



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

Mr
SEBBAGH Bilal

Sur le thème

***L'élimination d'un colorant par adsorption sur
des nanomatériaux : cas du Zr-fum MOF***

Soutenu publiquement le 09 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme LOUHIBI SAMIRA	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mme BOUKLI HACENE LEILA	Professeure	Université de Tlemcen	Encadrante
Mme MERGHACHE SALIMA	Professeure	Université de Tlemcen	Examinatrice

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)

BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie

Remerciements

Nous remercions « dieu » tout puissant de nous avoir donné la patience et la force pour terminer ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à M^{lle} **MOKHTARI Malika**, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, directrice du laboratoire **LCIE**, et Responsable de master Chimie DE L'Environnement, de m'avoir permis, de suivre cette formation, pour ses encouragements et sa sympathie.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement **LCIE** de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, sous la direction de Madame **BOUKLI-HACENE Leila**, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, qu'elle veuille trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour la formation scientifique qu'elle m'a donnée, pour sa compréhension, ses encouragements et ses orientations accordés tout au long de ce travail.

Nos remerciements :

À Mme **LOUHIBI Samira** Professeur à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté la présidence de ce jur.

À Mme **MERGHAËCHE Salima** Professeur à l'université de Tlemcen, pour l'intérêt qu'elles ont porté à mon travail et pour avoir accepté de l'examiner.

Enfin,

Tous les enseignants depuis le cycle primaire jusqu'aux études supérieures. Car si nous soutenons aujourd'hui, c'est grâce à leurs fonctions éminentes dans notre réussite, la transmission de leurs connaissances et leur savoir-faire.

Je ne pourrais oublier d'exprimer notre reconnaissance la plus sincère à chacun des membres de laboratoire **LCIE** de l'Université de Tlemcen.

Enfin, nos remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Dédicace

*A mes deux adorables et agréables parents,
mon guide dans ma vie, le symbole de tendresse
nos chères mères et les généreux pères.*

A mes sœurs et frères

*A toute mes amies et mes collègues le long de
nos études*

ABREVIATIONS

MOFs: Metal–organic frameworks

SBU: Secondary Building Uni

COV: Composé organique volatile

ZIF: Zéolitic Imidazolate Frameworks

UIO: University of Oslo.

DMF : N,N- Diméthyl formamide.

FUM: Acide Fumarique.

BET: Brunauer–Emmet–Teller.

DCO: Demande chimique en oxygène

DBO : Demande biochimique en oxygène

RT : Rouge télon

rpm : Rotation par minute

At : Absorbance à l'instant t.

A₀ : Absorbance à l'instant t = 0.

C₀ : Concentration initiale du polluant en mg/l.

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

DRX : Diffraction des rayons X.

IR : spectroscopie infra rouge.

ATG :Analyse thermogravimétrique

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

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

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

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

K : Kelvin.

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

m : La masse d'adsorbant utilisé en gramme

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

mn : Minute.

P : Pression.

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

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

pH : potentielle d'hydrogène.

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

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t.

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

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

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

T : La température absolue.

t: Le temps (mn).

UV : Ultraviolet fournie par la lampe UV.

UV-Visible : Ultraviolet- Visible.

V : Volume de la solution du polluant en L.

ΔH° : L'enthalpie libre.

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

ΔG° : L'énergie libre. .

ΔS° : L'entropie.

λ: La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181 \text{ \AA}$).

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

ρ : la masse volumique (g/ml).

Liste des figures et tableaux

Figure 1 . Nombre d'articles publiés par année sur les MOF [4].....	3
Figure 2. Deux structures de MOFs	4
Figure 3. Assemblage des SBU organiques et inorganiques[7]	5
Figure 4. (a) Méthodes de synthèse couramment utilisées pour la production de MOF ;(b) pourcentage de synthèse synthétisée par différentes méthodes.	6
Figure 5.les application des MOFs	7
Figure 6.Séparation et Storage des gaz.....	7
Figure 7.Illustration schématique des différentes voies d'ingénierie interstitielle des MOF vers des applications catalytiques	8
Figure 8.Schéma montrant les propriétés idéales d'un système de distribution de médicaments basés sur les MOF.	9
Figure 9.Représentation de Zr-MOFs.....	10
Figure 10.Formule chimique de l'acide fumarique et l'ion fumarate.	10
Figure 11.Zr-fum MOF.....	11
Figure 12. Les pores du charbon actif.	12
Figure 13.Les étapes de la cinétique d'adsorption	13
Figure 14. Formule développée du rouge de télon.....	18
Figure 15 : La longueur d'onde maximale du rouge télon.	24
Figure 16 . La courbe d'étalonnage de RT à 500nm.	25
Figure 17. Spectre IR de MOF-801.....	25
Figure 18.: Spectre DRX de Zr-fum MOF ;(a)de littérature ;(b) obtenue.	26
Figure 19. Thermogramme de Zr-fum MOF.	26
Figure 20. Isotherme de Zr-fum MOF.....	27
Figure 21. Photos de MOF-801 à (20 - 100 μm).....	28
Figure 22. Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps d'agitation.	28
Figure 23. L'effet de la masse d'adsorbants sur le rendement d'adsorption du colorant.	29
Figure 24. L'effet de de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption du colorant.	30
Figure 25. Influence du pH sur l'adsorption du colorant	31
Figure 26. L'influence de la température sur le rendement d'adsorption.....	31
Figure 27. L'effet de la vitesse d'agitation sur la décoloration.....	32

Figure 28. La cinétique d'adsorption du colorant.	33
Figure 29. Graphes cinétiques de l'adsorption du RT par le modèle pseudo premier ordre à la température ambiante.	33
Figure 30. Graphes cinétiques de l'adsorption du RT par le modèle pseudo second ordre à la température ambiante.	34
Figure 31. Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.	35
Figure 32. Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.	36
Figure 33. Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin.	37
Figure 34. Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption	38
Figure 35. Représentation graphique de la thermodynamique d'adsorption.	39
Tableau 1. Différences entre physisorption et chimisorption [23].	12
Tableau 2. Les principaux groupes chromophores et auxochromes	17
Tableau 3 : caractéristiques de Zr-MOF	27
Tableau 4. Les différents paramètres obtenus par le modèle cinétique pseudo premier ordre.	34
Tableau 5. Les différents paramètres obtenus par le modèle cinétique pseudo deuxième ordre ..	34
Tableau 6. Principaux paramètres caractérisant les trois modèles d'adsorption.	37
Tableau 7. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption.	39

Table de matière

INTRODUCTION GENERALE.....	1
I. RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES.....	3
I.1. METAL ORGANIQUE FRAMEWORK (MOF).....	3
I.1.1. Introduction	3
I.1.2. Les matériaux poreux de types MOFs	4
I.1.2.1. Définition de MOFs	4
I.1.2.2. Concept d'unité secondaire SBUs	4
I.1.2.3. Synthèse des MOFs	5
I.1.3. Les applications	6
I.1.3.1. Purification, séparation et stockage de gaz	7
I.1.3.2. Catalyse hétérogène	8
I.1.3.3. Applications biomédicales	8
I.1.3.4. Capteur	9
I.1.4. Zr/ fumarate MOFs	9
I.1.4.1. Historique Zr –MOFs.....	9
I.1.4.2. Zr-fumarate MOFs.....	10
I.1.4.3. Synthèse solvothermale.....	10
I.1.4.4. Synthèse à température ambiante	11
I.1.4.5. Applications Zr / fum MOF.....	11
I.2. ADSORPTION	11
I.2.1. Introduction	11
I.2.2. Types d'adsorption	12
I.2.2.1. Adsorption physique	12
I.2.2.2. Adsorption chimique.....	12
I.2.3. Mécanisme d'adsorption	12
I.2.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption	13
I.2.5. Thermodynamique d'adsorption.....	14
I.2.6. Isothermes d'adsorption	14
I.2.6.1. Modèle de Langmuir.....	15
I.2.6.2. Modèle de Freundlich	15
I.2.6.3. Modèle de Temkin	15
I.2.7. Les MOFs comme adsorbants	16

I.2.8.	Adsorption des colorants.....	17
I.2.8.1.	Colorants	17
I.2.8.2.	Colorants et l'environnement	17
I.2.8.3.	Toxicités des colorants.....	17
I.2.8.4.	Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usés	17
I.2.8.5.	Structure du RTL.....	18
II.	MATERIELS ET METHODES	19
II.1.	INTRODUCTION.....	19
II.2.	MATERIEL.....	19
II.3.	TECHNIQUES D'ANALYSE ET CARACTERISATION	19
II.3.1.	Spectrophotomètre UV-visible	19
II.3.2.	Spectrophotomètre Infrarouge	20
II.3.3.	Diffractomètre à rayon X.....	20
II.3.4.	ATG.....	21
II.3.5.	BET	21
II.3.6.	MEB/EDX	21
II.4.	LA PREPARATION DU MOF-801	22
II.5.	PREPARATION DE LA SOLUTION MERE DU COLORANT	22
II.6.	DESCRIPTION DES ESSAIS D'ADSORPTION	22
II.7.	LA CINETIQUE D'ADSORPTION.....	23
III.	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	24
III.1.	DETERMINATION DE LA LONGUEUR D'ONDE D'ADSORPTION MAXIMALE (λ MAX).....	24
III.2.	LA COURBE D'ETALONNAGE.....	24
III.3.	TECHNIQUES D'ANALYSE ET CARACTERISATION	25
III.3.1.	Spectroscopie Infra Rouge.....	25
III.3.2.	Diffraction des rayons X.....	26
III.3.3.	L'Analyse Thermogravimétrique (ATG)	26
III.3.4.	Manométrie d'adsorption/désorption d'azote (BET).....	27
III.3.5.	Microscope à Balayage Electronique (MEB)	27
III.4.	RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES D'ADSORPTION	28
III.4.1.	Effet du temps de contact	28
III.4.2.	Effet de la masse	29

III.4.3. Effet de la concentration initiale du colorant	29
III.4.4. L'effet du pH.....	30
III.4.5. L'effet de la température	31
III.4.6. L'effet de la vitesse d'agitation.....	32
III.5. ETUDE DE LA CINETIQUE.....	32
III.6. MODELISATION DES CINETIQUES D'ADSORPTION.....	33
III.6.1. Le modèle pseudo-premier-ordre.....	33
III.6.2. Le modèle pseudo-second-ordre	34
III.7. MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	35
III.7.1. Modèle de Langmuir	35
III.7.2. Modèle de Freundlich.....	35
III.7.3. Modèle de Temkin	36
III.8. ETUDE DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION	38
III.8. DETERMINATION DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES.....	38
CONCLUSION GENERAL	41
RÉFÉRENCES.....	43

Introduction générale

La qualité et la disponibilité des ressources en eau est sans conteste l'un des grands enjeux de notre siècle. Sa préservation passe par une meilleure gestion des polluants, essentiellement issus des activités humaines. Malheureusement, l'eau douce disponible pour les humains et aussi pour le reste de l'écosystème, représente moins de 1% du volume total d'eau sur terre et la qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme n'est que de 0,1% et n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. Voyons d'où vient la pollution de la ressource en eau et quelles mesures existent pour la contrôler et réduire la menace qu'elle fait peser sur notre environnement.

La pollution de la ressource en eau se caractérise par la présence de micro-organismes, de substances chimiques ou encore de déchets industriels. Elle peut concerner les cours d'eau, les nappes d'eau, les eaux saumâtres mais également l'eau de pluie, la rosée, la neige et la glace polaire. Cette pollution peut avoir des origines diverses : La pollution industrielle, la pollution agricole, la pollution domestique, la pollution accidentelle.

La présence de matières colorantes dans les rejets textiles peut constituer une menace sérieuse pour l'environnement quand elles sont rejetées sans traitement préalable dans la biosphère. Or les sous-produits de dégradation sont plus dangereux la plupart du temps que les colorants eux-mêmes. Il existe plusieurs techniques physico-chimiques telles que coagulation-floculation, l'oxydation chimique, la séparation membranaire, traitement biologique...etc.

L'incapacité des procédés conventionnels à éliminer efficacement plusieurs produits industriels réfractaires ou toxiques ou leur coût très élevé est la preuve qu'il est nécessaire de penser à des techniques avec une efficacité avérée et avec un moindre coût. 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. Malheureusement, la plupart des systèmes d'adsorption utilisent le charbon actif malgré son coût de production.

Dans notre étude nous testerons un nouveau matériau adsorbant synthétisé : Zr fum MOF. Les MOFs (Metal-Organic Frameworks) ou polymères de coordination poreux sont une classe de nouveaux matériaux construits à partir de cluster métallique et de ligand organique lié par une liaison de coordination forte. Leur grande surface spécifique, le volume élevé des micropores et la taille des pores ajustables les rendent des candidats prometteurs dans le domaine de l'adsorption.

Introduction général

Après une introduction générale, ce mémoire sera structuré en trois (03) chapitres :

- ❖ Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les MOFs, le phénomène d'adsorption et les colorants.
- ❖ Le second chapitre présente la partie matérielle et méthodes. Nous décrirons le matériel, la synthèse, la cinétique et les essais d'adsorption.
- ❖ Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus accompagnés d'une discussion.

Une conclusion générale sera présentée en fin du document.

I. Recherches bibliographiques

I.1. Métal organique Framework (MOF)

I.1.1. Introduction

Les réseaux métallo-organiques (MOFs) ou les polymères de coordination sont des matériaux cristallins poreux composés de métal ions et ligands organiques qui ont émergé dans les années 1990. Depuis, ils ont suscité un intérêt croissant pour les équipes de recherche à travers le monde. Souvent comparés aux zéolites en raison de leurs structures microporeuses, les MOFs concèdent une polyvalence accrue en termes de composition chimique, de greffage potentiel et diamètres des pores disponibles. Ces caractéristiques sont toutes intéressantes pour envisager leur utilisation dans divers domaines tels que la catalyse, séparation/stockage du gaz, libération contrôlée de médicaments ou capteurs[1]. Cette dernière a été montrée par les travaux de « Hoskins » et « Robson » en 1989 [2], ensuite cette théorie a été développée par « Yaghi » et « O'Keeffe » en additionnant la possibilité de prévoir la topologie adaptée par réseau. A partir de l'année 1995 le terme « metal-organic frameworks » est utilisé. Effectivement, à cette époque la coordination de ligand polydenté avec des métaux mène à la construction des réseaux solides qui permettent une désignation géométrique particulière [3].

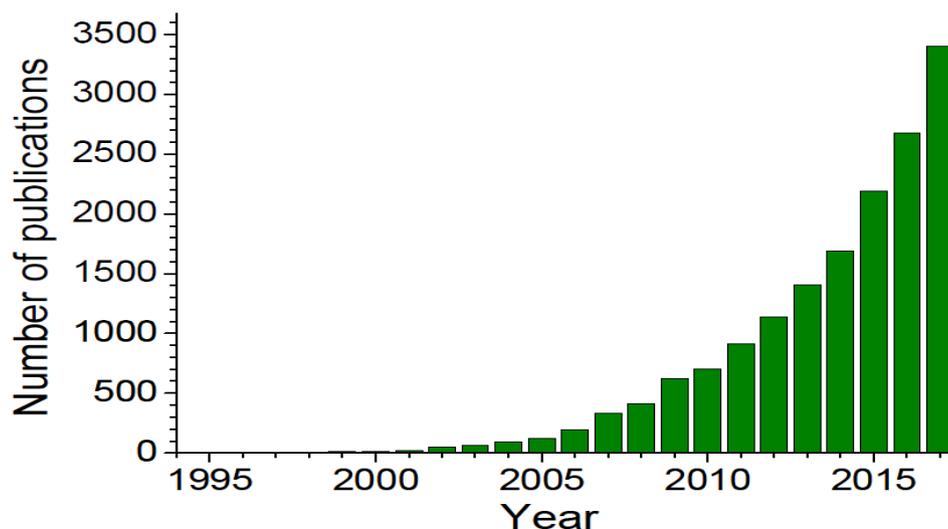


Figure 1 . Nombre d'articles publiés par année sur les MOF [4].

I.1.2. Les matériaux poreux de types MOFs

I.1.2.1. Définition de MOFs

Des matériaux poreux tels que céramique poreuse, zéolites, métaux poreux, mousses polymères et le verre poreux sont utilisés de plusieurs façons dans notre vie quotidienne. Parmi les matériaux poreux récemment développés, *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) sont distincts des autres matériaux poreux en raison de leur porosité élevée (1000 à 10000 m²/g), et de leur chaleur et la stabilité. Sont des matériaux hybrides cristallisés de type polymère de coordination, constitués de centres métalliques liés entre eux par des ligands organiques. Formé par l'assemblage cristallin tridimensionnel des ions métalliques inorganiques et des ligands organiques, les MOFs permettent d'imaginer des structures avec des dimensions de pores bien définies ; surfaces et fonctionnalités peuvent être personnalisées en sélectionnant différents éléments de construction. Ces propriétés ont attiré l'intérêt de nombreux chercheurs. À ce jour, il y a plus de 20 000 différentes structures des MOFs sont répertoriées et étudiées[5] (figure 2) .

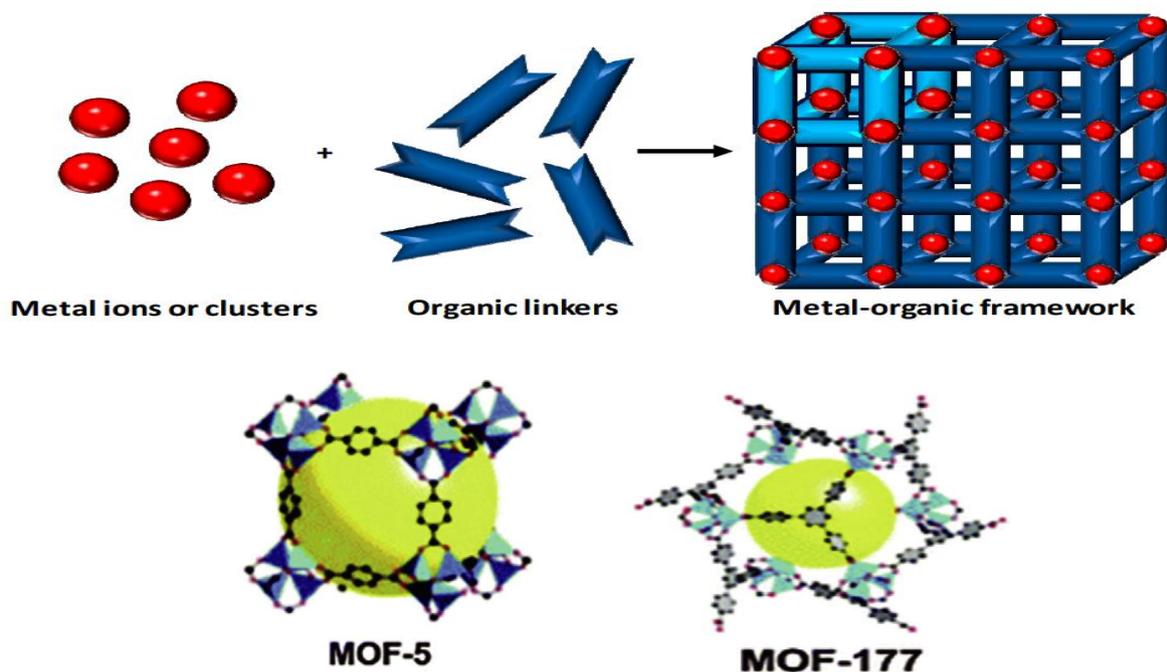


Figure 2. Deux structures de MOFs

I.1.2.2. Concept d'unité secondaire SBUs

Habituellement, ces structures poreuses peuvent être assemblées à partir des groupements discrets formés de métal et de carboxylate (unités de construction secondaires, sbus), qui se sont avérés efficaces dans la variation systématique de la taille et de la fonctionnalité des pores. Dans la littérature, un grand nombre de MOF se basent sur une formes (triangles, carrés, tétraèdres, etc.) [6]. Actuellement, on distingue dans la littérature 131 unités secondaires, et on croit qu'il en reste d'autres à explorer (Figure 3).

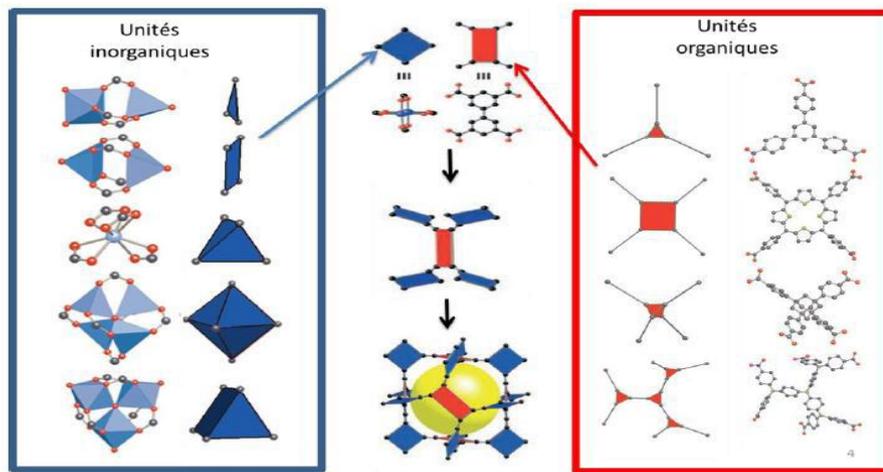


Figure 3. Assemblage des SBU organiques et inorganiques[7] .

1.1.2.3. Synthèse des MOFs

Les synthèses des MOFs se produisent généralement dans le milieu liquide dans lequel les solutions sont mélangées ensemble après que les solutions de mélange métallique et de ligand organiques (dans le milieu de solvant) soient mélangées séparément. Pour ces réactions de phase liquide, le solvant doit être sélectionné en tenant compte de la réactivité, de la solubilité, du potentiel redox et de la constante de stabilité. Mis à part la synthèse en phase liquide, la synthèse en phase solide est une autre procédure de synthèse en raison de sa rapidité et de sa facilité d'utilisation. Cependant, au-delà de cet avantage, la synthèse de phase solide a des difficultés comme la détermination de la structure cristalline. Les méthodes solvo/hydrothermales sont des méthodes régulières de synthèse des MOFs. Les synthèses électrochimiques, mécano-chimiques, micro-ondes et sono-chimiques sont utilisées comme méthodes alternatives (Figure 4) [8] .

I. Recherches bibliographiques

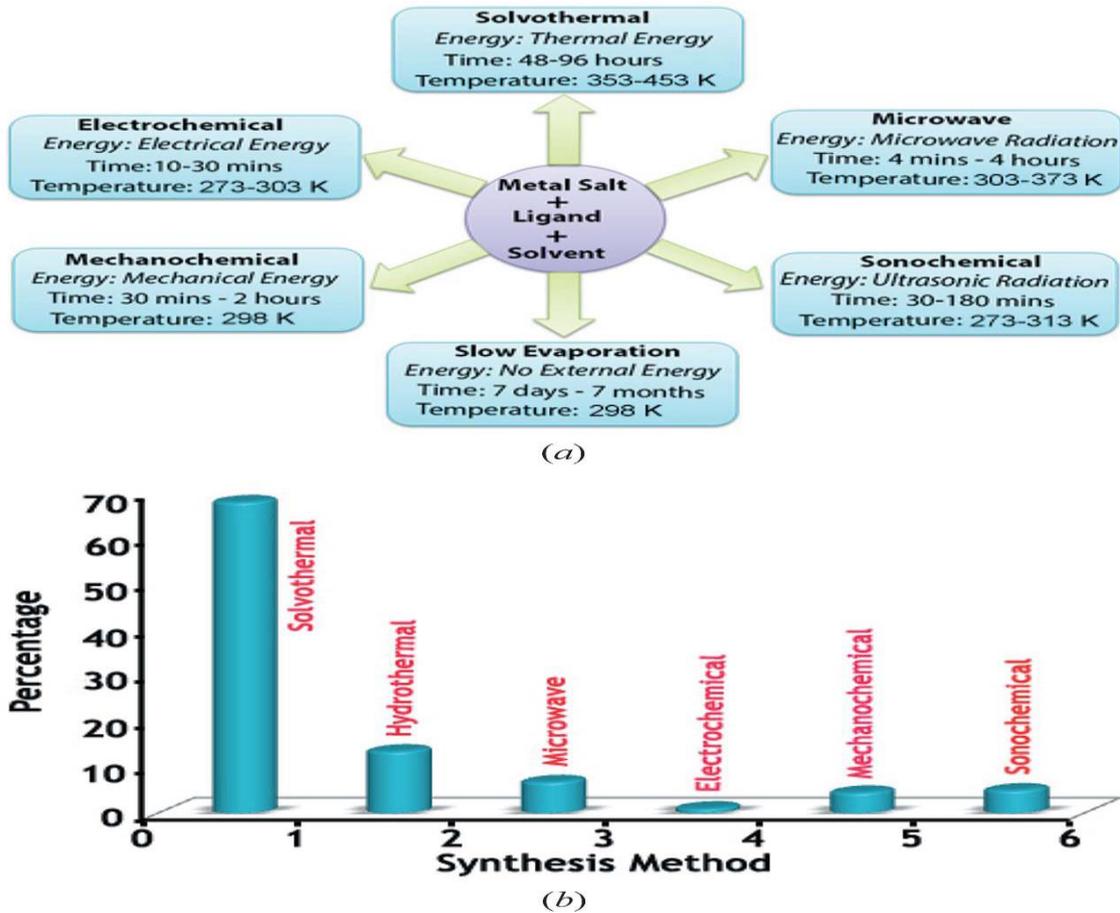


Figure 4. (a) Méthodes de synthèse couramment utilisées pour la production de MOF ;(b) pourcentage de synthèse synthétisée par différentes méthodes.

I.1.3. Les applications

En raison de leurs caractéristiques telles que la stabilité thermique et chimique élevée, la grande porosité et une grande surface spécifique par rapport à d'autres nanomatériaux conventionnels, les MOFs sont considérés comme des matériaux très prometteurs. L'application des MOFs dans la séparation/stockage du gaz, la catalyse hétérogène, biomédicale et capteurs est facilitée du fait de pouvoir concevoir différents types spécifiques de MOFs par des choix judicieux du métal ou les ligands organiques et la modification sur les ligands aideront également à satisfaire les différentes applications (Figure 5) [9] .

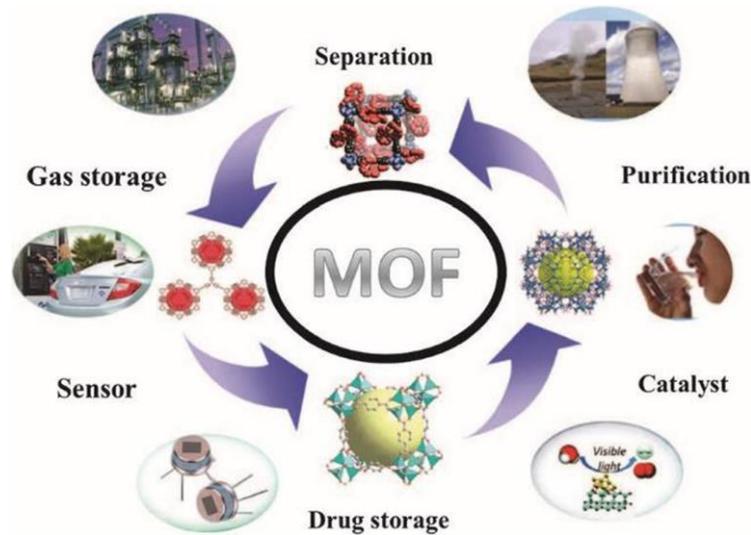


Figure 5.les application des MOFs

1.1.3.1. Purification, séparation et stockage de gaz

Le stockage et la séparation du gaz sont étroitement liés à divers aspects dans la société humaine, comme la protection de l'environnement, l'utilisation énergétique et la production industrielle. Plus précisément, la séparation du dioxyde de carbone est cruciale pour atténuer l'effet de serre ; l'hydrogène et le stockage du méthane sont indispensables à la généralisation et à l'utilisation de l'énergie propre ; ainsi que la séparation et le stockage de gaz toxiques, tels que le monoxyde de carbone et l'ammoniac, sont importants pour le contrôle de la pollution et la synthèse des produits chimiques industriels. Les MOFs sont une classe émergente de matériaux cristallins poreux. Par rapport aux autres matériaux poreux (p. ex. les carbones activés, les silices et les zéolites), la structure unique caractéristiques des MOFs, telles que la porosité élevée, grande surface spécifique, structure modulable, et fonctionnalité modifiable, sont des matériaux très prometteurs dans le domaine du stockage et la séparation du gaz (Figure 6) [10].

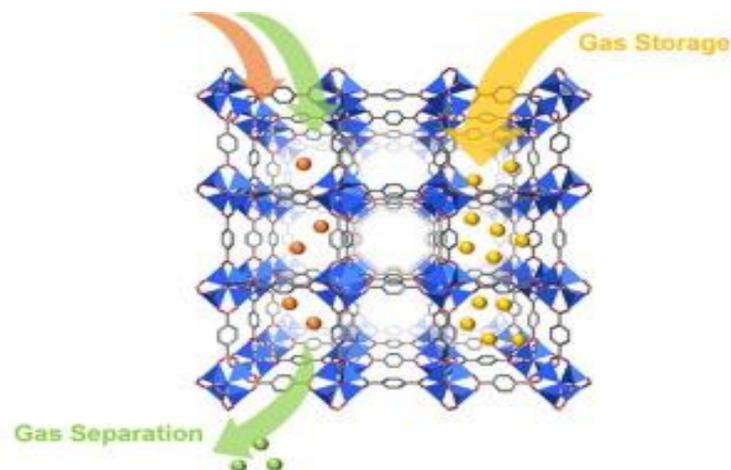


Figure 6.Séparation et Storage des gaz

I.1.3.2. Catalyse hétérogène

Les MOFs ont été largement utilisés comme catalyseurs homogènes dans un grand nombre de réactions. De même, les atomes métalliques/ grappes dans les MOFs localisées aux nœuds peuvent présenter des performances catalytiques également, lorsqu'ils sont réactifs ou en coordination avec des ligands amovibles comme les molécules de solvant. Les nœuds métalliques fonctionnent comme des centres d'acide Lewis pour activer les substrats. Les MOFs avec divers sites métalliques peuvent catalyser différentes réactions ou afficher différentes activités. Par ailleurs, les ions métalliques des MOFs peuvent être complètement ou partiellement remplacés par une stratégie de transmetalation pour améliorer l'efficacité catalytique (Figure 7) [11].

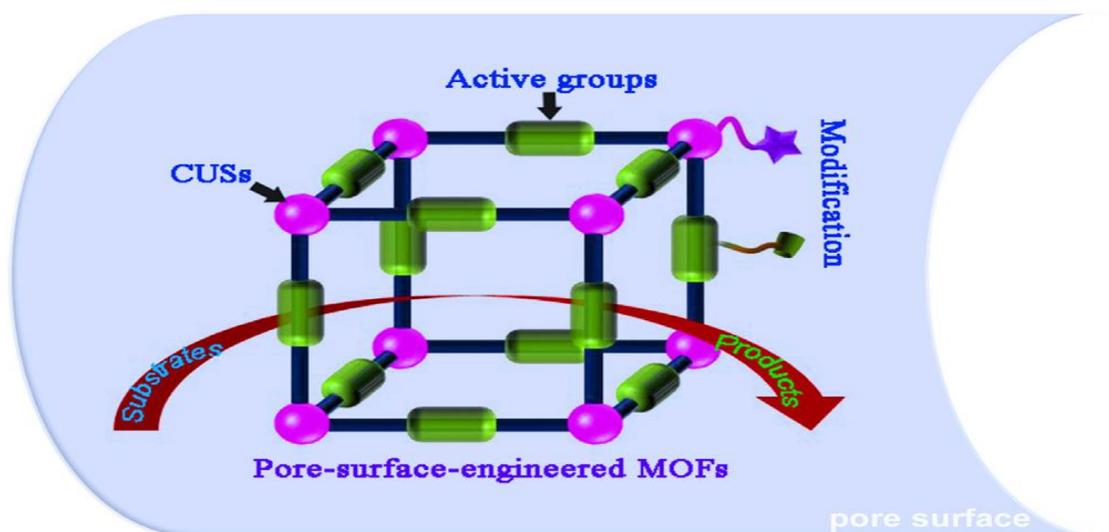


Figure 7. Illustration schématique des différentes voies d'ingénierie interstitielle des MOF vers des applications catalytiques

I.1.3.3. Applications biomédicales

La nature organique des MOFs les a positionné comme une alternative intéressante aux inconvénients auxquels la nanomédecine est actuellement confrontée et offre des possibilités quasi illimitées de conception de structures souhaitées par la chimie des ligands et la modification post-synthétique afin d'améliorer leurs propriétés de distribution-transport de médicaments, tels qu'une charge de médicaments plus élevée, libération contrôlable du médicament, faible cytotoxicité, stabilité colloïdale et taux de dégradation appropriés, efficacité de l'internalisation des cellules et sélectivité des cellules anticancéreuse. Outre la distribution des médicaments, des efforts importants ont été déployés pour faire des 'interfaces MOFs - entités biologiques, par exemple, des enzymes encapsulées pour la catalyse, virus pour les vaccins à température ambiante (Figure 8) [12].

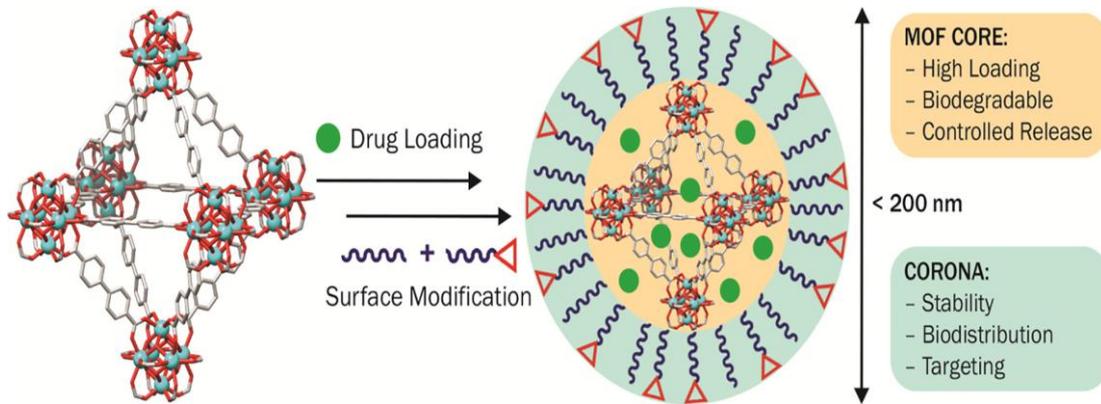


Figure 8. Schéma montrant les propriétés idéales d'un système de distribution de médicaments basés sur les MOF.

I.1.3.4. Capteur

Les capteurs de gaz, parfois appelés nez électronique, sont analogues aux mammifères ; les systèmes olfactifs utilisent plusieurs éléments détecteurs pour analyser les odeurs complexes. Les capteurs sont déjà utilisés dans des industries comme les aliments, les médicaments et les cosmétiques pour le contrôle de la qualité et la surveillance des produits. Détecter les gaz dangereux, est un défi, dû au grand nombre de gaz possibles. Les travaux antérieurs ont révélé que les MOFs étaient des matériaux de détection en raison de leur niveau record de surfaces, des structures interstitielles adaptables et synthèse reproductible [13]. Ellern et al. ont démontré leur capacité de détecter les gaz [14]. Campbell et al. ont créé une série de capteurs chimie utilisant des MOFs pour distinguer divers types de composés organiques volatiles (COV) [15]. Un autre exemple est le ZIF -8, un MOF connu pour sa stabilité et ses petits pores, qui ont été utilisé comme un film couche mince détecteur sur des nano fils métalliques pour augmenter leur sensibilité [13]

I.1.4. Zr/ fumarate MOFs

I.1.4.1. Historique Zr –MOFs

La découverte des MOFs à base de zirconium (Zr-MOFs) « uio -66 », « uio -67 » et « uio -68 » en 2008 représentaient un jalon dans la chimie des MOFs. Ces MOFs ont une formule générale $[Zr_6O_4(OH)_4(L)_6]$. La structure cristalline est basée sur la connexion de l'hexa nucléaire $[Zr_6O_4(OH)_4]^{+12}$ grappes par l'intermédiaire de la passerelle organique relié à douze autres groupes. Depuis 2008, les mêmes groupes $[Zr_6O_4(OH)_4]^{+12}$ ont été combinés avec les ligands organiques présentant diverses caractéristiques géométriques et symétriques, donnant naissance à une grande famille de Zr-MOFs présentant un large éventail gamme de topologies. Les Zr-MOFs affichent une stabilité exceptionnelle par rapport à la plupart des MOFs connus basées sur différents ions ou grappes métalliques : ils sont stables thermiquement jusqu'à 450 C°. Le succès des Zr-MOFs est aussi dû à la facilité et à la polyvalence de leur synthèse. À ces caractéristiques, en moins de dix ans Zr-MOF est devenue l'une des sous-classes les plus étudiées de MOF (Figure 9) [16].

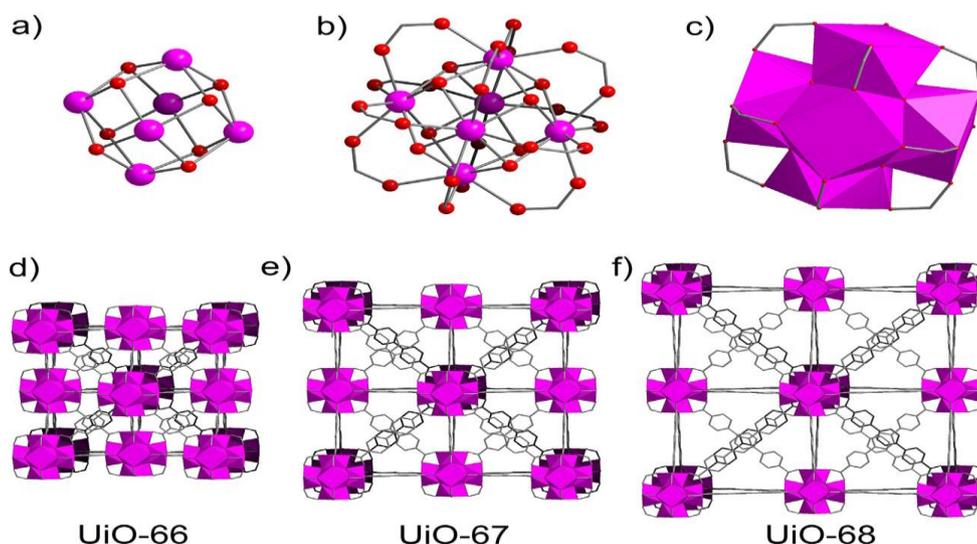


Figure 9. Représentation de Zr-MOFs

I.1.4.2. Zr-fumarate MOFs

Fumarate :

L'acide fumarique, ou acide *trans*-butènedioïque, est un acide dicarboxylique insaturé de formule chimique $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche cristallisée et inodore, combustible mais faiblement inflammable et faiblement soluble dans l'eau (Figure 10).

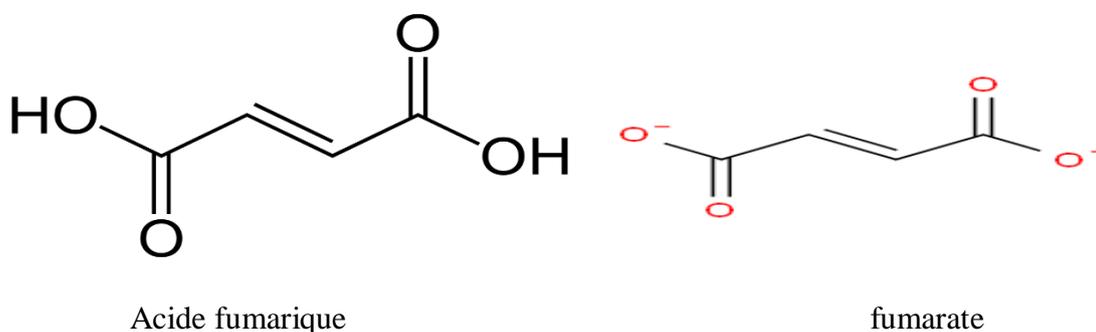


Figure 10. Formule chimique de l'acide fumarique et l'ion fumarate.

I.1.4.3. Synthèse solvothermale

La synthèse d'un nouveau réseau métallique-organique basé sur Zr (MOFs) qui contient des dianions fumarate (fum) : $^-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}^-$, se fait par addition de l'acide formique comme modulateur au mélange de ZrCl_4 et fumarate. La synthèse originale de Zr-fum MOF a été effectuée en présence de diméthylformamide (DMF) à 120°C pendant 24H. Le produit résultant est rincé avec DMF avant d'être séché sur un papier filtre.

Le Zr-fumarate MOF (Zr-fum MOF) était seulement accessible lorsqu'un agent modulateur a été utilisé pour synthétiser une forte matière cristalline [17]. La topologie du Zr-fum MOF est la même que dans le UiO-66, avec les sbu disposés selon les atomes métalliques dans un proche cube (Figure 11) [18].

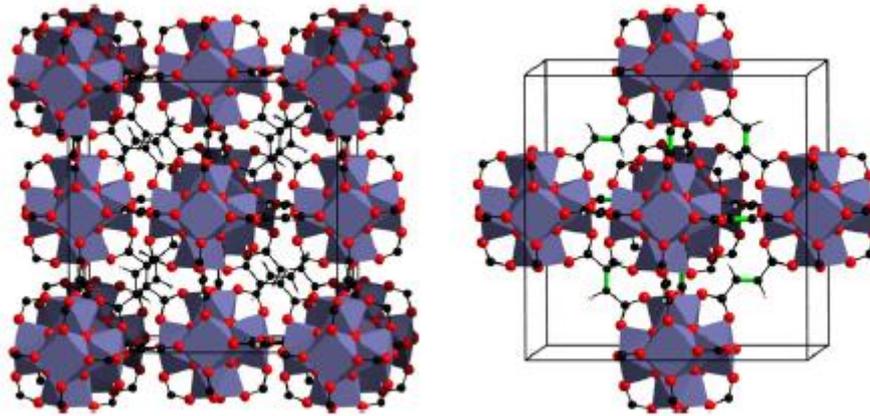


Figure 11. Zr-fum MOF

1.1.4.4. Synthèse à température ambiante

La synthèse standard du Zr - fum MOF a été effectuée en dissolvant $ZrCl_4$ et l'acide fumarique dans N, N-diméthylformamide (DMF) dans un flacon à température ambiante. Dans un autoclave en Téflon chauffé dans un four à $120^\circ C$ pendant 24 h. Après refroidissement, le précipité blanc a été lavé avec DMF et éthanol, respectivement. Une poudre blanche a été recueillie par centrifugation et séché à température ambiante pendant une nuit [19].

1.1.4.5. Applications Zr / fum MOF

Ce matériel pourrait être intéressant pour les processus de séparation concernant l'hydrogène, l'azote et le dioxyde de carbone. Zr-fum MOF système interstitiel (diamètre limite des pores = $3,48 \text{ \AA}$). Grâce à ces petites entrées pores, le Zr-fum MOF semble particulièrement intéressant pour la sorption de petites molécules. La surface BET a été calculée à $970 \text{ m}^2/\text{g}$ et le volume total interstitiel à $0,49 \text{ cm}^3/\text{g}$. En augmentant la température, l'absorption maximale de l'hydrogène et CO_2 diminue [17]. La diminution de l'adsorption est due à la diminution dans les interactions adsorbants-adsorbats (site-adsorbat) induites par une augmentation de la mobilité de l'adsorbat dans la montée de l'agitation thermique [20].

I.2. Adsorption

1.2.1. Introduction

L'adsorption repose sur la propriété qu'ont les surfaces solides de fixer certaines molécules de manière réversible, par des liaisons faibles de type Van der Waals [21].

On distingue quelques adsorbants les plus couramment utilisés :

- les charbons actifs (Figure 12)
- les zéolithes
- le gel de silice
- les adsorbants synthétiques (MOFs)

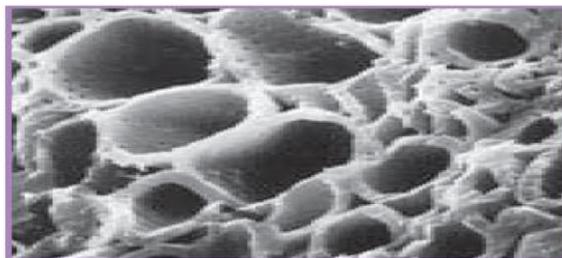


Figure 12. Les pores du charbon actif.

I.2.2. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption qui sont le plus souvent mis en jeu (Tableau 1).

I.2.2.1. Adsorption physique

Cette adsorption provient à partir des forces d'interactions, qui ont pour origine les attractions qui se manifestent entre les dipôles instantanés et les dipôles induits instantanés, lors de rapprochement des molécules sur les sites du solide. Pour cette raison, l'adsorption physique est souvent appelée adsorption de « Vander- Waals ». Elle nécessite une énergie de 30 kJ.mole^{-1} [22] .

I.2.2.2. Adsorption chimique

La chimisorption est un processus différent. Lors du processus de chimisorption, des liaisons covalentes s'établissent entre le substrat et l'adsorbat. Il conduit à la rupture de liaisons chimiques. L'énergie mise en jeu au cours d'un processus de chimisorption correspond à une enthalpie d'adsorption de l'ordre de 200 KJ.mole^{-1} [22].

Tableau 1. Différences entre physisorption et chimisorption [23].

Adsorption physique	Adsorption chimique
Equilibre rapide dans l'établissement entre la phase adsorbée et le milieu	Equilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu adsorbant.
Chaleur d'adsorption faible de l'ordre de 40 KJ/mole .	Chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs de réactions chimiques (de 50 à 200 KJ/mole).
Réversibilité relativement facile	Irréversible

I.2.3. Mécanisme d'adsorption

Mécanisme d'adsorption permettent l'étude de la vitesse de l'adsorption, de déterminer si elle est rapide ou bien lente. Le mécanisme d'adsorption est une courbe reliant le temps a la quantité d'adsorbat [24] . Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, fait intervenir les étapes suivantes [25] :

I. Recherches bibliographiques

1. Transfert de l'adsorbat de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.
2. Transfert de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.
3. Diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.
 - 3a : Sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.
 - 3b : A l'état libre, par diffusion de pore.
4. Adsorption dans un micropore. Etape très rapide.

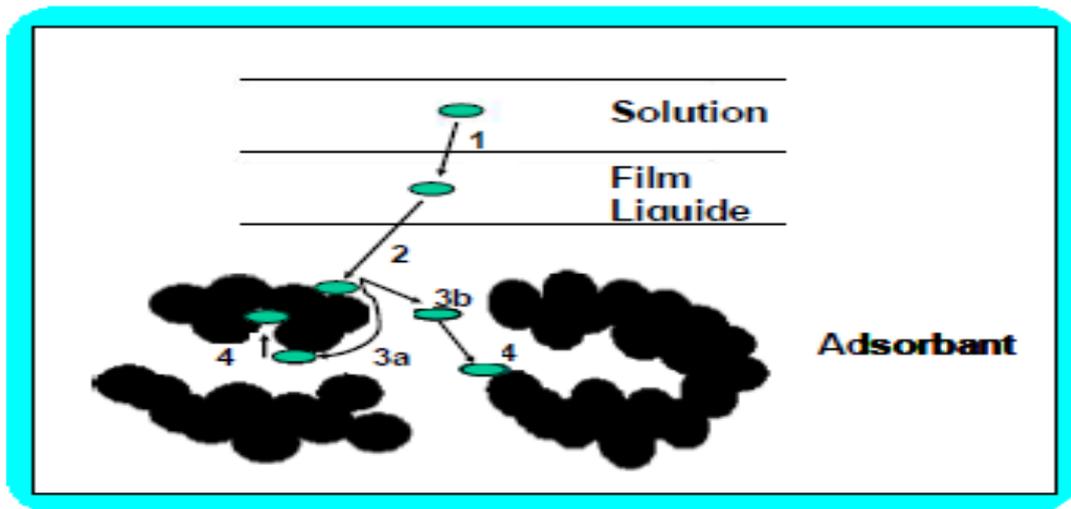


Figure 13. Les étapes de la cinétique d'adsorption

I.2.4. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La plupart des modèles basés sur la cinétique de réaction considèrent la cinétique d'adsorption à la surface de la phase solide en supposant que le transfert de masse est assez rapide pour être négligé. Le modèle le plus populaire de ce type est probablement l'équation du taux de pseudo-premier ordre de Lagergren, apparu à l'origine dans la littérature en 1898 [26]:

$$\ln \left(\frac{q_{\infty}}{q_{\infty} - q_t} \right) = k \cdot t$$

Ce modèle a été largement utilisé dans les études d'adsorption, y compris l'adsorption des ions métalliques sur un grand nombre de matériaux inorganiques et de biosorbants [27, 28]. La première commande processus cinétiques signifie des interactions réversibles avec un équilibre étant établi entre phases fluides et solides [29].

Alors que dans le modèle pseudo-second ordre, c'est la différence entre le véritable équilibre q_{eq} et le moyen chargement du solide à l'instant t [30]. Malgré sa simplicité et son implémentation

I. Recherches bibliographiques

relativement réussie dans de nombreux systèmes, le modèle de Lagergren est critiqué dans un certain nombre d'articles comme théoriquement inconsistant. L'équation du taux d'ordre (PSO), présentée pour la première fois par Blanchard et al. en 1984 [31] :

$$\frac{1}{q_{\infty} - q_t} = \frac{1}{q_{\infty}} + k \cdot t$$

Le modèle PSO suppose que l'étape de limitation du débit implique le plus souvent des interactions chimiques conduisant à la liaison des ions à la surface par une forte liaison covalente [29]. PSO a été largement utilisé dans plusieurs études, telles que l'élimination des métaux à l'aide de matériaux inorganiques et biosorbants [27, 28].

1.2.5. Thermodynamique d'adsorption

La thermodynamique d'adsorption peut être utilisée non seulement pour déterminer le type d'adsorption, mais aussi pour analyser l'hétérogénéité de la surface adsorbant.

L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres tels que l'énergie libre (ΔG°), la variation d'enthalpie (ΔH°) et la variation d'entropie (ΔS°) peuvent être estimées à partir des constantes d'équilibres à différentes températures. Il peut refléter la mobilité des adsorbats et spécifiques interactions adsorbat-adsorbant [32, 33]. La variation d'énergie libre de la réaction d'adsorption est donnée par:

$$\Delta G^\circ = -RT \times \ln Kc$$

- ΔG° est la variation d'énergie libre (kJ/mol).
- R est la constante universelle des gaz (8,314 J/ mol.K).
- T est la température absolue (K).
- Kc est la constante d'équilibre.

1.2.6. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption fournissent des données physicochimiques fondamentales pour évaluer les l'applicabilité de certains adsorbants tels qu'ils sont utilisés pour décrire comment les adsorbats interagissent avec elles. Plusieurs théories d'équilibre d'adsorption été appliquées pour l'analyse de l'équilibre des données d'adsorption. Isotherme d'équilibre à condition que l'expérience soit effectuée à température constante [34].

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

V: volume de solution

m : masse de solide adsorbant

C_0 : concentration initiale en soluté en phase liquide ou gazeuse

I. Recherches bibliographiques

C_e : concentration d'équilibre

Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller).

I.2.6.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est un modèle empirique basé sur les éléments suivants :

Hypothèses :

- (1) couverture monocouche.
- (2) homogénéité de surface.
- (3) absence d'interaction latérale entre les molécules adsorbées.

Une expression mathématique de l'isotherme de Langmuir est donnée par l'équation suivante [35] :

$$Q_a = \frac{K_L \cdot C_e \cdot Q_{max}}{1 + K_L \cdot C_e}$$

Q_a (mg/g) : est le montant adsorbé à l'équilibre

C_e (mg/L) : est la concentration de colorant à l'équilibre

K_L (L/mg) : est la constante d'équilibre Langmuir

Q_{max} (mg/g) : est la capacité maximale d'adsorption

I.2.6.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich considère une surface hétérogène de l'adsorbant en supposant que cette adsorption se produit sur des sites ayant une énergie d'adsorption différente. L'énergie de l'adsorption varie en fonction de la couverture superficielle [36] . Le modèle de Freundlich s'applique également à l'adsorption multicouche et son équation empirique est exprimée comme suit :

$$Q_a = K_F C_e^{1/n_F}$$

K_F est la constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption et n_F hétérogénéité

I.2.6.3. Modèle de Temkin

Cette isotherme contient un facteur prenant explicitement en compte les interactions l'adsorbant – adsorbat. En ignorant la valeur extrêmement basse et élevée des concentrations, le modèle suppose que la chaleur de l'adsorption (fonction de la température) de toutes les molécules de la couche diminuerait de façon linéaire plutôt que logarithmique avec couverture [37, 38] . Comme le suggère l'équation, sa dérivation est caractérisée par une distribution uniforme de les énergies de liaison (jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale) ont été réalisées en traçant la quantité adsorbée q_e contre $\ln C_e$ et les constantes ont été déterminés à partir de la pente et de l'interception. Le modèle est donné par l'équation suivante [37] :

I. Recherches bibliographiques

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(A_T C_e)$$
$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b} \right) \ln C_e$$
$$B = \frac{RT}{b_T}$$
$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e$$

A_T = constante de liaison à l'équilibre isotherme de Temkin (L / g)

b_T = constante isotherme de Temkin

R = constante (8.314J / mol / K)

T = température à 298K.

B = constante liée à la chaleur de sorption (J / mol)

1.2.7. Les MOFs comme adsorbants

Avec un développement significatif de la science des dernières décennies, des progrès considérables ont été réalisés dans la construction et la synthèse de nouveaux adsorbants. L'adsorption a attiré l'attention de plus en plus parce qu'elle est économique, efficace et régénérable. Réseau organique métallique (MOF) est l'un de ces nouveaux adsorbants [10, 39]. Les caractéristiques exceptionnelles de MOF tels que les grandes surfaces, porosité ultrahaute, fonctionnalité polyvalente, et la stabilité thermique/mécanique élevée contribue significativement dans le processus d'adsorption. A ce jour, de nombreuses avancées importantes ont été réalisées dans l'enquête sur l'adsorption et propriétés de désorption de divers composés sur les MOF [40] . Le choix des adsorbants influence largement la capacité d'adsorption et la sélectivité dans le processus d'adsorption dans une grande mesure, la faible capacité d'adsorption, la faible sorption sélective a limité l'application d'adsorbants communs [41] . Mais les études sont principalement axées sur la volatilité composée, y compris H₂, CO et CO₂, NO, H₂O, benzène, toluène, 1,2-dichloroéthane et méthanol. Les MOFs, y compris Zr-FUM, uio -66 (Zr), Uio -66 (Zr)-NH₂ et uio -66 (Zr) -2COOH avec diamètre moyen fourchette de 1,0–5.4µm[42] . Le taille et forme des pores peuvent être ajustées par sélection appropriée des ligands organiques et leur connectivité avec les nœuds métalliques. De plus, les modifications structurelles et post-synthétiques in situ Les MOF sont utiles pour obtenir des caractéristiques matérielles exceptionnelles sans affecter la topologie du réseau [40] .

I.2.8. Adsorption des colorants

I.2.8.1. Colorants

Les colorants ont fait l'objet de plusieurs travaux liés à notre vie journalière à savoir la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc.

Un colorant est une substance ayant la propriété d'absorber une partie des rayonnements lumineux dans le spectre visible (entre 380 et 750 nm). La couleur est donnée par la fraction de lumière non absorbée par le colorant. Cette transformation de la couleur blanche en lumière colorée, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. Lorsqu'un groupe auxochrome est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées (Tableau 2) [43].

Tableau 2. Les principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Carbonyl (>C=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Vinyl (-C=C-)	Alkoxy (-OR)
Nitro (-NO ₂)	Hydroxyl (-OH)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

I.2.8.2. Colorants et l'environnement

Un colorant désigne un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Donc le déversement des colorants dans l'environnement constitue un énorme problème. La présence de ces types de contaminants dans l'eau est très visible et indésirable même à l'état de trace. De nombreuses études ont montré que l'exposition aux colorants engendre des effets négatifs sur la santé humaine [44].

I.2.8.3. Toxicités des colorants

La présence de colorants dans les effluents est élevée visible et affecte l'esthétique. De plus, eaux usées générées par les usines textiles ayant des (DCO), (DBO), acidité, chlorures, sulfates et divers métaux lourds. La libération des eaux usées colorées dans l'écosystème source d'eutrophisation et de perturbation dans la vie aquatique [45].

I.2.8.4. Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usées

La croissance annuelle des colorants réactifs augmente également et représente quatre fois plus que pour les teintures conventionnelles. Simultanément, l'industrie textile et ses eaux usées sont augmentées proportionnellement l'une des principales sources de pollution. Les Techniques :

I. Recherches bibliographiques

physique, chimique et photochimique, biologique, filtration sur membrane et élimination par adsorption sont utilisables pour le traitement de ces effluents de teinture. Elles ont des inconvénients d'un coût élevé, opérationnel et opérationnel difficultés techniques et production de grandes quantités de boues ainsi que les substances toxiques [46]

I.2.8.5. Structure du Rouge Téton

C'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 téton lumière a une formule moléculaire de $C_{22}H_{16}N_3NaO_6S_2$ de masse moléculaire 505,4 g/l 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.

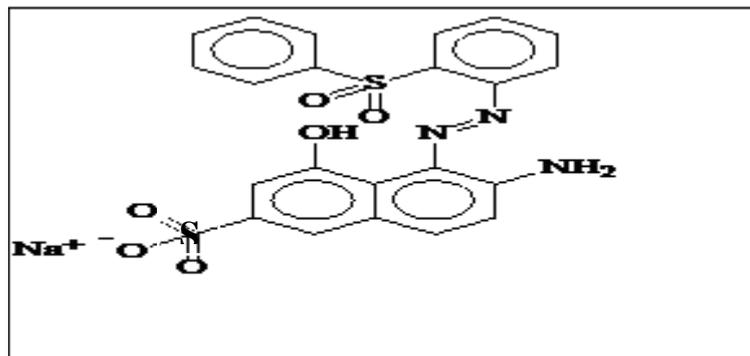


Figure 14. Formule développée du rouge de téton

II. Matériels et méthodes

II.1. Introduction

Une classe de matériaux cristallins microporeux, appelés les réseaux métallo-organiques (MOFs) ont suscité un intérêt considérable durant les récentes années. Ces composés sont construits à partir d'ions métalliques et de ligands organiques. Ils possèdent des caractéristiques telles qu'une porosité élevée, une grande surface spécifique etc.... [47] Le domaine d'application de l'adsorption a incroyablement évolué depuis la découverte des (MOFs) dans les années 90. Ces matériaux offrent l'adaptabilité chimique et la modularité qui, dans une certaine mesure, manque aux «adsorbants communs» tels que les zéolites et les carbones activés [48].

II.2. Matériel

Nous avons utilisé pour notre travail le matériel de laboratoire suivant : balance analytique, centrifugeuse, étuve, pH-mètre, agitateur, four sous vide et verrerie de laboratoire.

II.3. Techniques d'analyse et caractérisation

Les méthodes de caractérisations utilisées dans notre présent travail sont :

La spectroscopie Infra-Rouge (**IR**), la diffraction des rayons X (**DRX**), l'analyse thermogravimétrique (**ATG**), la manométrie d'adsorption/désorption d'azote (**BET**) et la spectrophotométrie **UV-visible** et **MEB**.

II.3.1. Spectrophotomètre UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application compris entre 200 et 800 nm, en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{max}) [49].

La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes. Cette relation s'écrit :

$$\text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon C l$$

Ou bien sous sa forme actuelle est :

$$A : \epsilon C l$$

Avec:

A : absorbance

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

C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm).

II. Matériels et méthodes

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : (une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident) [50].

L'analyse UV- Visible a été enregistrés dans un spectrophotomètre de type PerkinElmer (UV-Vis spectrometer lambda 25 spectrum two), au laboratoire **LCIE**.

II.3.2. Spectrophotomètre Infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise est enregistrée. Le domaine infrarouge entre la mise en œuvre de l'interaction d'un rayonnement infrarouge avec un échantillon. La technique d'échantillonnage que nous avons utilisé (technique de pastillage), la pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux et dont le nombre d'onde varie entre 4000 et 400 cm^{-1} [49]. Nous avons utilisé un appareil Infrarouge de type PerkinElmer, du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE).

II.3.3. Diffractomètre à rayon X

Est une technique de détermination de la structure atomique et moléculaire d'un cristal. Dans cette structure, un faisceau de rayons X incident se diffracte dans de nombreuses directions spécifiques. En mesurant les angles et les intensités de ces faisceaux diffractés à l'aide d'un diffractomètre de marque (MiniFlex600) du Département de Chimie l'université de Tlemcen. Ce phénomène est connu sous le nom de diffusion élastique et l'électron (ou phare) est appelé diffuseur. Un réseau régulier de diffuseurs produit un réseau régulier d'ondes sphériques. Bien que ces ondes s'annulent dans la plupart des directions par interférence destructive, elles ajoutent de manière constructive dans quelques directions spécifiques, déterminées par la loi de Bragg [51]:

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

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

θ : angle de diffraction.

n : Ordre de réflexion.

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

II. Matériels et méthodes

II.3.4. ATG

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à des variations de température. Pour cela, un appareil dispose d'une balance de grande précision. L'échantillon de quelques mg est placé dans un creuset sur la canne de mesure. La canne est placée dans un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc.) [52].

L'analyse ATG de notre produit a été effectuée avec un appareil de marque (**LINSEEIS.STA.PT.1600 ATG-DSC**) au département de chimie de l'université de Tlemcen.

II.3.5. BET

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET). Les isothermes obtenues renseignent sur les caractéristiques texturales, à savoir [53]:

- La surface spécifique, c'est-à-dire la mesure de la surface totale (interne et externe) accessible à la molécule d'azote, rapportée à l'unité de masse (m^2/g), par la méthode énoncée par Brunauer, Emmett et Teller dite BET.
- Le volume poreux, c'est-à-dire le volume des pores accessibles, rapporté à l'unité de masse (cm^3/g).
- Le diamètre des pores et leur répartition.

L'analyse BET de notre produit a été effectuée avec un appareil de marque (**quantachrome INSTRUMENTS-NOVA 1000e**)

II.3.6. MEB/EDX

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée (charges ou éléments minéraux/métalliques présents dans les polymères, ainsi que leur gradient). Elle consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons x et les matières de l'échantillon est retranscrits sous forme de spectre, où apparaissent des pics d'intensité variable, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence [54].

L'analyse se fait par un appareil de MEB couplé avec EDX de marque (**HITACHI TM-1000**) au département de chimie de l'université de Tlemcen.

II. Matériels et méthodes

II.4. La préparation du MOF-801

MOF -801 a été synthétisé par une méthode solvothermique selon une procédure modifiée[47]. $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2 O$ (3,2 g, 10 mmol) et l'acide fumarique (1,2 g, 10 mmol) ont été dissous dans une solution du diméthylformamide (DMF)/acide formique (40 ml/14 ml), puis la solution a été placée en autoclave en téflon de 100 ml et chauffée à $130C^\circ$ pendant 6 h. Après refroidissement à température ambiante, le mélange a été filtré, lavé avec DMF et éthanol et activé au four sous vide pendant 24 h

II.5. Préparation de la solution mère du colorant

La solution mère du rouge télon à 100ppm a été préparée par la dissolution de 100mg du colorant dans 1 litre de l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées selon la loi :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

II.6. Description des essais d'adsorption

Pour optimiser les conditions d'adsorption du rouge télon sur l'adsorbant MOF-801, plusieurs études sont effectuées pour étudier l'influence de différents paramètres à temps fixe et à temps variable à savoir : le temps de contact, la masse d'adsorbant, l'effet de la concentration initiale du colorant, l'effet du pH, l'effet d'agitation et l'effet de la température. C'est pour cette raison nous introduisons une quantité de 0.06 g de MOF-801 dans un volume de 75 ml de la solution du colorant (0.8 g/L du MOF-801) avec une agitation moyen par un barreau magnétique pendant 1h : 30mn à température ambiante qui permet une bonne mise en contact de l'adsorbant avec la solution. La solution mixte est alors pipetée à différents moments, passée par centrifugation durant 10 mn, puis filtrée avec un micro filtre qui a (2-4%) d'erreur avant de mesurer l'absorbance par un spectrophotomètre.

Le rendement d'adsorption $R_t\%$ du rouge télon à l'instant t, a été calculé en utilisant la relation suivante :

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

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

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

La quantité adsorbée Q_t (mg d'adsorbant/ g d'adsorbant) du rouge télon à l'instant t a été exprimée par [29] :

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

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

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

II. Matériels et méthodes

II.7. La cinétique d'adsorption

L'expérience cinétique a été réalisée en agitant 75 ml de colorant rouge télon d'une concentration 10ppm avec 100 mg du MOF-801 à une vitesse d'agitation forte 1000 rpm, 20 C° et pH=6. L'agitation a été faite 90 min, ce qui est plus que suffisant temps pour atteindre l'équilibre. Deux millilitres d'échantillons a été prélevé à des intervalles appropriés. Les échantillons ont ensuite été centrifugés pendant 10 min à 500 rpm et analysée à l'aide de spectrophotomètres par spectrophotométrie d'absorption à une longueur d'onde d'absorption maximale (500 nm).

III : Résultats et discussions

III.1. Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale (λ_{max})

L'analyse du colorant le rouge télon a été réalisée par spectrophotométrie UV-visible. D'après le graphe nous constatons que le colorant présente une absorbance maximale à la longueur d'onde de 500 nm (Figure 15).

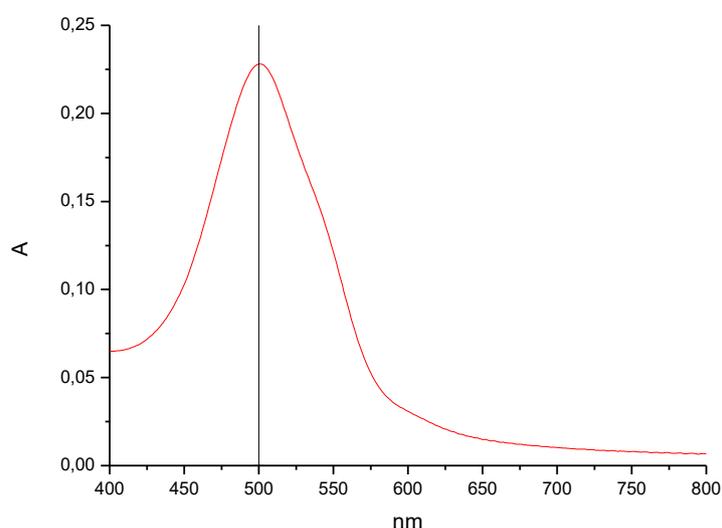


Figure 15 : La longueur d'onde maximale du rouge télon.

III.2. la courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, nous avons préparé des solutions à différentes concentrations à partir de la solution mère (10mg/L) et mesuré les absorbances des échantillons. La (figure 16) montre une bonne linéarité. Donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée, qui s'exprime comme suit :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

A: absorbance

I: Intensité du faisceau émergent (A)

I_0 : Intensité du faisceau incident (A)

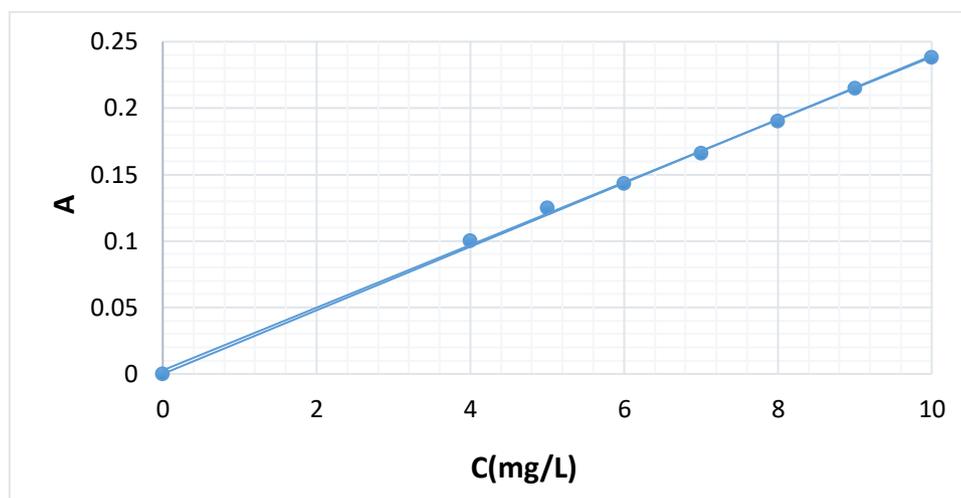


Figure 16 . La courbe d'étalonnage de RT à 500nm.

III.3. Techniques d'analyse et caractérisation

III.3.1. Spectroscopie Infra Rouge

Les spectres infrarouges (IR) du Zr-MOF ont été enregistrés dans le domaine ($360 - 4000$) cm^{-1} à l'état solide. Le spectre montre deux bandes caractéristiques des carboxylate groupes (COO^-) entre 1300 et 1600 cm^{-1} , asymétrique à 1582 cm^{-1} et symétrique à 1399 cm^{-1} . L'apparition de la nouvelle bande d'intensité moyenne à 492 cm^{-1} est attribuée à la vibration Zr-O-[20], la bande caractéristique du groupe hydroxyle (O-H) Entre 3100 et 3500 cm^{-1} avec une bande large, le pic caractéristique sur MOF -801 est 3415 cm^{-1} . Les pics à 1211 cm^{-1} et 1103 cm^{-1} sont affectés aux vibrations ($-\text{COOH}$) et ($-\text{C}-\text{O}$) provenant des groupes fonctionnels de l'acide fumarique MOF -801 [55]. Une bande caractéristique de la liaison C=O des amides vers 1655 cm^{-1} indique la présence de DMF (Figure 17) [47].

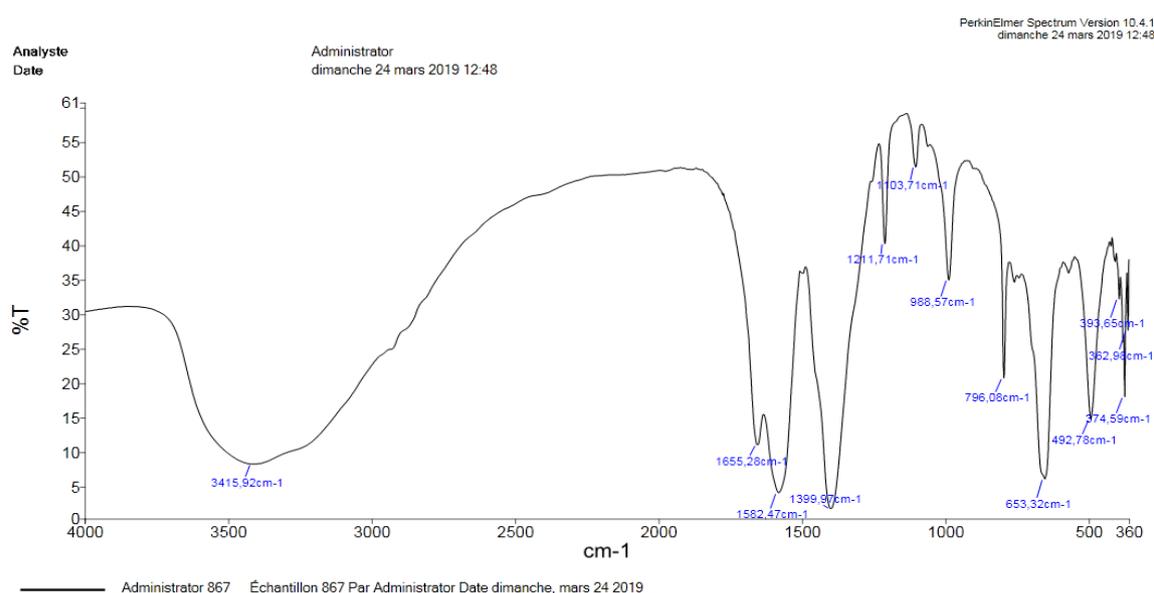


Figure 17. Spectre IR de MOF-801.

III.3.2. Diffraction des rayons X

Le spectre (b) obtenu a été comparé à celui de la littérature [47] (Figure 18. a). L'analyse des pics de diffraction montre une similitude totale, ce qui montre que nous avons bien synthétisé le MOF-801 avec une très bonne cristallinité.

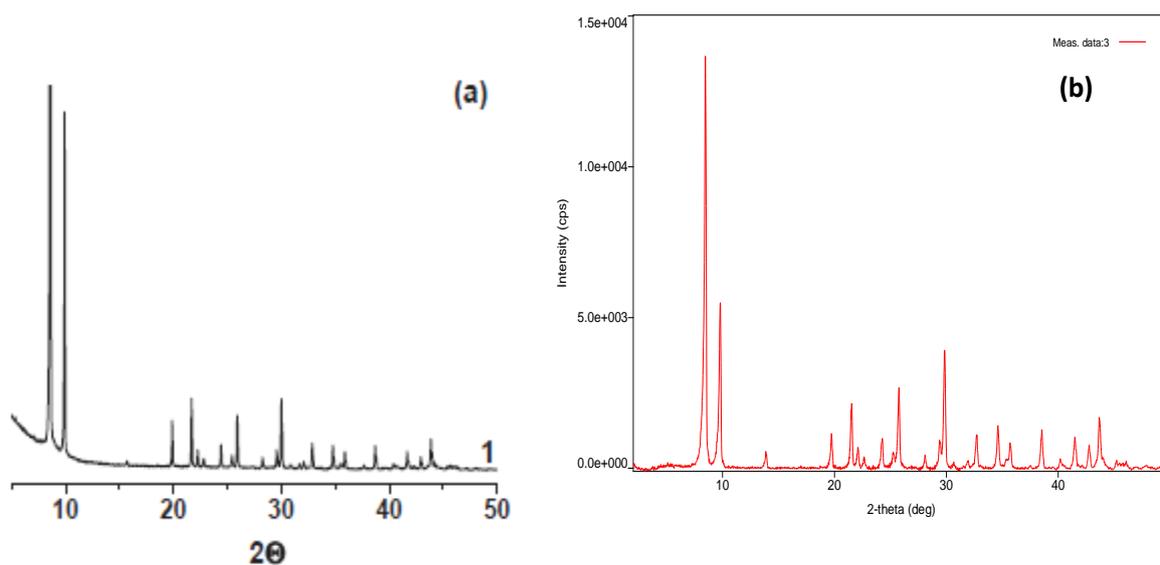


Figure 18.: Spectre DRX de Zr-fum MOF ;(a)de littérature ;(b) obtenue.

III.3.3. L'Analyse Thermogravimétrique (ATG)

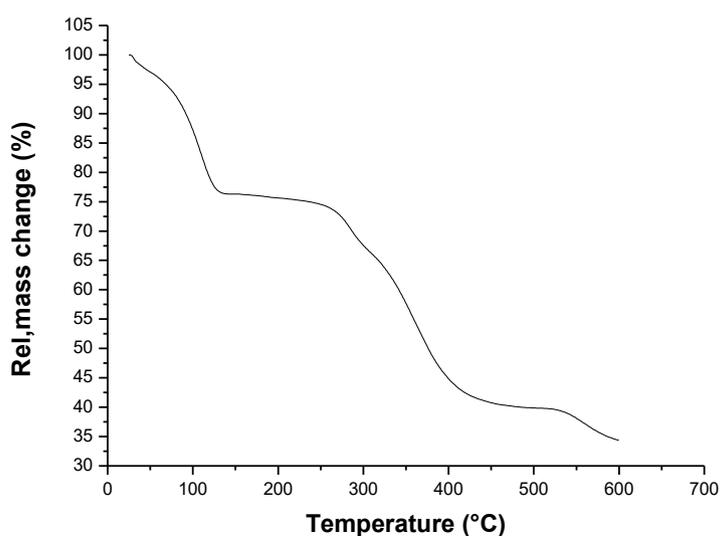


Figure 19. Thermogramme de Zr-fum MOF.

Le thermogramme présente 3 principales étapes :

- ❖ une perte de masse à partir de 50°C due à l'élimination des molécules d'acide formique et l'éthanol.
- ❖ une perte de masse progressive aux alentours de 250°C due l'évaporation des molécules invitées des pores (comme les solvants DMF).

III : Résultats et discussions

- ❖ une perte de masse aux alentours de 500°C jusqu'à 600°C. Cette perte de masse s'accorde bien avec la décomposition connue de l'acide fumarique pur.

III.3.4. Manométrie d'adsorption/désorption d'azote (BET)

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de notre échantillon Zr-MOF chauffé à 100°C sous vide avec un palier de 1 heure et mesuré à 77 K est représentée sur la Figure 20 :

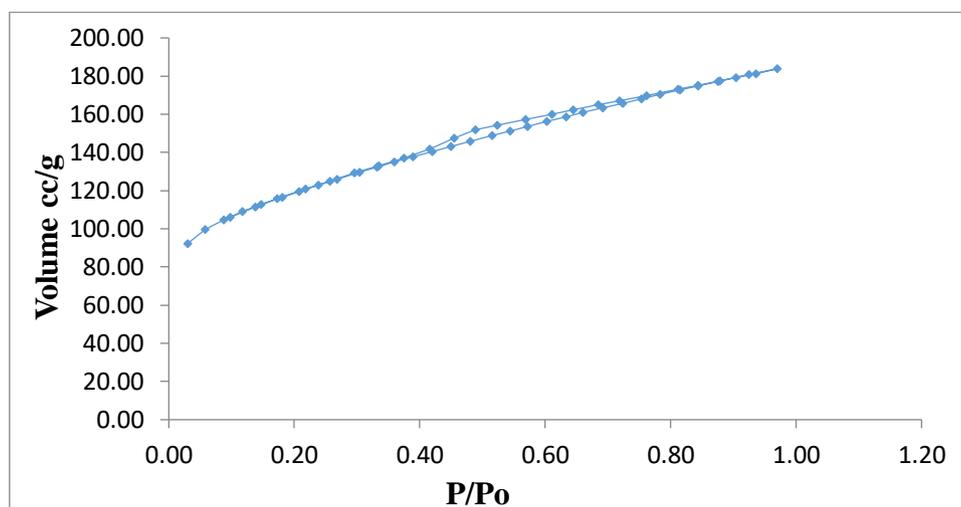


Figure 20. Isotherme de Zr-fum MOF.

Les caractéristiques texturales de Zr-MOF sont regroupées dans le tableau 03 :

Tableau 3 : caractéristiques de Zr-MOF

	Zr-FUM MOF
La surface spécifique SBET (m²/g)	386.487
Volume poreux (BJH) (cc/g)	0.116
Rayon poreux (BJH) (Å)	17.463

L'isotherme est de type I caractéristique de composés mésoporeux. Les valeurs exprimées dans le tableau montrent une surface spécifique considérable ainsi qu'un volume poreux bien défini [56].

III.3.5. Microscopie à Balayage Electronique (MEB)

Une image au microscope MEB (université de Tlemcen) illustrant la morphologie de surface du matériau synthétisé est représentée à la figure 21. À partir de l'image, une agglomération des particules de forme uniforme et quelques formes cristallines les peuvent-être observées.

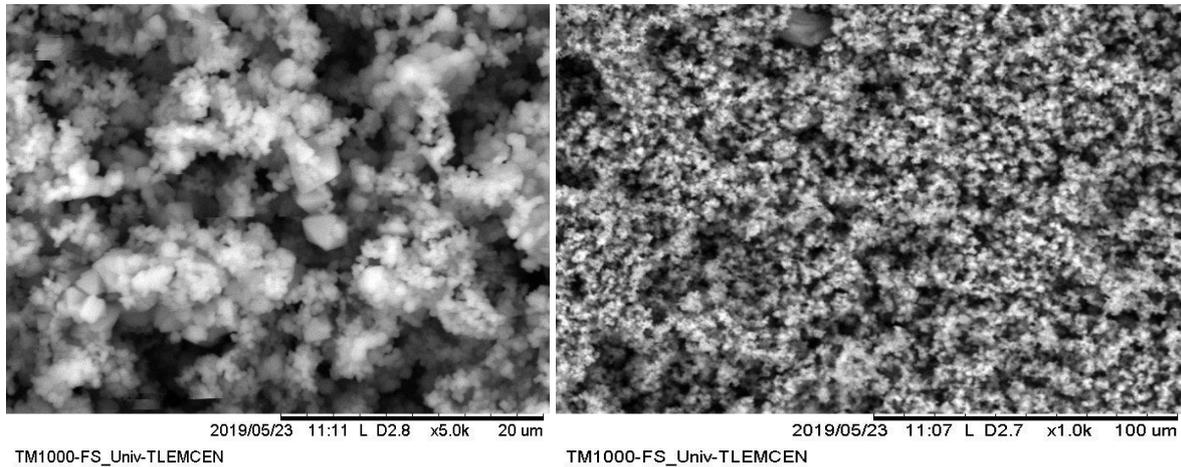


Figure 21. Photos de MOF-801 à (20 - 100 μm)

III.4. Recherche des conditions optimales d'adsorption

III.4.1. Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'élimination du colorant a été testé avec 10 mg L^{-1} du rouge télon et 60 mg de MOF-801(Figure 22).

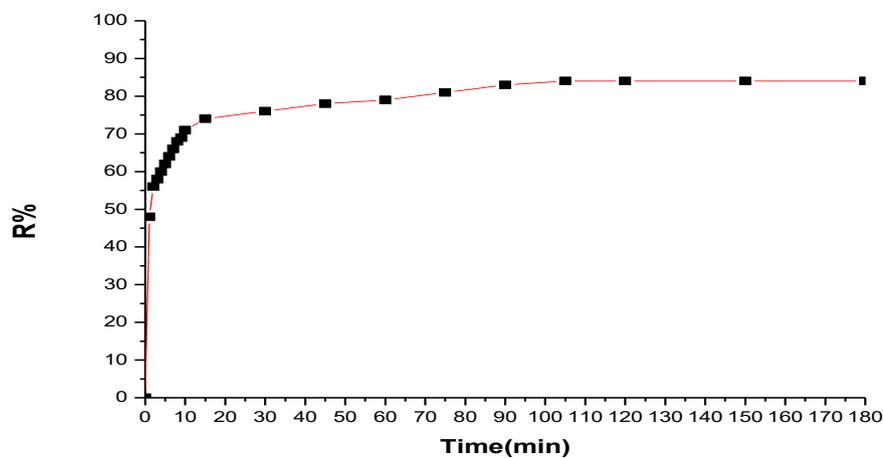


Figure 22. Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps d'agitation. 48% de colorant a été éliminé en 1 minute bien que l'équilibre d'adsorption (84%) a été atteint en 90 minutes, montrant que la cinétique d'adsorption est très rapide du MOF-801. la courbe met en évidence 3 parties distinctes [25] :

- ✚ La première partie consiste en une adsorption très rapide (diffusion).
- ✚ La deuxième partie consiste en une adsorption lente (diffusion à l'intérieure de l'adsorbant).

III : Résultats et discussions

✚ La troisième partie correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption.

Les résultats actuels suggèrent qu'une quantité initiale de MOF-801 plus élevée est favorable à l'adsorption du rouge télon.

III.4.2. Effet de la masse

Nous faisons varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant constante la concentration du colorant (10 mg/L) ainsi que les autres paramètres. Les résultats de cette étude sont représentés sur la (Figure23) suivante.

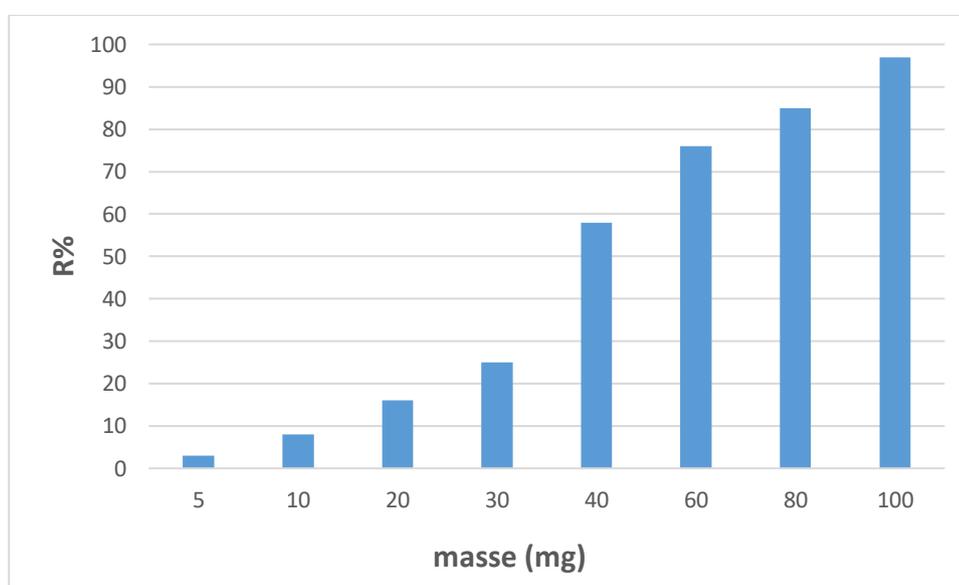


Figure 23. L'effet de la masse d'adsorbants sur le rendement d'adsorption du colorant.

L'efficacité de l'élimination du colorant augmente à mesure que la dose d'absorbant augmente de 5 à 100 mg. L'augmentation de la quantité du MOF-801 implique une augmentation du nombre de sites d'adsorption. De plus une grande quantité d'adsorbant crée 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 [57]. Par conséquent, 100 mg a été la masse optimale pour assurer l'élimination du rouge télon dans les expériences.

III.4.3. Effet de la concentration initiale du colorant

En général, l'adsorption du colorant dépend de la concentration initiale du colorant. Nous avons varié la concentration initiale de rouge télon de 10 à 100 ppm avec 100 mg de l'adsorbant (Figure24).

III : Résultats et discussions

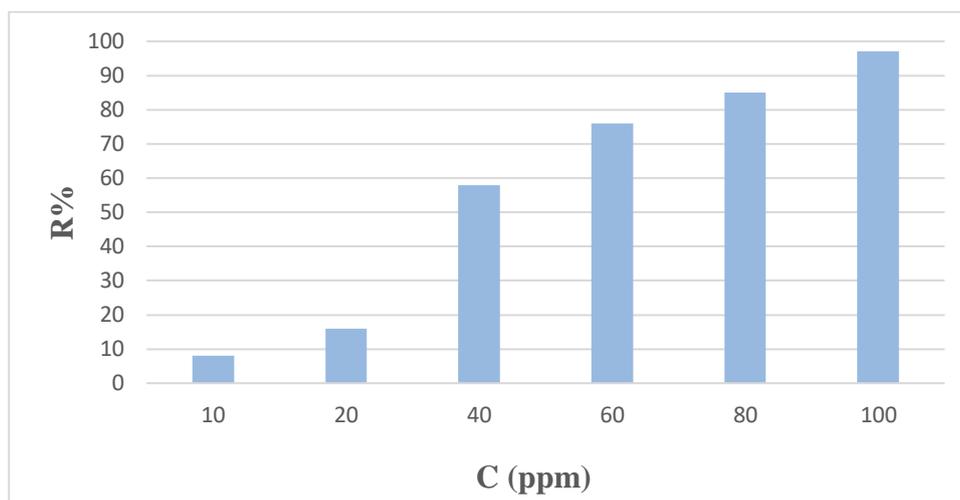


Figure 24. L'effet de de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption du colorant.

Nous remarquons que le rendement augmente avec la diminution de la concentration initiale du colorant. Des concentrations initiales faibles de rouge télon, permettent d'atteindre rapidement l'équilibre. Lorsque la concentration passe de 100 à 10 mg / L, le rendement atteint (97%). En augmentant la concentration initiale en colorant, les sites d'adsorption disponibles sont de plus en plus occupés ce qui fait diminuer l'efficacité de l'adsorption [58]. La concentration optimale du colorant est obtenue à partir des concentrations de 10 mg/L.

III.4.4. L'effet du pH

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui doit être pris en considération pendant une étude d'adsorption [27]. L'effet du pH sur le taux d'adsorption du RT, a été étudié sur une large gamme de pH= 2-12. Avec une masse de l'adsorbant de 100mg/L et à température ambiante. Le pH de la solution a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl ou de NaOH. Après filtration, le filtrat est récupéré et analysé par spectrophotomètre. La Figure 25 suivante montre la variation du rendement de l'adsorption en fonction du pH. Le meilleur rendement a été obtenu dans la zone proche de pH neutre, et le maximum a été obtenu à pH 6 (pH du milieu)

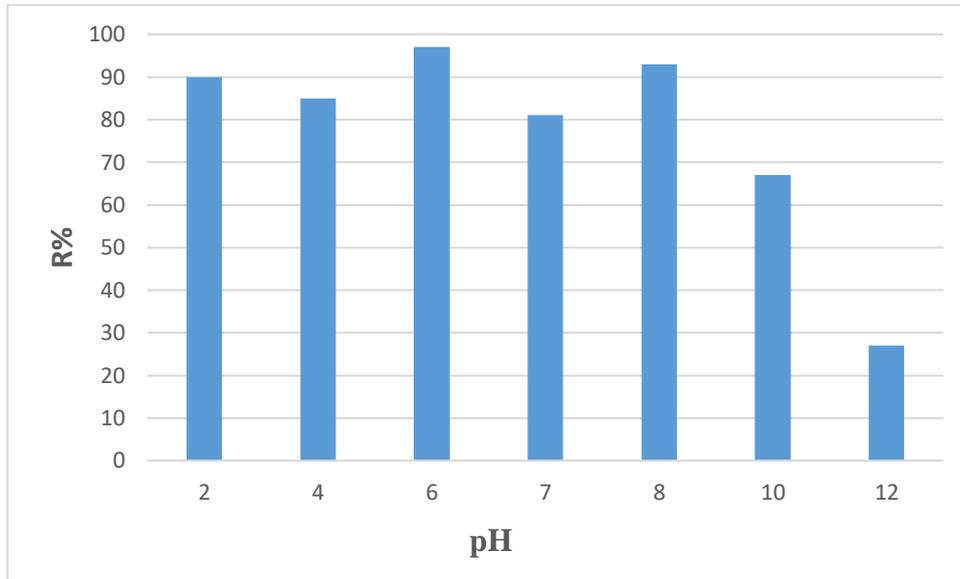


Figure 25. Influence du pH sur l'adsorption du colorant

III.4.5. L'effet de la température

Afin de déterminer la température optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption, des études ont été faites, en utilisant un réacteur, permettant le maintien de la température à la valeur désirée (10- 50°C) et en utilisant les paramètres optimaux précédents(Figure26).

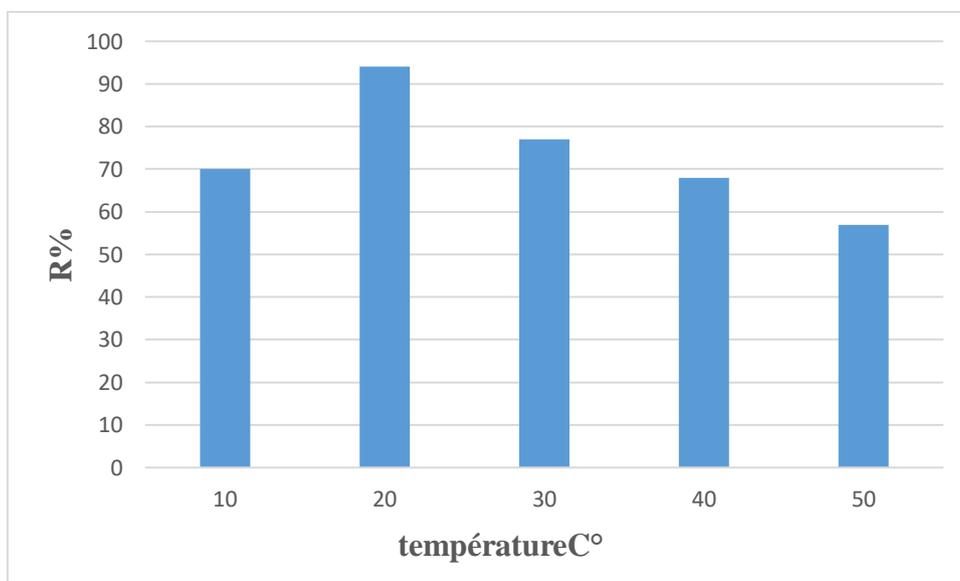


Figure 26. L'influence de la température sur le rendement d'adsorption

La figure montre qu'une élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [59] et les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température ambiante (20°C).

III.4.6. L'effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est considérée comme facteur important dans les procédés d'adsorption. Elle contribue à la distribution de l'adsorbât dans le matériau adsorbant et la détermination de la quantité maximale adsorbée [60]. Dans le but de déterminer l'effet de l'agitation sur le rendement de décoloration, nous avons varié la vitesse d'agitation de 00 à 1000 rpm. Les résultats sont représentés sur la figure 27 suivante.

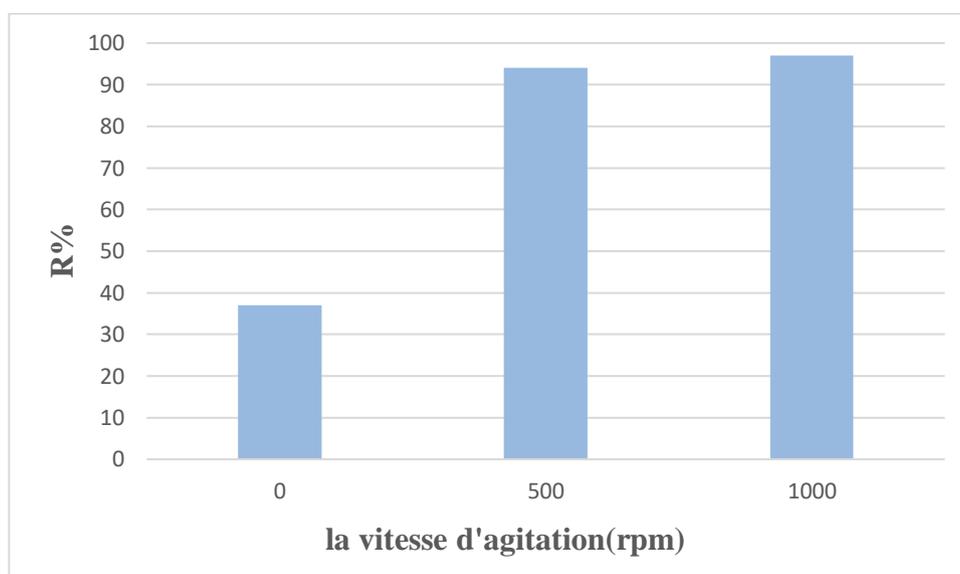


Figure 27. L'effet de la vitesse d'agitation sur la décoloration.

Le rendement du colorant RT en milieu aqueux, pour le MOF-801 étudié, augmente avec l'élévation de la vitesse d'agitation et elle donne un rendement de (97%) à 1000 rpm. Ceci peut être expliqué par une bonne diffusion du colorant vers le support, contrairement aux cas des faibles vitesses, la diffusion est insuffisante, donc une adsorption faible.

III.5. Etude de la cinétique

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées avec tous les paramètres optimaux précédents (Figure 28).

III : Résultats et discussions

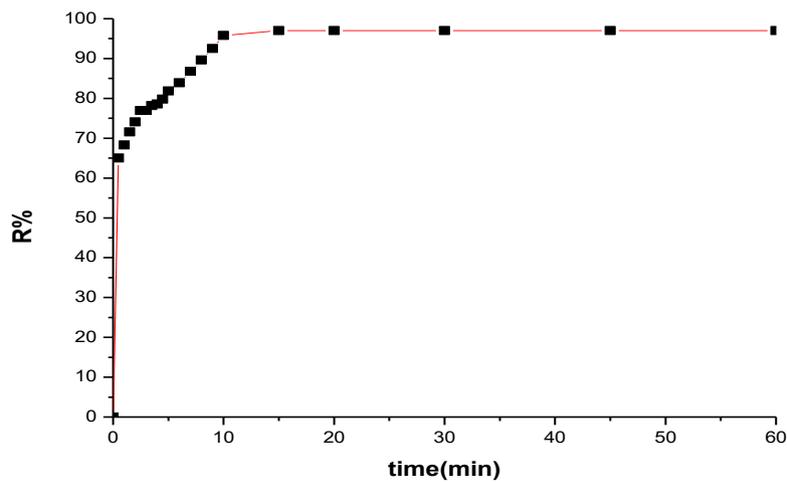


Figure 28. La cinétique d'adsorption du colorant.

Nous remarquons que le rendement d'adsorption augmente rapidement ($t < t_{eq}$). A l'équilibre, le rendement atteint le maximum, puis devient constant. La cinétique a une vitesse moyenne et atteint l'équilibre à 15 min.

III.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption

III.6.1. Le modèle pseudo-premier-ordre

Le premier modèle étudié est le modèle pseudo premier ordre. Les données cinétiques sont calculées et l'applicabilité du modèle est déterminée dans figure 29 et tableau 4 suivant :

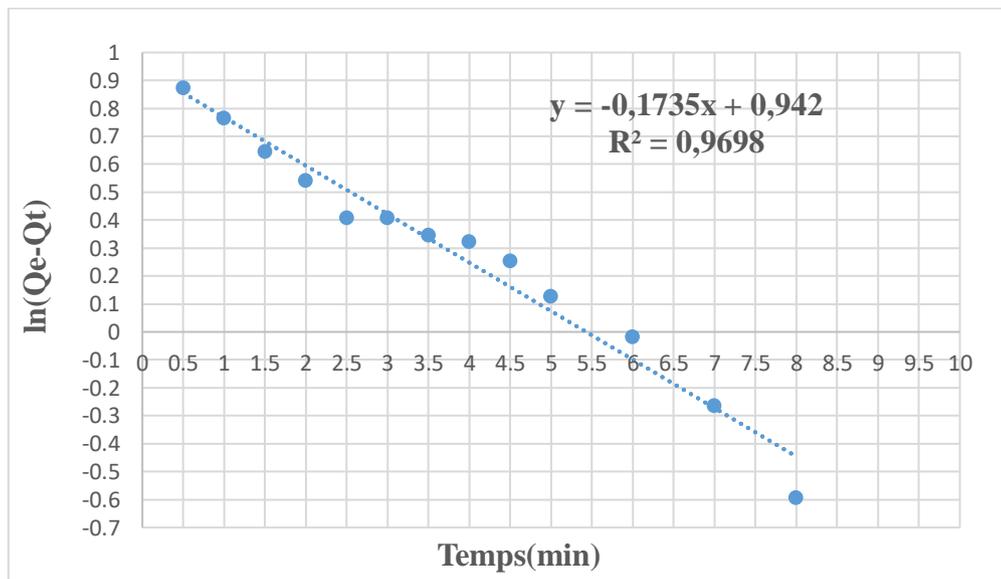


Figure 29. Graphes cinétiques de l'adsorption du RT par le modèle pseudo premier ordre à la température ambiante.

III : Résultats et discussions

Tableau 4. Les différents paramètres obtenus par le modèle cinétique pseudo premier ordre.

Q _{eex}	Q _{ecal}	K ₁	R ²
7.28	2.57	0.1735	0.9698

Le coefficient de corrélation n'est pas proche de 1, ce qui démontre une applicabilité non satisfaisante de ce modèle. Le Q_{eq} calculé (2.63mg/g) est la valeur expérimentale (7.28mg/g). La courbe ne passe pas par l'origine possiblement parce que la phase initiale rapide de l'adsorption est plus complexe ce qui ne peut être approximé par une expression de pseudo premier ordre [61].

III.6.2. Le modèle pseudo-second-ordre

Les données sont maintenant adaptées selon le modèle pseudo deuxième ordre. Ce modèle comme son nom l'indique comporte deux étapes dans le processus d'adsorption dans figure 30 et tableau 5suivant :

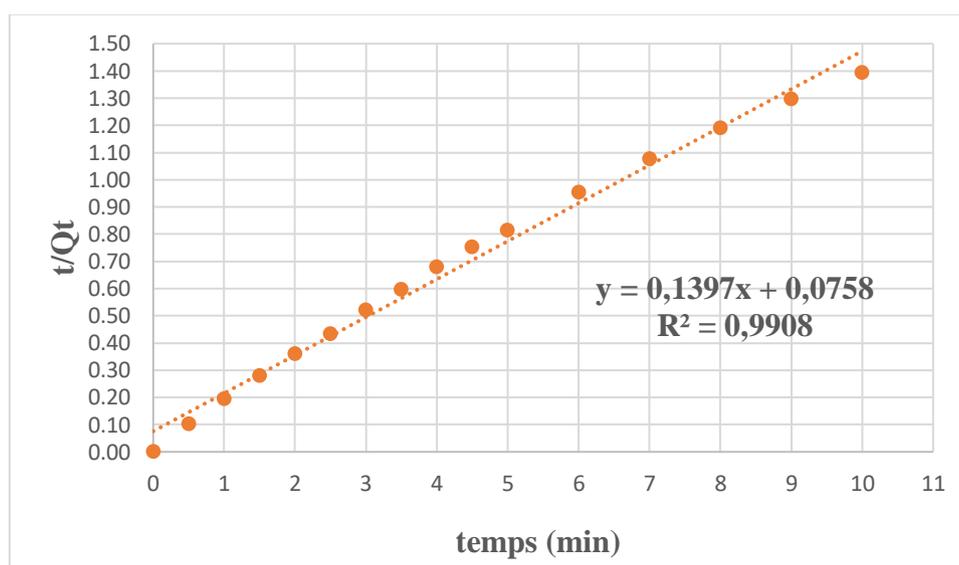


Figure 30. Graphes cinétiques de l'adsorption du RT par le modèle pseudo second ordre à la température ambiante.

Tableau 5. Les différents paramètres obtenus par le modèle cinétique pseudo deuxième ordre

Q _{eex}	Q _{ecal}	K ₁	R ²
7.28	7.16	0.2573	0.9908

Le coefficient de corrélation de ce modèle est 0,9908, ce qui permet une bonne estimation de la quantité de RT adsorbée à l'équilibre et de la constante de vitesse. Le Q_{eq} calculé est près de la valeur expérimentale (7.16 mg/g comparé à 7.28 mg/g). La constante de vitesse est équivalente à K₂=0.2573 (g/(mg.min)). Le modèle pseudo deuxième ordre est applicable pour décrire la cinétique d'adsorption du RT sur MOF-801 [61].

III.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés pour obtenir l'adsorption des isothermes à la température ambiante (figure 31-32-33 et Tableau 6).

III.7.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que tous les sites d'adsorption sont «également active », la surface est énergétiquement homogène et une couverture de surface monocouche est formée sans aucune interaction entre les molécules adsorbées [62]. En outre, il y a une énergie libre changement pour tous les sites d'adsorption ne prenant en compte aucune interaction adsorbant – adsorbat [63].

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

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

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $1/Q_{max}K$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_{max}$, ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : Q_{max} et K .

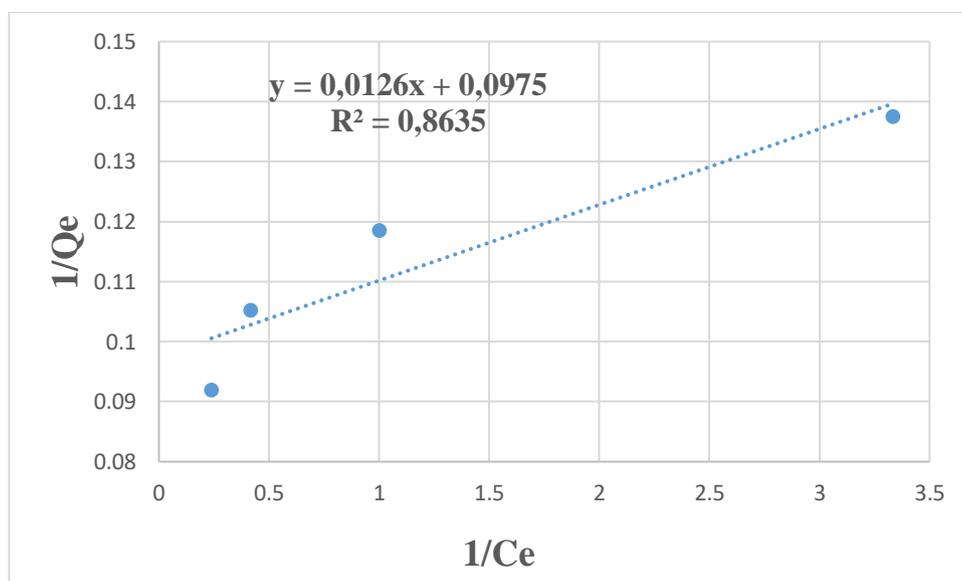


Figure 31. Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

III.7.2. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est valable pour les surfaces hétérogènes et prédit une augmentation de la concentration de l'espèce ionique adsorbée à la surface du solide lorsque la concentration de certaines espèces en phase liquide est augmentée [64]. Le modèle implique que l'énergie d'adsorption diminue de manière exponentielle au point d'arrivée des centres d'adsorption d'un adsorbant [65]. Le modèle de Freundlich peut être décrit par l'équation linéarisée suivante :

III : Résultats et discussions

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

Où k est la constante liée à la capacité de sorption de l'adsorbant, indicative de l'affinité entre les espèces et n est la constante liée à l'intensité de sorption, indicative de l'effet La représentation graphique donne une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K$.

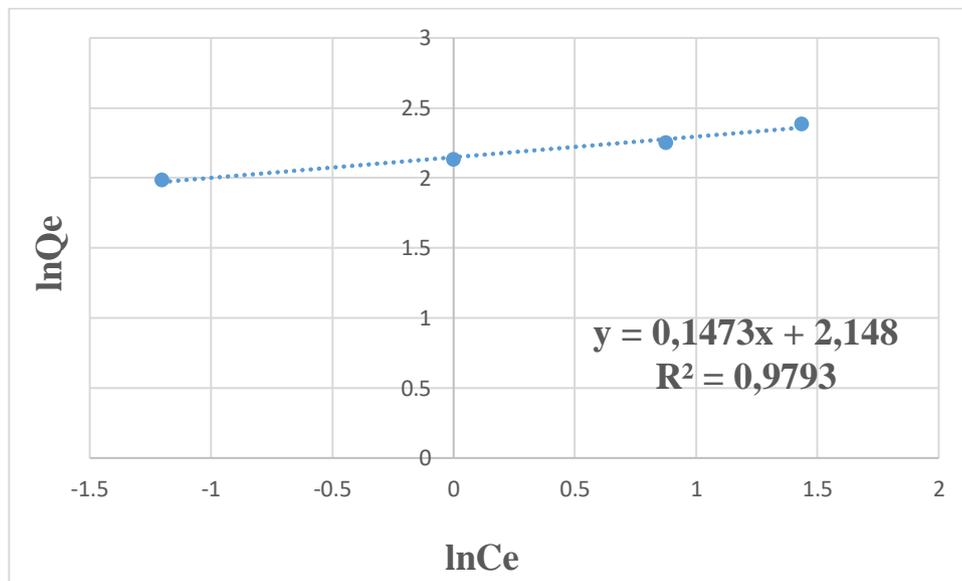


Figure 32. Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.

III.7.3. Modèle de Temkin

L'isotherme Temkin contient un facteur qui prend explicitement en compte les interactions l'adsorbant-adsorbat. Dans cette équation, on suppose que, en raison de ces interactions en ignorant les valeurs de concentration très basses et très grandes, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la couche diminuerait linéairement avec la couverture [62]. La forme linéaire du modèle Temkin est écrite comme :

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

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

III : Résultats et discussions

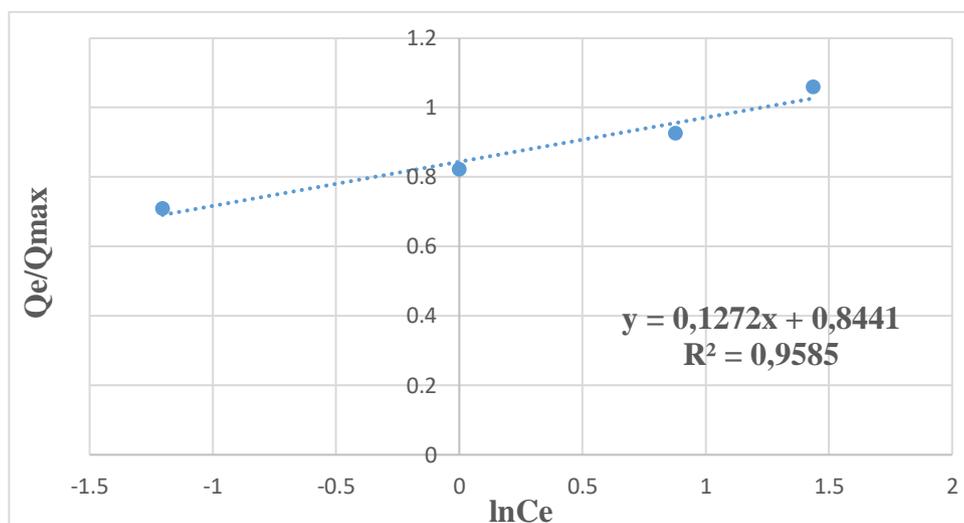


Figure 33. Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin.

Tableau 6. Principaux paramètres caractérisant les trois modèles d'adsorption

Langmuir	Q_{max} (mg/g)	K (l/mg)	R^2
	10.26	7.74	0.8635
Freundlich	n	K_F	R^2
	6.79	8.56	0.9793
Temkin	ΔQ (J/mol)	K_T (l/mg)	R^2
	2885.92	1.156	0.9585

Comme le montre le tableau 6 :

L'isotherme de Freundlich décrit la meilleure adsorption du RT sur MOF-801 (valeur R^2 de 0,9793.) Il est connu que la constante liée à l'intensité de sorption (n) ($1 < n < 10$) indique une forte capacité d'adsorption et la valeur relativement élevée de K_F montre une capacité d'adsorption élevée [66]. La valeur de l'énergie de liaison à partir de l'isotherme de Temkin était $< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ suggère une adsorption physique. Dans le processus de physisorption, les adsorbats adhèrent à l'adsorbant par le biais d'une interaction de van der Waals faible et ce processus est donc associé à des énergies d'adsorption relativement faibles [67].

III.8. Etude de l'isotherme d'adsorption

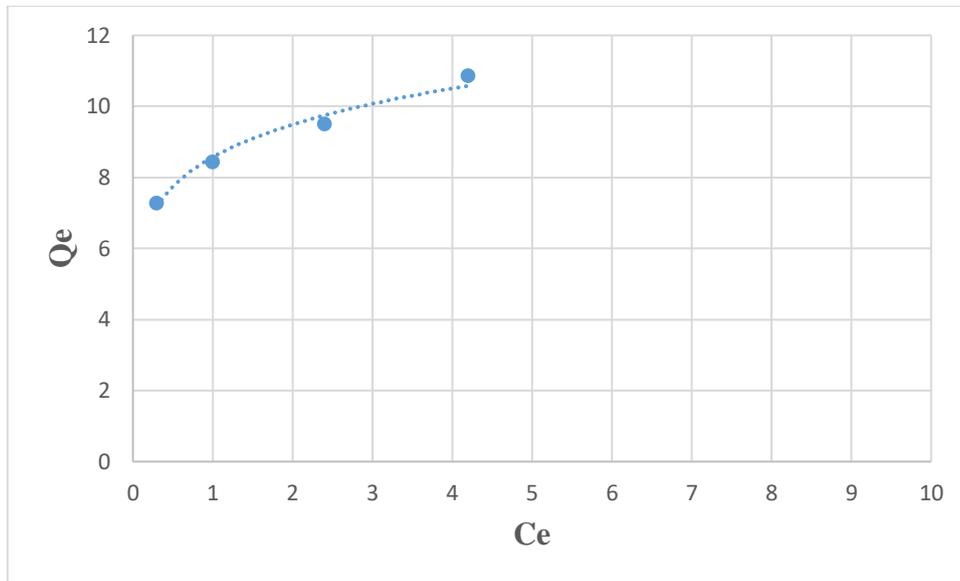


Figure 34. Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption

D'Après le graphe c'est une isotherme de classe H1. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes[68].

III.8. Détermination des paramètres thermodynamiques

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Il existe dans la littérature différentes manières de calculer les changements dans la version énergie libre de Gibbs. (ΔG°), changements d'enthalpie (ΔH°) et changements d'entropie (ΔS°) [69]. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz (eq. 1) [70] :

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

Considérant le 3^{ème} principe de la thermodynamique (eq. 2)

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

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

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3)$$

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

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

III : Résultats et discussions

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

Selon Ahlam M. Farhan et coll. [71], $K_e = C_{ae}/C_e$ (4)

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

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

Si nous portons graphiquement $\ln K_e$ en fonction de $1/T$, nous aurons une droite de pente $-\Delta H^\circ/R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ/R$. (figure 35).

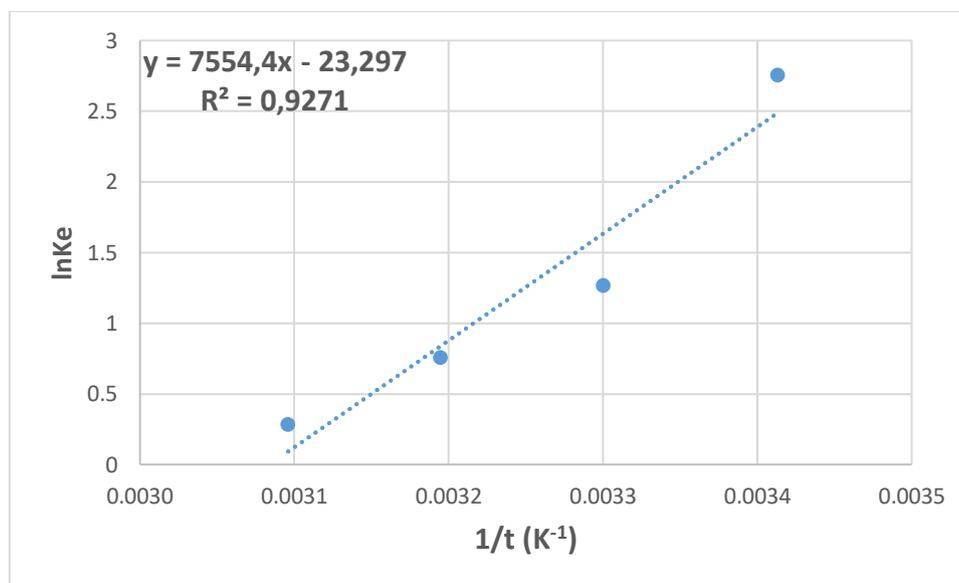


Figure 35. Représentation graphique de la thermodynamique d'adsorption.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 7. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption

ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/K.mol)	$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e$ (KJ/mol)	$\Delta G^\circ = \Delta H - T \Delta S$ (KJ/mol)	T(K)	R^2
-62,80	-193,69	-6,702	-6,049	293	0,9271
		-3,188	-4,112	303	
		-1,962	-2,756	310	
		-0,757	-0,238	323	

Les valeurs négatives des trois paramètres ΔH° , ΔG° et ΔS° du système MOF-801/RT indiquent que la réaction est spontanée et exothermique et que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant est important par rapport à celui dans la solution. La valeur de ΔH° montre

III : Résultats et discussions

que l'adsorption du RT est exothermique. La réaction est spontanée car $\Delta G^\circ < 0$ aux différentes températures. A partir des valeurs de ΔG° , nous constatons que le processus d'adsorption est défavorisé par le chauffage. Les valeurs négatives de l'entropie, reflètent qu'aucun changement crucial ne s'est produit dans la structure interne de MOF-801 durant l'adsorption du RT [72, 73]. Par ailleurs, l'examen de la valeur de l'enthalpie standard d'adsorption seule, ne permet pas de trancher sur le type d'adsorption (physisorption ou chimisorption) car la chimisorption est caractérisée par des valeurs élevées de l'enthalpie (80-400 KJ/mol)[74]. Tandis que la physisorption est caractérisée par $\Delta H^\circ < 40$ KJ/mol[75]. Bien que les deux types d'adsorption soient possibles en même temps [76, 77], les données expérimentales telle que la variation de l'adsorption en fonction de la température, la vitesse de la réaction et le phénomène de désorption suggèrent une physisorption.

Conclusion générale

Les matériaux poreux possèdent un très grand intérêt économique. Ils sont couramment utilisés pour la purification, isolation, catalyse, stockage de fluides, et la séparation. La rentabilité d'un procédé de séparation basé sur l'adsorption est très dépendante de l'adsorbant qui est utilisé. C'est pour cela que de nombreuses recherches sont menées dans le but d'optimiser les performances des adsorbants actuels ou pour les remplacer par des matériaux plus performants tel que les MOFs.

Dans ce présent travail, nous avons étudié l'adsorption du colorant rouge Têlon (RT) sur le MOF-801. Notre étude est axée sur deux grandes parties :

- Synthèse et caractérisation de l'adsorbant Zr-fum MOF
- Suivi des différents paramètres influençant la fixation du colorant sur l'adsorbant.

La première partie est constituée de deux étapes :

Dans la première étape nous avons effectué la synthèse de Zr-fum MOF par la méthode solvothermale. Dans la deuxième étape, le matériau synthétisé a été caractérisé par différentes méthodes d'analyse (IR, DRX, ATG, BET, MEB). La caractérisation de ce matériau nous a fourni des informations quant à la structure de Zr –fum MOF (ou MOF-801) et sa pureté.

Dans la deuxième partie, nous avons testé les performances de ce matériau, et pour cela 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 :

- La décoloration de rouge têlon atteint 97% pour une masse de 100 mg d adsorbant MOF-801, une concentration initiale du colorant de 10 ppm, et une vitesse d'agitation égale à 1000 tr/min (rpm).

- Le taux de réduction du RT (81-97%) n'est pas beaucoup influencé par la variation de pH (2-8). Une décoloration maximum est observée pour pH= 6.

. L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du colorant par l'adsorbant, montre une diminution de rendement d'élimination du RT avec l'augmentation de la température.

La cinétique d'adsorption atteint son équilibre à 15 mn et le modèle cinétique du pseudo-second ordre s'applique bien dans le cas du système adsorbant/adsorbât étudié

La modélisation des isothermes d'adsorptions obtenues montre que le modèle de Freundlich décrit la meilleure adsorption du RT sur le MOF-801.

L'étude des paramètres thermodynamiques permis d'arriver aux conclusions suivantes :

- Les valeurs négatives des trois paramètres ΔH° , ΔG° et ΔS° du système MOF-801/RT indiquent que la réaction d'adsorption est exothermique, spontanée et que l'ordre de distribution des molécules du colorant sur l'adsorbant est important et reflètent qu'aucun changement crucial ne s'est produit dans la structure interne de MOF-801 durant l'adsorption du RT.

- Par ailleurs, l'examen de la valeur de l'enthalpie standard d'adsorption seule, ne permet pas de trancher sur le type d'adsorption (physiorption ou chimisorption), mais les données expérimentales telle que la variation de l'adsorption en fonction de la température, la vitesse de la réaction et le phénomène de désorption suggèrent une physiorption.

En conclusion, ce travail interdisciplinaire nous a permis de maîtriser différentes méthodes de synthèse des MOFs en général, l'exploitation des différentes techniques d'analyse spectrale comme : l'infrarouge (IR), Diffraction des Rayon X (DRX), ATG, MEB, la BET, et l'évaluation des capacités importantes de Zr-fum MOF comme adsorbant dans l'élimination du colorant rouge télon.

Références

- [1] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "The chemistry and applications of metal-organic frameworks," *Science*, vol. 341, p. 1230444, 2013.
- [2] B. F. Hoskins and R. Robson, "Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 111, pp. 5962-5964, 1989.
- [3] C. Larabi, "Surface organometallic chemistry on Metal Organic Frameworks (MOF): synthesis, characterization and their application in catalysis," Université Claude Bernard-Lyon I, 2011.
- [4] S. Carrasco, "Metal-Organic Frameworks for the Development of Biosensors: A Current Overview," *Biosensors*, vol. 8, p. 92, 2018.
- [5] M. H. Yap, K. L. Fow, and G. Z. Chen, "Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures," *Green Energy & Environment*, vol. 2, pp. 218-245, 2017.
- [6] F. Luo, Y.-x. Che, and J.-m. Zheng, "Construction of microporous metal–organic frameworks (MOFs) by Mn–O–C rod-like secondary building units (SBUs): Solvothermal synthesis, structure, thermostability, and magnetic properties," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 11, pp. 358-362, 2008.
- [7] O. M. Yaghi, M. O’keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, "Reticular synthesis and the design of new materials," *Nature*, vol. 423, p. 705, 2003.
- [8] A. U. Çiçek, "Synthesis of Copper based metal organic framework for separation of CO₂/H₂ at high pressure," Izmir Institute of Technology, 2014.
- [9] J. Liu, H. Yu, L. Wang, Z. Deng, A. Nazir, and F. Haq, "Two-dimensional metal-organic frameworks nanosheets: Synthesis strategies and applications," *Inorganica Chimica Acta*, 2018.
- [10] T. Liu, J. Feng, Y. Wan, S. Zheng, and L. Yang, "ZrO₂ nanoparticles confined in metal organic frameworks for highly effective adsorption of phosphate," *Chemosphere*, vol. 210, pp. 907-916, 2018.
- [11] Y. Wen, J. Zhang, Q. Xu, X.-T. Wu, and Q.-L. Zhu, "Pore surface engineering of metal–organic frameworks for heterogeneous catalysis," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 376, pp. 248-276, 2018.
- [12] I. A. Lázaro and R. S. Forgan, "Application of zirconium MOFs in drug delivery and biomedicine," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 380, pp. 230-259, 2019.

- [13] J. A. Gustafson and C. E. Wilmer, "Optimizing information content in MOF sensor arrays for analyzing methane-air mixtures," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 267, pp. 483-493, 2018.
- [14] I. Ellern, A. Venkatasubramanian, J.-H. Lee, P. Hesketh, V. Stavila, A. Robinson, *et al.*, "HKUST-1 coated piezoresistive microcantilever array for volatile organic compound sensing," *Micro & Nano Letters*, vol. 8, pp. 766-769, 2013.
- [15] M. G. Campbell, S. F. Liu, T. M. Swager, and M. Dincă, "Chemiresistive sensor arrays from conductive 2D metal-organic frameworks," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, pp. 13780-13783, 2015.
- [16] M. Taddei, "When defects turn into virtues: The curious case of zirconium-based metal-organic frameworks," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 343, pp. 1-24, 2017.
- [17] G. Zahn, H. A. Schulze, J. Lippke, S. König, U. Sazama, M. Fröba, *et al.*, "A water-born Zr-based porous coordination polymer: Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 203, pp. 186-194, 2015.
- [18] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, *et al.*, "A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, pp. 13850-13851, 2008.
- [19] G. Wißmann, A. Schaate, S. Lilienthal, I. Bremer, A. M. Schneider, and P. Behrens, "Modulated synthesis of Zr-fumarate MOF," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 152, pp. 64-70, 2012.
- [20] M. Ganesh, P. Hemalatha, M. M. Peng, W. S. Cha, and H. T. Jang, "Zr-fumarate MOF a novel CO₂-adsorbing material: Synthesis and characterization," *Aerosol Air Qual. Res.*, vol. 14, pp. 1605-1612, 2014.
- [21] S. Kadouche, "Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux," Université Mouloud Mammeri, 2013.
- [22] N. FERRAH, "Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd (II), Cu (II), U (VI) et Eu (III)," 2013.
- [23] B. Benguella, "Valorisation des argiles Algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution," Thèse de Doctorat de l'Université de Tlemcen, 2009.
- [24] S. Masson, "Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé," Grenoble Alpes, 2015.
- [25] N. Bouziane, "Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre," 2007.

- [26] Y.-S. Ho, "Review of second-order models for adsorption systems," *Journal of hazardous materials*, vol. 136, pp. 681-689, 2006.
- [27] J. Febrianto, A. N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H. Ju, N. Indraswati, and S. Ismadji, "Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies," *Journal of hazardous materials*, vol. 162, pp. 616-645, 2009.
- [28] S. Malamis and E. Katsou, "A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms," *Journal of hazardous materials*, vol. 252, pp. 428-461, 2013.
- [29] S. S. Gupta and K. G. Bhattacharyya, "Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review," *Advances in colloid and interface science*, vol. 162, pp. 39-58, 2011.
- [30] E. Worch, *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*: Walter de Gruyter, 2012.
- [31] G. Blanchard, M. Maunaye, and G. Martin, "Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites," *Water research*, vol. 18, pp. 1501-1507, 1984.
- [32] N. Fayoud, S. Alami Younssi, S. Tahiri, and A. Albizane, "Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes," *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 6, pp. 3295-3306, 2015.
- [33] L. Chen, L. Zuo, Z. Jiang, S. Jiang, K. Liu, J. Tan, *et al.*, "Mechanisms of shale gas adsorption: Evidence from thermodynamics and kinetics study of methane adsorption on shale," *Chemical Engineering Journal*, vol. 361, pp. 559-570, 2019.
- [34] M. Bergaoui, A. Nakhli, Y. Benguerba, M. Khalfaoui, A. Erto, F. E. Soetaredjo, *et al.*, "Novel insights into the adsorption mechanism of methylene blue onto organo-bentonite: Adsorption isotherms modeling and molecular simulation," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 272, pp. 697-707, 2018.
- [35] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids," *Journal of the American chemical society*, vol. 38, pp. 2221-2295, 1916.
- [36] H. Freundlich and W. Heller, "The adsorption of cis-and trans-azobenzene," *Journal of the American Chemical society*, vol. 61, pp. 2228-2230, 1939.
- [37] M. Tempkin and V. Pyzhev, "Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst," *Acta Phys. Chim. USSR*, vol. 12, p. 327, 1940.
- [38] C. Aharoni and M. Ungarish, "Kinetics of activated chemisorption. Part 2.—Theoretical models," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 73, pp. 456-464, 1977.

- [39] A. Mohammadi, A. Alinejad, B. Kamarehie, S. Javan, A. Ghaderpoury, M. Ahmadpour, *et al.*, "Metal-organic framework UiO-66 for adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions," *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 14, pp. 1959-1968, 2017.
- [40] S. Dhaka, R. Kumar, A. Deep, M. B. Kurade, S.-W. Ji, and B.-H. Jeon, "Metal-organic frameworks (MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 380, pp. 330-352, 2019.
- [41] L. Huang, M. He, B. Chen, and B. Hu, "Magnetic Zr-MOFs nanocomposites for rapid removal of heavy metal ions and dyes from water," *Chemosphere*, vol. 199, pp. 435-444, 2018.
- [42] X. Wang, Y. Chen, Y. Zheng, and Z. Zhang, "Study of adsorption and desorption performances of Zr-based metal-organic frameworks using paper spray mass spectrometry," *Materials*, vol. 10, p. 769, 2017.
- [43] M. L. B. P. au CERTE, "HASSEN TRABELSI," Université de Monastir, 2014.
- [44] Y. Bentahar, "Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse," Côte d'Azur, 2016.
- [45] W. Zhang, W. Liu, J. Zhang, H. Zhao, Y. Zhang, X. Quan, *et al.*, "Characterisation of acute toxicity, genotoxicity and oxidative stress posed by textile effluent on zebrafish," *Journal of environmental sciences*, vol. 24, pp. 2019-2027, 2012.
- [46] M. E. Karim, K. Dhar, and M. T. Hossain, "Decolorization of Textile Reactive Dyes by Bacterial Monoculture and Consortium Screened from Textile Dyeing Effluent," *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, vol. 16, pp. 375-380, 2018.
- [47] M. Solovyeva, L. Gordeeva, T. Krieger, and Y. I. Aristov, "MOF-801 as a promising material for adsorption cooling: Equilibrium and dynamics of water adsorption," *Energy Conversion and Management*, vol. 174, pp. 356-363, 2018.
- [48] C. Petit, "Present and future of MOF research in the field of adsorption and molecular separation," *Current opinion in chemical engineering*, vol. 20, pp. 132-142, 2018.
- [49] L. Chebil, "Acylation des flavonoïdes par les lipases de *Candida antarctica* et *Pseudomonas cepacia*: études cinétique, structurale et conformationnelle," Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [50] M. Bouhelassa, "Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif."
- [51] O. Boubekka, "Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides," 2011.

- [52] F. ACHCHAQ, K. DJELLAB, L. MARMORET, and H. BEJI, "Analyse thermogravimétrique appliquée aux matériaux isolants fibreux," *Congrès SFT, Toulouse*, 2008.
- [53] L. El Hammari, A. Laghzizil, A. Saoiabi, P. Barboux, and M. Meyer, "Chemical modification of porous calcium hydroxyapatite surfaces by grafting phenylphosphonic and phenylphosphite acids," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 289, pp. 84-88, 2006.
- [54] J. E. Kogel and S. A. Lewis, "Baseline studies of the clay minerals society source clays: Chemical analysis by inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS)," *Clays and Clay Minerals*, vol. 49, pp. 387-392, 2001.
- [55] Q. Li, Q. Liu, J. Zhao, Y. Hua, J. Sun, J. Duan, *et al.*, "High efficient water/ethanol separation by a mixed matrix membrane incorporating MOF filler with high water adsorption capacity," *Journal of Membrane Science*, vol. 544, pp. 68-78, 2017.
- [56] Y. Wang, L. Li, L. Yan, L. Cao, P. Dai, X. Gu, *et al.*, *Continuous synthesis for zirconium metal-organic frameworks with high quality and productivity via microdroplet flow reaction*, 2017.
- [57] A. Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse, and A. Yaacoubi, "Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi," *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, vol. 23, pp. 375-388, 2010.
- [58] A. H. Jawad, R. A. Rashid, R. M. Mahmud, M. A. M. Ishak, N. N. Kasim, and K. Ismail, "Adsorption of methylene blue onto coconut (*Cocos nucifera*) leaf: optimization, isotherm and kinetic studies," *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, pp. 8839-8853, 2016.
- [59] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E. Lhadi, *et al.*, "Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium," *Journal of Material and Environmental Sciences*, vol. 5, pp. 1927-1939, 2014.
- [60] X.-S. Wang, J. Huang, H.-Q. Hu, J. Wang, and Y. Qin, "Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni (II) from aqueous solutions by Namordenite," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 142, pp. 468-476, 2007.
- [61] O. Hamdaoui, "Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick," *Journal of hazardous materials*, vol. 135, pp. 264-273, 2006.
- [62] M. Y. Abdelnaeim, I. Y. El Sherif, A. A. Attia, N. A. Fathy, and M. El-Shahat, "Impact of chemical activation on the adsorption performance of common reed towards Cu (II) and Cd (II)," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 157, pp. 80-88, 2016.

- [63] M. R. Malekbala, M. A. Khan, S. Hosseini, L. C. Abdullah, and T. S. Choong, "Adsorption/desorption of cationic dye on surfactant modified mesoporous carbon coated monolith: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 369-377, 2015.
- [64] P. Vassileva, T. H. Radoykova, A. Detcheva, I. Avramova, K. Aleksieva, S. Nenkova, *et al.*, "Adsorption of Ag⁺ ions on hydrolyzed lignocellulosic materials based on willow, paulownia, wheat straw and maize stalks," *International journal of environmental science and technology*, vol. 13, pp. 1319-1328, 2016.
- [65] S. Rangabhashiyam, N. Anu, M. G. Nandagopal, and N. Selvaraju, "Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, pp. 398-414, 2014.
- [66] M. Turoti and E. Bello, "Cypermethrin Adsorption unto Sodium Chloride-Activated Cacao Theobroma (Cocoa) Pod Using Digital GC."
- [67] B. Esfandiari and M. Monajjemi, "Physical adsorption between mono and diatomic gases inside of Carbon nanotube with respect to potential energy," *Journal of Physical & Theoretical Chemistry*, vol. 10, pp. 31-42, 2013.
- [68] C. H. Giles, A. P. D'Silva, and I. A. Easton, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 47, pp. 766-778, 1974.
- [69] E. C. Lima, A. Hosseini-Bandegharai, J. C. Moreno-Piraján, and I. Anastopoulos, "A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 273, pp. 425-434, 2019.
- [70] B. Benguella and A. Yacouta-Nour, "Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 12, pp. 762-771, 2009.
- [71] A. M. Farhan, N. M. Salem, A. L. Ahmad, and A. M. Awwad, "Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the biosorption of heavy metals by *Ceratonia siliqua* bark," *American Journal of Chemistry*, vol. 2, pp. 335-342, 2012.
- [72] K. Ada, A. Ergene, S. Tan, and E. Yalçın, "Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic modeling studies," *Journal of hazardous materials*, vol. 165, pp. 637-644, 2009.

- [73] M. Alkan, Ö. Demirbaş, and M. Doğan, "Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 101, pp. 388-396, 2007.
- [74] H. M. Aly and E. M. Kamar, "Kinetic Studies of Some Actinide Ions Exchange on Al-13-Phosphatoantimonic Acid," *Solvent extraction and ion exchange*, vol. 21, pp. 613-620, 2003.
- [75] N. Gherbi, "Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels," 2008.
- [76] M. A. Al-Anber, "Thermodynamics approach in the adsorption of heavy metals," in *Thermodynamics-Interaction Studies-Solids, Liquids and Gases*, ed: IntechOpen, 2011.
- [77] H. A. El-Araby, A. M. M. A. Ibrahim, A. H. Mangood, and A.-H. Adel, "Sesame husk as adsorbent for copper (II) ions removal from aqueous solution," *Journal of Geoscience and Environment Protection*, vol. 5, p. 109, 2017.

Résumé

La synthèse, la caractérisation et l'application environnementale du MOF-801 pour l'adsorption rouge télon ont été étudiés.

Le matériau a été caractérisé à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), DRX, BET, ATG et MEB. La capacité d'adsorption augmente avec la quantité de MOF-801 (maximum de rendement de 97 % pour 100 mg d'adsorbant). La capacité d'adsorption maximale est atteinte lorsque la concentration initiale de colorant est de 10 mg/L. Les résultats montrent que la condition optimale pour l'adsorption de RT est à pH 6. La modélisation de la cinétique a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo-second ordre. Les isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été appliquées aux données expérimentales à l'équilibre pour différentes concentrations du colorant. Les résultats indiquent que MOF-801 montre une très bonne efficacité pour l'adsorption de rouge télon.

Abstract

The synthesis, characterization and environmental application of MOF-801 for Telon Red adsorption were studied.

This adsorbent has been characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), DRX, BET, ATG and SEM. The adsorption capacity increases with the amount of MOF-801 (maximum rate of 97% per 100 mg of adsorbent). The maximum adsorption capacity is reached when the initial dye concentration is 10 mg / L. The results show that the optimal condition for RT adsorption is at pH 6. The kinetics match well with the pseudo-second order model. The adsorption isotherms of Langmuir, Freundlich and Temkin were applied to the experimental equilibrium data for different dye concentrations. The results indicate that MOF-801 shows very good efficiency for Telon Red adsorption.

ملخص

تمت دراسة التوليف والتوصيف والتطبيق البيئي ل MOF-801 لامتصاص Telon Red. تتميز هذه المادة الممتصة باستخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) و DRX و BET و ATG و SEM. تزداد سعة الامتزاز مع كمية MOF-801 (أقصى معدل 97 % لكل 100 ملغ من الممتزات) يتم الوصول إلى الحد الأقصى لسعة الامتزاز عندما يكون تركيز الصبغة الأولي 10 ملغ / لتر. تظهر النتائج أن الحالة المثلى لامتصاص RT هو في درجة الحموضة 6. الحركية تتطابق بشكل جيد مع نموذج ترتيب الزائفة الثانية. تم تطبيق متساوي الحرارة لامتصاص Langmuir و Freundlich و Temkin على بيانات التوازن التجريبية لتركيزات صبغة مختلفة. تشير النتائج إلى أن MOF-801 يُظهر كفاءة جيدة جدًا في امتصاص Telon Red..