 12.8600(2), 16.1068 (2)
α, β, γ (°)	90°, 90.522 (1), 90°
V (Å ³)	1352.09 (3) Å ³
Z	4
μ (mm ⁻¹)	0.76
No. of measured, independent and observed [$I > 2\sigma(I)$] reflections	4219, 2451, 2449
Rint	0.018
$R[F2 > 2\sigma(F2)]$, $wR(F2)$, S	0.046, 0.116, 1.25
ρ_{max} , ρ_{min} (e ⁻ Å ⁻³)	0.70, -1.78

X-ray analysis

The structure was solved by direct methods using the *SHELXT* program [32], and then refined with full-matrix least-square methods based on F^2 [32] with the aid of the *WINGX* program [33]. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic atomic displacement parameters. H atoms were finally included in their calculated positions.

Table 1 shows parts of crystallographic data and structure refinement. Further crystallographic parameters have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Centre (No. CCDC 1845514).

Application of MOF-Ni as photocatalyst for degradation of 4-NP

The photocatalytic activity of MOF-Ni catalyst was evaluated by photodegradation of 4-NP, as a model pollutant, in aqueous solution under UV irradiation (25 W, 18 mA). All photocatalytic experiments were carried out in a 500 mL photoreactor with constant stirring at room temperature. For degradation of 4-NP, a weighed quantum of catalyst (MOF-Ni) was suspended in 300 mL of 4-NP aqueous solution. Before illumination, the suspension was sufficiently stirred in the dark for 15 min to disperse the catalyst. At regular times of UV irradiation, 3 mL of 4-NP solution was taken and centrifuged to remove the catalysts. Photodegradation of 4-NP was monitored by measuring the maximum absorption peak at 317 nm using a Lambda 25 UV-Vis spectrometer.

Statistical analysis

All the experiments were conducted in triplicate and the statistical mean was calculated by Microsoft Excel 2013.

Results and discussion

Crystal structure

A single crystal analysis was undertaken on the prepared Ni-based MOF, and the crystallographic details analysis revealed that the compound is isostructural with a previously reported Ni-based MOF [34] with a space group transformation from I2

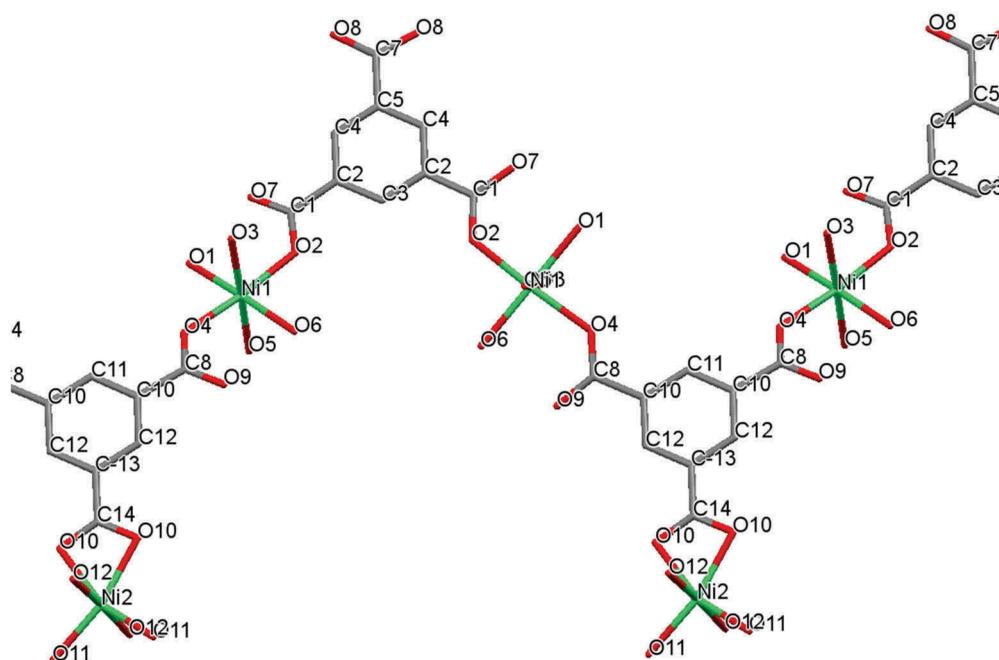


Figure 1. A view of the molecular structure of $\text{Ni}_3(\text{BTC})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, with atoms labelling.

to C2. The structure analysis shows a structure composed of 1D zigzag chains built from two different nickel (II) units and BTC ligands (see [Figure 1](#)). Each metal ion is differently coordinated to carboxylate units: Ni1 is coordinated to two carboxylate ions in axial positions in a nearly perfect octahedral geometry; Ni2 coordinate the second carboxylate unit in a bidentate mode (equatorial positions) in a distorted octahedral geometry. Both Ni1 and Ni2 coordinations are completed by four water molecules. All water molecules are involved in hydrogen bonds to either a carboxylate or water oxygen establishing a huge 3D framework. [Table 2](#) shows selected bond lengths and angles. The bond length and angle values show no significant deviation from those observed for other similar compounds [34].

Table 2. Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for the titled compound.

O1—Ni1	2.062 (3)	O2—Ni1	2.025 (3)
O3—Ni1	2.096 (3)	O4—Ni1	2.023 (3)
O5—Ni1	2.091 (3)	O6—Ni1	2.077 (3)
O10—Ni2	2.101 (3)	O11—Ni2	1.984 (4)
O12—Ni2	2.088 (3)	C14—Ni2	2.441 (5)
O4—Ni1—O2	175.05 (12)	O1—Ni1—O6	176.13 (13)
O4—Ni1—O1	86.32 (11)	O4—Ni1—O6	93.71 (12)
O2—Ni1—O1	91.16 (11)	O2—Ni1—O6	89.09 (11)
O11—Ni2—O10	100.0 (2)	O11—Ni2—C14	130.51 (18)
O12—Ni2—O10	87.85 (13)	O12—Ni2—C14	91.87 (9)
O4—Ni1—O2	175.05 (12)	O1—Ni1—O6	176.13 (13)

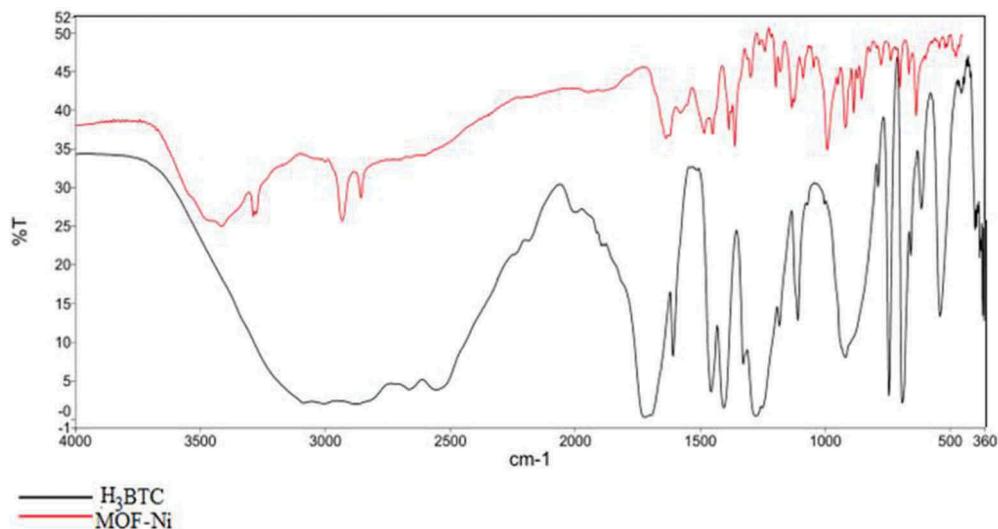


Figure 2. FT-IR spectral analysis of H₃BTC and MOF-Ni.

FT-IR characterisation

FT-IR spectra of MOF-Ni exhibited a significant difference when compared to that of H₃BTC (Figure 2). Peaks at 1636 and 1449 cm⁻¹ are attributed to the stretching vibration of C=O aromatic and C=C aromatic, respectively with a significant shift of the absorption peak of CO group indicating the deprotonation of the carboxylate moieties of the ligand. A wide and intense peak at 3416 cm⁻¹ is related to absorption of water molecules. The band located at 634 cm⁻¹ corresponds to out-of-plane vibration of C-H aromatic bond [35,36].

TGA analysis

The thermogravimetric analysis (TGA) of MOF-Ni (Figure 3) shows two major weight losses. The elimination of water molecules occurs at 100°C. A weight loss of 62% was noted at temperature up to 400°C. Above 400°C, a second weight loss is observed which can be assigned to the decomposition of the organic ligand [37]. At 600°C, the residue weight was about 26%.

Photocatalytic degradation of 4-NP

Effect of initial pH

The pH value must be studied and monitored in the photocatalytic oxidation processes because it affects the production of hydroxyl radical, a powerful oxidising agent, dissociation of compounds in the solution, and the charge of the catalyst surface. In this approach, the effect of solution pH on the efficiency of the photodegradation

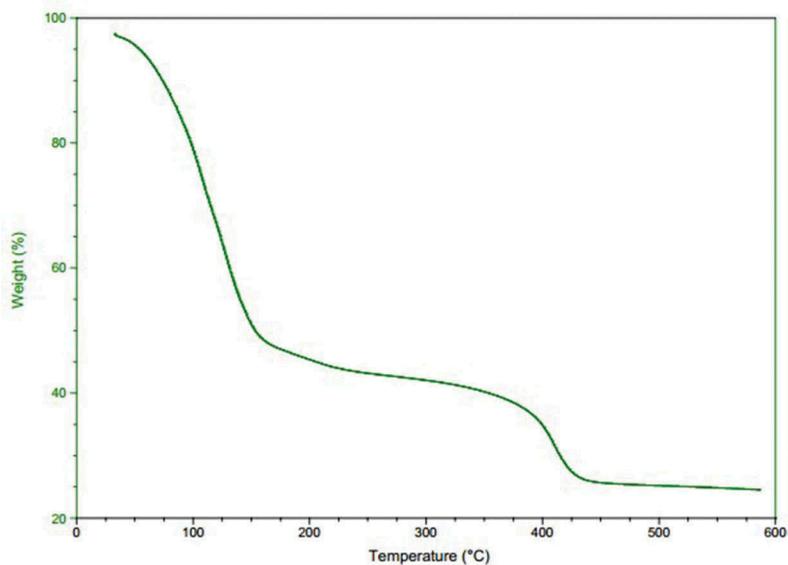


Figure 3. TGA analysis of the MOF-Ni.

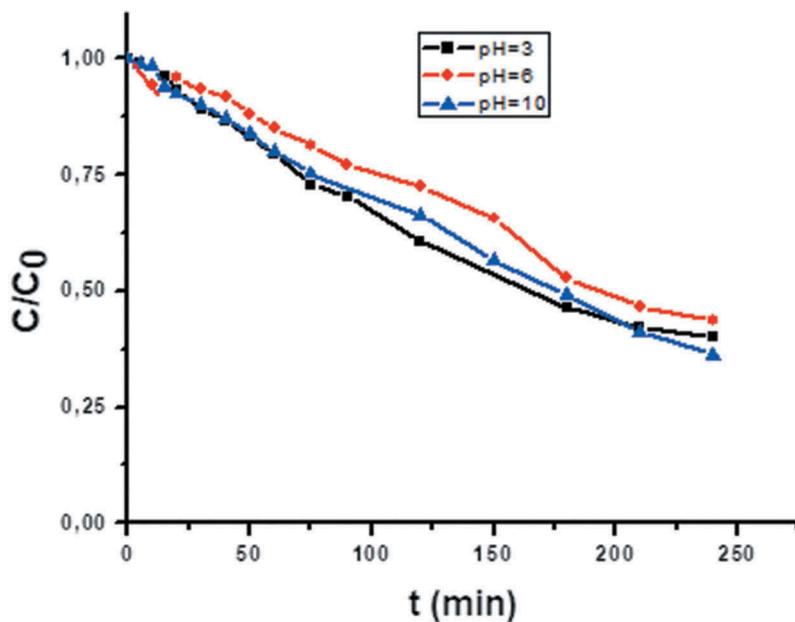


Figure 4. Effect of the pH on degradation of 4-NP ([4-NP] = 20 mg/L, [MOF-Ni] = 0.025g/L, $V = 300$ mL).

process was investigated in the pH range of 3–10, maintaining the other parameters constant. Best photodegradation of 4-NP (64%) was obtained at pH 10, using 0.025 g/L of MOF-Ni as first suggested weight (Figure 4).

In aqueous solution at alkaline medium, the adsorption of anions (phenolate ions) is favoured, and the interaction of 4-NP molecules and the catalyst surface is optimum, resulting in the best degradation efficiency [38,39].

At pH lower than 10, the decrease in the degradation efficiency may be caused by the repulsion between the surface of MOF-Ni and anions of 4-NP. These results are slightly different from those in the literature [40,41].

Effect of MOF-Ni concentration

The influence of the catalyst amount on the photodegradation of 4-NP was investigated over the concentration range of 0.025–0.5g/L (see Figure 5). Maximum photodegradation of pollutant was observed at 0.1g/L, which can be caused by:

- The insufficiency of the photocatalyst concentration (<0.1g/L) to destruct 20 mg/L of 4-NP.
- The agglomeration of MOF-Ni particles at their high concentration (>0.1 g/L), decreasing the accessible surface-active sites and OH radicals generated during the illumination of particles by UV irradiation [42–45]. These entities reacted on the 4-NP molecules to produce 4-nitrocatechol, catechol, hydroquinone, benzoquinone and organic acids.

Effect of 4-NP concentration

Any treatment process was affected by the concentration of studied pollutant. The effect of this parametre was carried out over the concentration range of 10–40 mg/L. The

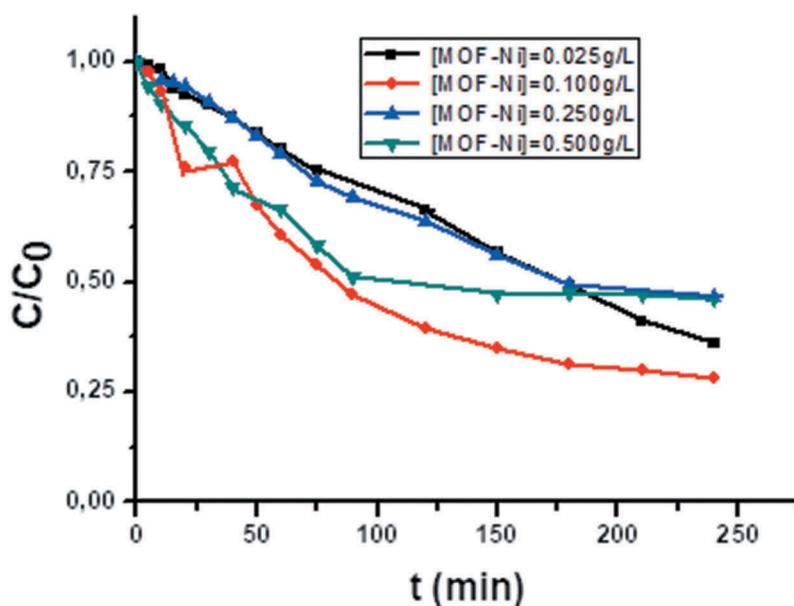


Figure 5. Effect of MOF-Ni on the degradation of 4-nitrophenol (pH = 10, [4-NP] = 20 mg/L, V = 300 mL).

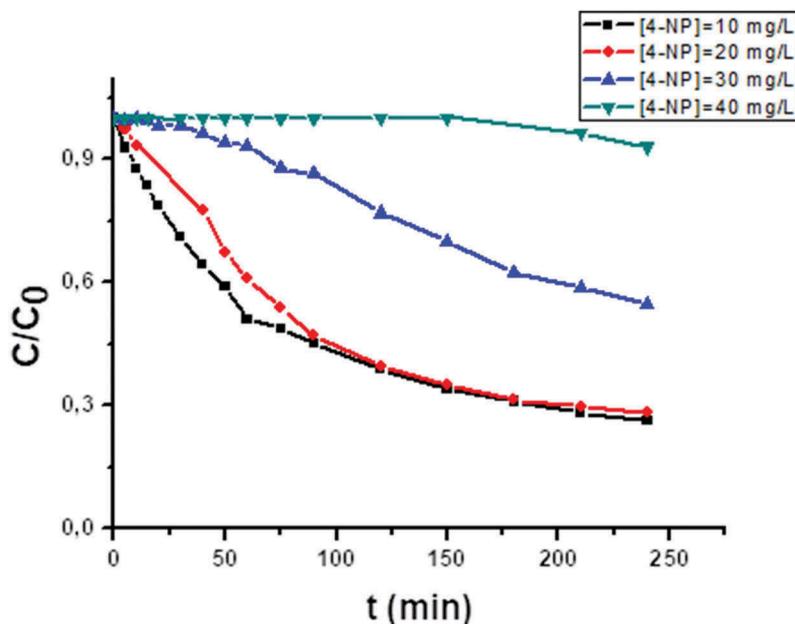


Figure 6. Effect of [4-NP] on degradation of 4-NP (pH = 10. [MOF-Ni] = 0.1 g/L, V = 300 mL).

photodegradation of 4-NP was important at 10 and 20 mg/L of 4-NP (74%), decreasing thereafter (Figure 6). These results can be explained by the important rate of transfer phenomena between catalyst surface and dissolved particles of 4-NP at low concentrations of these organic molecules. But, when the concentration of 4-NP was more than 20 mg/L, the active sites of photocatalyst can be saturated and they reached the reduction of HO. Further, the irradiation of catalyst was difficult with 4-NP molecules (absorbed UV and covered catalyst) [46].

Determination of COD; peroxide, nitrates and nitrites concentrations

The aim of the photocatalytic process is to mineralise the organic matter. The photodegradation of 4-NP in the presence of MOF-Ni catalyst was accompanied with the COD measure (Figure 7).

The mineralisation of 4-NP (20 mg/L), using 0.1 g/L of MOF-Ni, indicated the COD value of 48% at 120 min of irradiation. It remained constant for 60 min, decreasing thereafter. This variation of 4-NP photodegradation was accompanied with an increase in H₂O₂ concentration to reach a limit value of 0.11 mmol/L after 180 min of reaction. This value remained constant until 240 min. Hence, the destruction of 4-NP was carried out with the performance of generated HO and H₂O₂ in the reaction medium [47].

The concentrations of nitrites and nitrates generated during this elimination process, increased from 0 to 4.241 and 4.099 mg/L, respectively. But, after 180 min, these values decreased. This could be explained by the successive oxidation and cleavage of 4-NP and/or by-products; mainly, with hydroxyl radicals [46].

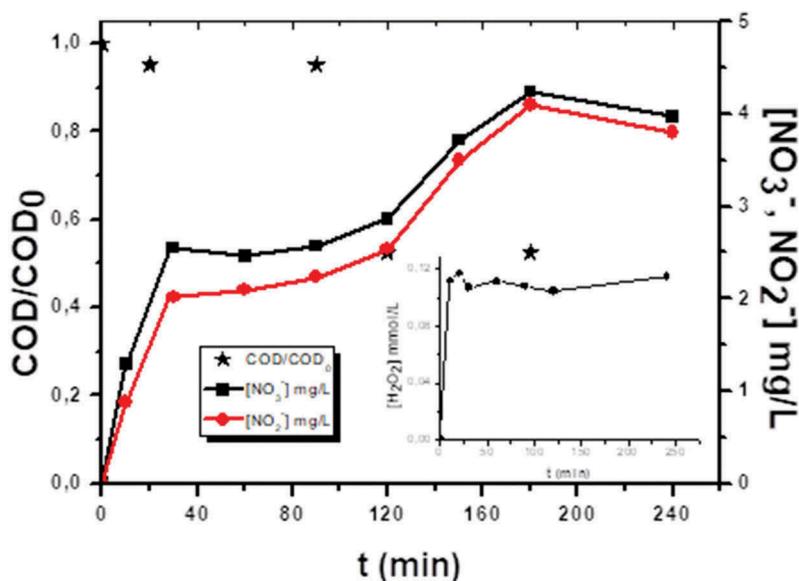


Figure 7. Monitoring of COD, nitrates, nitrites and H_2O_2 ([4-NP] = 20 mg/L. [MOF-Ni] = 0.1 g/L, pH = 10, V = 300 mL).

Photocatalytic mechanism approach

Figure 8 shows a suggested mechanism of 4-NP photodegradation. It can be seen that the illumination of MOF-Ni particles involved the excitation of electrons from the valence band (VB) to conduction band (CB) and positive holes (h^+) in VB.

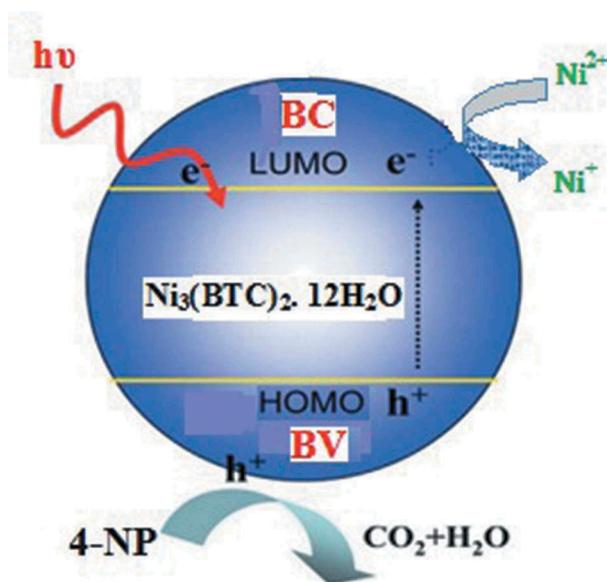


Figure 8. Schematic diagram of MOF-Ni photoexcitation and photocatalytic mechanism of 4-NP under UV irradiation [48,50].

These h^+ were responsible for the oxidation of water molecules to hydroxyl radicals. Meanwhile, the migrated electrons reduced O_2 to the superoxide radical (O_2^-) and the Ni^{2+} ions in the centre of MOF-Ni into Ni^+ and/or Ni metal. Therefore, the degradation of 4-NP was achieved by OH action [48–51].

The reusability of MOF-Ni was investigated after washing the used particles by ionised water and drying at room temperature. The results showed that this used photocatalyst could be reused three to five times in the photocatalysis process.

Proposed pilot study

Without effective global action on climate change and global warming, there will be serious effects on natural ecosystems, and on the resilience, security and well-being of the population. The effects of climate change on resources and access to water are already visible and are multiple. On the one hand, droughts are increasing in many parts of the world. They will expose more than a third of the world population to periods of water stress. One consequence is the reduction of deep-water resources. Concerned populations must use surface water that is unhealthy. On the other hand, high rainfall events and melting snow and ice are a factor in soil erosion and faster dispersion of pollutants in groundwater.

Nitrophenols (NPs) are nitroaromatic products widely used in the environment as intermediates in the preparation of carbonaceous chemicals, petrochemicals, dyes, explosives, pesticides and by-products of chemical degradation and pharmaceutical products. These compounds were classified among 114 toxic and dangerous pollutants, owing to their carcinogenicity, irritation (skin, eyes, soft tissue). There is an urgent need to reduce the use of NPs by using alternative products with the same effect and low toxicity. At least contaminated wastewater in all factories must be handled with care.

Compared to classic methods of pollutant treatment (adsorption, extraction, etc.), AOPs represent a potential alternative approach able to destroy and to reduce the aqueous recalcitrant pollutant ratio with the action of hydroxyl radicals, produced during the treatment. OAPs methods also allow the mineralisation, in an aqueous medium, of organic pollutants which are toxic for human beings and the environment. Degradation of organic pollutants by photodissociation type processes could be significantly accelerated in the presence of a heterogeneous catalyst. Many advanced oxidation processes have been studied at the laboratory scale (reaction mechanisms, kinetic study, etc.) [52–56] or at the pilot scale (feasibility study, technical-economic evaluation, etc.) [57].

To develop our work, we present here a proposal of a pilot scheme for the photodegradation of 6000 cm^3 of 4-NP in the presence of MOF-Ni in the semi-pilot scale. Experiments are carried out in a 10,000 cm^3 Pyrex glass photoreactor recovered with highly polished aluminium film. This reactor consists of a quartz tube (699 mm length, 135-mm-wide inner diameter) surrounded internally by 20 low-pressure UV lamps with maximum emission at 254 nm (18 mA, 25 W). The homogenisation of reaction mixture is reached using recirculation loops as seen in [Figure 9](#).

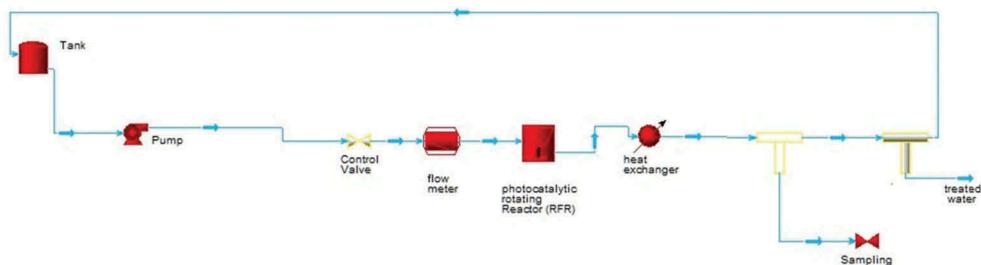


Figure 9. Sketch of the experimental set-up.

The 4-NP aqueous solution (under optimum conditions) stored in tank is pumped to the photoreactor and mixed with appropriate quantum of MOF-Ni (0.6 g) before being exposed to UV irradiations.

Conclusion

MOF-Ni as a novel heterogeneous photocatalyst has been synthesised, characterised by single X-ray diffraction, FT-IR and TGA analysis. The photodegradation investigation of an organic pollutant 4-NP under UV light irradiation showed that the titled MOF can degrade 74% of 4-NP under operator conditions of pH = 10, [4-NP] = 20 mg/L, [MOF-Ni] = 0.1 g/L, V = 300 mL. The COD measurement revealed a mineralisation of 48% after 120 min. A catalytic mechanism is proposed in terms of the HOMO-LUMO gap and the associated light-induced transition. The photocatalytic results indicate that the non-modified MOF exhibits good photocatalytic activity for the degradation of 4-NP and could be a promising heterogeneous photocatalyst.

Acknowledgements

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

Disclosure statement

No potential conflict of interest was reported by the authors.

References

- [1] Raj, M.C., Senthilkumar, S., Somani, R.S., and Bajaj, H.C., 2016, Preparation, characterization and hydrogen sorption study of MIL-101(Cr) pellets. *International Journal of Environmental Studies* 73, 357–368. doi:10.1080/00207233.2016.1165477
- [2] Alhasan, S., Carriveau, R., and Ting, D.S.-K., 2016, A review of adsorbed natural gas storage technologies. *International Journal of Environmental Studies* 73, 343–356. doi:10.1080/00207233.2016.1165476
- [3] Panchenko, V.N., Timofeeva, M.N., and Jhung, S.H., 2016, Acid-base properties and catalytic activity of metal-organic frameworks: A view from spectroscopic and semiempirical methods. *Catalysis Reviews* 58, 209–307. doi:10.1080/01614940.2016.1128193

- [4] Chughtai, A.H., Ahmad, N., Younus, H.A., Laypkov, A., and Verpoort, F., 2015, Metal – Organic frameworks: Versatile heterogeneous catalysts for efficient catalytic organic transformations. *Chemical Society Reviews* **44**, 6804–6849. doi:10.1039/C4CS00395K
- [5] Horcajada, P., Gref, R., Baati, T., Allan, P.K., Maurin, G., Couvreur, P., Férey, G., Morris, R.E., and Serre, C., 2012, Metal-organic frameworks in biomedicine. *Chemical Reviews* **112**, 1232–1268. doi:10.1021/cr200256v
- [6] Yilmaz, E., Sert, E., and Atalay, F.S., 2016, Synthesis, characterization of a metal organic framework: MIL-53 (Fe) and adsorption mechanisms of methyl red onto MIL-53 (Fe). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **65**, 323–330. doi:10.1016/j.jtice.2016.05.028
- [7] Wang, L., Huang, Z., Zhang, M., and Chai, B., 2012, Adsorption of methylene blue from aqueous solution on modified ACFs by chemical vapor deposition. *Chemical Engineering Journal* **189**, 168–174. doi:10.1016/j.cej.2012.02.049
- [8] Hamed, M.M., Ahmed, I.M., and Metwally, S.S., 2014, Adsorptive removal of methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **20**, 2370–2377. doi:10.1016/j.jiec.2013.10.015
- [9] Zhao, X., Liu, S., Tang, Z., Niu, H., Cai, Y., Meng, W., Wu, F.A., and Giesy, J.P., 2015, Synthesis of magnetic metal-organic framework (MOF) for efficient removal of organic dyes from water. *Scientific Reports* **5**, 11849. doi:10.1038/srep11849
- [10] Li, J.R., Sculley, J., and Zhou, H.C., 2012, Metal-organic frameworks for separations. *Chemical Reviews* **112**, 869–932. doi:10.1021/cr200190s
- [11] Li, J.R., Kuppler, R.J., and Zhou, H.C., 2009, Selective gas adsorption and separation in metal organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **38**, 1477–1504. doi:10.1039/b802426j
- [12] Uemura, T., Yanai, N., and Kitagawa, S., 2009, Polymerization reactions in porous coordination polymers. *Chemical Society Reviews* **38**, 1228–1236. doi:10.1039/b802583p
- [13] Férey, G., Millange, F., Morcrette, M., Serre, C., Doublet, M.-L., Grenèche, J.-M., and Tarascon, J.M., 2007, Mixed-valence Li/Fe-based metal-organic frameworks with both reversible redox and sorption properties. *Angewandte Chemie* **119**, 3323–3327. doi:10.1002/(ISSN)1521-3757
- [14] Bagheri, M., Masoomi, M.Y., Morsali, A., and Schoedel, A., 2016, Two-dimensional host-guest metal-organic framework sensor with high selectivity and sensitivity to picric acid. *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 21472–21479. doi:10.1021/acsami.6b06955
- [15] Hu, Z., Deibert, B.J., and Li, J., 2014, Luminescent metal –Organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chemical Society Reviews* **43**, 5815–5840. doi:10.1039/C4CS00010B
- [16] Dias, E.M. and Petit, C., 2015, Towards the use of metal –Organic frameworks for water reuse: A review of the recent advances in the field of organic pollutants removal and degradation and the next steps in the field. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 22484–22506.
- [17] Tan, F., Liu, M., Li, K., Wang, Y., Wang, J., Guo, X., Zhang, G., and Song, C., 2016, Facile synthesis of size-controlled MIL-100(Fe) with excellent adsorption capacity for methylene blue. *Chemical Engineering Journal* **281**, 360–367. doi:10.1016/j.cej.2015.06.044
- [18] Ricco, R., Malfatti, L., Takahashi, M., Hill, A.J., and Falcaro, P., 2013, Applications of magnetic metal –Organic framework composites. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 13033–13045. doi:10.1039/c3ta13140h
- [19] Cui, Y., Li, B., He, H., Zhou, W., Chen, B., and Qian, G., 2016, Metal-organic frameworks as platforms for functional materials. *Accounts of Chemical Research* **49**, 483–493. doi:10.1021/acs.accounts.5b00530
- [20] Li, R., Wu, S.K., Wan, X.Y., Xu, H.X., and Xiong, Y.J., 2016, Nanozymes in bionanotechnology: From sensing to therapeutics and beyond. *Inorganic Chemistry Frontiers* **3**, 41–60. doi:10.1039/C5QI00240K
- [21] Fu, Y.H., Sun, D.R., Chen, Y.J., Huang, R.K., Ding, Z.X., Fu, X.Z., and Li, Z.H., 2012, An amine-functionalized titanium metal-organic framework photocatalyst with visible-light-

- induced activity for CO₂ reduction. *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 3364–3367. doi:10.1002/anie.201108357
- [22] Mahata, P., Madras, G., and Natarajan, S., 2006, Novel photocatalysts for the decomposition of organic dyes based on metal-organic framework compounds. *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 13759–13768. doi:10.1021/jp0622381
- [23] Du, J.J., Yuan, Y.P., Sun, J.X., Peng, F.M., Jiang, X., Qiu, L.G., Xie, A.J., Shen, Y.H., and Zhu, J.F., 2011, New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye. *Journal of Hazardous Materials* **190**, 945–951. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.04.029
- [24] Llabrés i Xamena, F. X., Corma, A. and Garcia, H, 2007, Applications for Metal–Organic Frameworks (MOFs) as quantum dot semiconductors. *Journal of Physical Chemistry C* **111**, 80–85. doi:10.1021/jp063600e
- [25] Ai, L., Zhang, C., Li, L., and Jiang, J., 2014, Iron terephthalate metal–Organic framework: Revealing the effective activation of hydrogen peroxide for the degradation of organic dye under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental* **148–149**, 191–200. doi:10.1016/j.apcatb.2013.10.056
- [26] Zhang, C.-F., Qiu, L.-G., Ke, F., Zhu, Y.-J., Yuan, Y.-P., Xu, G.-S., and Jiang, X., 2013, A novel magnetic recyclable photocatalyst based on a core–Shell metal–Organic framework Fe₃O₄@MIL-100(Fe) for the decolorization of methylene blue dye. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 14329–14334. doi:10.1039/c3ta13030d
- [27] Wen, T. and Zhang, J., 2013, A multifunctional helical Cu(I) coordination polymer with mechanochromic, sensing and photocatalytic properties. *Chemical Communications* **49**, 5660–5662. doi:10.1039/c3cc42241k
- [28] Xu, J.-Y., Zhai, X.-P., Gao, L.-F., Chen, P., Zhao, M., Yang, H.-B., Cao, D.-F., Wang, Q., and Zhang, H.-L., 2016, In situ preparation of a MOF-derived magnetic carbonaceous catalyst for visible-light-driven hydrogen evolution. *RSC Advances* **6**, 2011–2018. doi:10.1039/C5RA23838B
- [29] Li, J., Xu, X., Liu, X., Qin, W., Wang, M., and Pan, L., 2017, Metal-organic frameworks derived cake-like anatase/rutile mixed phase TiO₂ for highly efficient photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds* **690**, 640–646. doi:10.1016/j.jallcom.2016.08.176
- [30] Wade, C.R. and And Dincă, M., 2012, Investigation of the synthesis, activation, and isosteric heats of CO₂ adsorption of the isostructural series of metal–Organic frameworks M₃(BTC)₂ (M = Cr, Fe, Ni, Cu, Mo, Ru). *Dalton Transactions* **41**, 7931–7938. doi:10.1039/c1dt11660f
- [31] Britt, D., Tranchemontagne, D., and Yaghi, O.M., 2008, Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **33**, 11623–11627. doi:10.1073/pnas.0804900105
- [32] Sheldrick, G.M., 2015, SHELXT - Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances* **71**, 3–8. doi:10.1107/S2053273314026370
- [33] Farrugia, L.J., 1999, WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography* **32**, 837–838. doi:10.1107/S0021889899006020
- [34] Nadeem, M.A., Bhadhbhadeb, M., and Stride, J.A., 2010, Four new coordination polymers constructed from benzene tricarboxylic acid: Synthesis, crystal structure, thermal and magnetic properties. *Dalton Transactions* **39**, 9860–9865. doi:10.1039/c0dt00600a
- [35] Marooshes, M. and Passel, V.A., 1955, The infrared spectra of aromatic compounds I. The out-of-plane C-H bending vibrations in the region 625–900 cm⁻¹. *Spectrochimica Acta* **7**, 14–24. doi:10.1016/0371-1951(55)80085-9
- [36] González-Sánchez, F., 1958, Infra-red spectra of the benzene carboxylic acids. *Spectrochimica Acta* **12**, 17–33. doi:10.1016/0371-1951(58)80123-X
- [37] Israr, F., Chun, D., Kim, Y., and Kim, D.K., 2016, High yield synthesis of Ni-BTC metal-organic framework with ultrasonic irradiation: Role of polar aprotic DMF solvent. *Ultrasonics Sonochemistry* **31**, 93–101. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.12.007

- [38] Carp, O., Huisman, C.L., and Reller, A., 2004, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* **32**, 33–177. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001
- [39] Pouredetal, H.R., Motamedi, H., and Amiri, A., 2012, Aromatic compounds photodegradation catalyzed by ZnS and CdS nanoparticles. *Desalination and Water Treatment* **44**, 92–99. doi:10.1080/19443994.2012.691805
- [40] Mosleh, S., Rahimi, M.R., Ghaedi, M., and Dashtian, K., 2016, Sonophotocatalytic degradation of trypan blue and vesuvine dyes in the presence of blue light active photocatalyst of Ag₃PO₄/Bi₂S₃-HKUST-1-MOF: Central composite optimization and synergistic effect study. *Ultrasonics Sonochemistry* **32**, 387–397. doi:10.1016/j.ultsonch.2016.04.007
- [41] Li, H., Wan, J., Ma, Y., Wang, Y., Chen, X., and Guan, Z., 2016, Degradation of refractory dibutyl phthalate by peroxymonosulfate activated with novel catalysts cobalt metal-organic frameworks: Mechanism, performance, and stability. *Journal of Hazardous Materials* **318**, 154–163. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.06.016
- [42] Sun, S.-P., Zeng, X., Li, C., and Lemley, A.T., 2014, Enhanced heterogeneous and homogeneous Fenton-like degradation of carbamazepine by nano-Fe₃O₄/H₂O₂ with nitrilotriacetic acid. *Chemical Engineering Journal* **244**, 44–49. doi:10.1016/j.cej.2014.01.039
- [43] Nezamzadeh-Ejhi, A. and Shahriari, E., 2014, Photocatalytic decolorization of methyl green using Fe(II)-phenanthroline as supported onto zeolite Y. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **20**, 2719–2726. doi:10.1016/j.jiec.2013.10.060
- [44] Bahrami, M. and Nezamzadeh-Ejhi, A., 2014, Effect of supporting and hybridizing of FeO and ZnO semiconductors onto an Iranian clinoptilolite nano-particles and the effect of ZnO/FeO ratio in the solar photodegradation of fish ponds waste water. *Materials Science in Semiconductor Processing* **27**, 833–840. doi:10.1016/j.mssp.2014.08.030
- [45] Amiri, M. and Nezamzadeh-Ejhi, A., 2015, Improvement of the photocatalytic activity of cupric oxide by deposition onto a natural clinoptilolite substrate. *Materials Science in Semiconductor Processing* **31**, 501–508. doi:10.1016/j.mssp.2014.12.030
- [46] Gaffour, H. and Mokhtari, M., 2016, Photocatalytic degradation of 4-nitrophenol using TiO₂ + Fe₂O₃ and TiO₂/Fe₂O₃-supported bentonite as heterogeneous catalysts. *Research on Chemical Intermediates* **42**, 6025–6038. doi:10.1007/s11164-016-2436-8
- [47] Li, X., Huang, Z., Liu, Z., Diaoa, K., Fana, G., Huang, Z., and Tana, X., 2016, In situ photocalorimetry: An alternative approach to study photocatalysis by tracing heat changes and kinetics. *Applied Catalysis B: Environmental* **181**, 79–87. doi:10.1016/j.apcatb.2015.07.036
- [48] Wang, -C.-C., Du, X.-D., Guo, J., Li, -X.-X., Wang, P., and Zhang, J., 2016, Photocatalytic Cr(VI) reduction in metal-organic frameworks: A mini-review. *Applied Catalysis B: Environmental* **193**, 198–216. doi:10.1016/j.apcatb.2016.04.030
- [49] Kozlova, E.A., Panchenko, V.N., Hasan, Z., Khan, N.A., Timofeeva, M.N., and Jhung, S.H., 2016, Photoreactivity of metal-organic frameworks in the decolorization of methylene blue in aqueous solution. *Catalysis Today* **266**, 136–143. doi:10.1016/j.cattod.2015.07.026
- [50] Wang, F., Wang, C., Yu, Z., Xu, K., Li, X., and Fu, Y., 2016, Two multifunctional Mn(II) metal-Organic frameworks: Synthesis, structures and applications as photocatalysis and luminescent sensor. *Polyhedron* **105**, 49–55. doi:10.1016/j.poly.2015.11.043
- [51] Wei, X., Wang, K.-X., Guo, -X.-X., and Chen, J.-S., 2012, Single-site photocatalysts with a porous structure. *Proceedings of the Royal Society* **468**, 2099–2112. doi:10.1098/rspa.2012.0071
- [52] Peternel, I.T., Koprivanac, N., Bozic, A.M.L., and Kusic, H.M., 2007, Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **148**, 477–484. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.02.072
- [53] Yu, B., Zeng, J., Gong, L., Yang, X., Zhang, L., and Chen, X., 2008, Photocatalytic degradation investigation of dicofol. *Chinese Science Bulletin* **53**, 27–32. doi:10.1007/s11434-007-0482-8

- [54] Lou, J.-C. and Huang, Y.-J., 2008, Assessing the performance of wastewater treatment with the combination of Fenton and ferrite process. *Environmental Monitoring and Assessment* **151**, 251–258. doi:[10.1007/s10661-008-0266-x](https://doi.org/10.1007/s10661-008-0266-x)
- [55] Bandala, E.R., Peláez, M.A., García-López, A.J., Salgado, M., de, J., and Moeller, G., 2008, Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **47**, 169–176. doi:[10.1016/j.cep.2007.02.010](https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.02.010)
- [56] Orozco, S.L., Bandala, E.R., Arancibia-Bulnes, C.A., Serrano, B., Suárez-Parra, R., and Hernández-Pérez, I., 2008, Effect of iron salt on the color removal of water containing the azo-dye reactive blue 69 using photo-assisted Fe (II)/H₂O₂ and Fe (III)/H₂O₂ systems. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **198**, 144–149. doi:[10.1016/j.jphotochem.2008.03.001](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.03.001)
- [57] Krystynik, P., Kluson, P., Hejda, S., Buzek, D., Masin, P., and Tito, D.N., 2014, Semi-pilot scale environment friendly photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with singlet oxygen species—Direct comparison with H₂O₂/UV-C reaction system. *Applied Catalysis B: Environmental* **160**, 506–513. doi:[10.1016/j.apcatb.2014.05.051](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.051)

Résumé

Les MOFs (Metal Organic Frameworks) suscitent un énorme intérêt depuis les deux dernières décennies. L'engouement suscité par ces matériaux concerne aussi bien le plan académique et recherche scientifique que le plan industriel, en raison de leurs diverses applications dans des domaines aussi variés que l'environnement, la médecine, la biologie.... etc.

Dans un premier temps nous avons synthétisé une série des MOFs par la méthode solvothermale et à température ambiante. Ensuite, ces MOFs ont été caractérisées par différentes techniques de caractérisation (DRX, IR, ATG, UV-Visible). La seconde partie est consacrée aux applications du MOF-Ni synthétisé : dans la dégradation photocatalytique du 4-nitrophénol et dans l'adsorption d'un colorant textile, le rouge télon lumière.

Durant l'élimination du 4-nitrophénol, les concentrations de H_2O_2 , NO_3^- , NO_2^- ont été contrôlées par spectrophotométrie UV / Vis. L'identification des sous-produits de la dégradation du 4-NP a été réalisée par HPLC. La minéralisation de ce polluant est renforcée par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO). L'application de MOF-Ni en photocatalyse permet d'éliminer 74% de ce polluant après 240 minutes de traitement. En revanche, l'influence de différents paramètres liés au milieu réactionnel, au colorant et à l'adsorbant sur la cinétique d'adsorption du RTL a été étudiée. L'étude de la cinétique d'adsorption montre que le modèle du pseudo-second ordre décrit mieux les résultats de l'adsorption. L'étude de divers paramètres a révélé que l'adsorption est exothermique, se produit en monocouches et impliquerait des interactions électrostatiques.

Mots clés : MOFs, 4-Nitrophénol, photocatalyse, adsorption, colorant textile.

Abstract

MOFs (Metal-Organic Frameworks) have aroused enormous interest in the past two decades. The enthusiasm triggered by these materials concerns both the academic and scientific research fields as well as the industrial one, owing to their diverse applications in various domains as environment, medicine, biology etc....

In the first instance, we synthesized a series of MOFs by the solvothermal method and at room temperature. Then, these MOFs were characterized by different characterization techniques (DRX, IR, ATG, UV-Visible). The second part is devoted to the applications of synthesized MOF-Ni: in the photocatalytic degradation of 4-nitrophenol and the adsorption of a textile dye, telon light red.

During the elimination of 4-nitrophenol, the concentrations of H_2O_2 , NO_3^- , NO_2^- were monitored by UV / Vis spectrophotometry. The identification of the by-products of the degradation of 4-NP was carried out by HPLC. The mineralization of this pollutant is reinforced by the measurement of the chemical oxygen demand (COD). The application of MOF-Ni in photocatalysis eliminates 74% of this pollutant after 240 minutes of treatment. On the other hand, the influence of various parameters linked to the reaction medium, the dye, and the adsorbent on the adsorption kinetics of RTL was studied. The study of the adsorption kinetics shows that the pseudo-second-order model best describes the results of adsorption. The study of various parameters revealed that the adsorption is exothermic, occurs in monolayers way, and would involve electrostatic interactions.

Key words: MOFs, 4-Nitrophenol, photocatalysis, adsorption, textile dye.

ملخص

أثارت الأطر المعدنية العضوية اهتمامًا كبيرًا على مدى العقدين الماضيين. يتعلق الحماس الناتج عن هذه المواد بالأوساط الأكاديمية والبحث العلمي والصناعة، نظرًا لتطبيقاتها المختلفة في مجالات متنوعة مثل البيئة والطب والبيولوجيا وما إلى ذلك

في البداية قمنا بتصنيع مجموعة من المركبات الهجينة بالطريقة الحرارية ثم في درجة حرارة المحيط بعد ذلك استعملنا العديد من تقنيات التوصيف لتوصيف المركبات المنتجة وهي الأشعة تحت الحمراء و تحليل الثقل النوعي ثم أشعة اكس. في الجزء الثاني قمنا بتطبيق المركب المنتج والخاص بمعدن النيكل في مجالين مهمين وهما امتزاز صبغة عضوية والتحلل الضوئي لملوّث عضوي آخر هو 4-نيتروفينول.

أثناء إزالة 4-نيتروفينول، تم رصد تركيزات النترات والنيتريت بجهاز القياس الطيفي ويقاس مدى تحلله بقياس الطلب الكيميائي على الأكسجين. حددت طبيعة المنتجات الثانوية أثناء تفكك هذا الملوّث باستعمال جهاز التحليل اللوني السائل عالي الأداء. تطبيق المركب المنتج في مجال التفكيك الضوئي سمح بالحصول على نسبة تفكك الملوّث 4-نيتروفينول تقدر ب 74% بعد 240د من المعالجة. من ناحية أخرى تمت دراسة تأثير المعلمات المختلفة المتعلقة بوسط التفاعل والصبغة والمادة الماصة على حركية تظهر دراسة حركية الامتزاز أن نموذج الترتيب الثاني يصف بشكل أفضل نتائج الامتزاز. كما كشفت دراسة المعلمات المختلفة أن الامتزاز هو طارد للحرارة، يحدث في طبقات أحادية وقد ينطوي على تفاعلات إلكتروستاتيكية.

كلمات المفتاح: الأطر المعدنية العضوية (الموف)، 4-نيتروفينول، التحفيز الضوئي، الامتزاز، صبغة النسيج،