

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

UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID-TLEMCEEN

Faculté des Sciences
Département de Chimie

Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

Mémoire de :

MASTER En Chimie

Option : Chimie Environnement

Sur le thème

Elimination d'un Colorant Par Adsorption
Sur des Nanomatériaux :
Cas du Zr-Muc MOF

Présenté par:

Mr KHALDI Omar

Mr OULD MEZIANE Younes

Soutenu publiquement le 08 Octobre 2020 devant le jury composé de:

<i>Mme MERGHACHE Salima</i>	Professeur	Université de Tlemcen	Président
<i>Mme BOUKLI HACENE Leila</i>	Professeur	Université de Tlemcen	Encadreur
<i>Mme BEFILALI Imen</i>	Maître de conférences	Université de Tlemcen	Examineur

Année universitaire : 2019- 2020

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 Mme **MOKHTARI Malika**, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, Ancienne directrice du laboratoire LCIE, 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 BOUKI HACENE Leila**, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, qu'elle veuille trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour la formation scientifique qu'elle nous a donné et pour sa compréhension, ses encouragements et ses orientations accordés tout au long de ce travail.

Nos remerciements

À Mme **MERGHACHE Salima** Professeur à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté la présidence de ce jury.

À Mme **BEFILALI Imen** Maître assistante à l'Université de Tlemcen, pour avoir bien voulu juger ce travail.

Ainsi que 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. Nous ne pourrions 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 nos adorables et agréables parents, nos
guides dans notre vie, le symbole de tendresse
nos chères mères et nos généreux pères.*

A nos sœurs et frères

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

ABREVIATIONS

A_0 : Absorbance à l'instant $t = 0$.

A_t : Absorbance à l'instant t .

ATG : Analyse thermogravimétrique

BET: Brunauer–Emmet–Teller.

C_0 : Concentration initiale du polluant en mg/l.

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

DDS : dispositifs d'administration de médicaments

DMF : N,N- Diméthyl formamide.

DRX : Diffraction des rayons X.

IR : spectroscopie infra rouge.

K_1 : La constante de vitesse de modèle pseudo premier ordre (mn-1).

K_2 : 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.

m_0 : La masse initiale de l'adsorbant utilisée (g).

m : La masse d'adsorbant utilisé en gramme

m_1 : La masse finale après le séchage (g).

MOFs: Metal–organic frameworks.

MUC: Acide muconique.

mn : Minute.

P : Pression.

P_0 : La masse totale de matériau avant tamisage (Kg).

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

pH : potentielle d'hydrogène.

PSO : modèle pseudo-second ordre

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

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t .

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

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

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

RT : Rouge télon

rpm : Rotation par minute

SBU: unités de construction secondaires.

T : La température absolue.

t: Le temps (mn).

UIO: University of Oslo.

UV : Ultraviolet fournie par la lampe UV.

UV-Visible : Ultraviolet- Visible.

V : Volume de la solution du polluant en L.

Zr : Zirconium

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

Liste des figures et tableaux

Figure (1) : Acides organiques poly topiques potentiels comme agents de liaison dans les MOF.....	04
Figure (2) : Illustration de structures nanoporeuses de différents MOF synthétisés par différents groupes de recherche [3].....	05
Figure 1. Assemblage des SBU organiques et inorganiques [6].....	06
Figure (4) : Schéma de la procédure de synthèse du MOF-199 [8].....	07
Figure 5. (a) Méthodes de synthèse couramment utilisées pour la production de MOF ; (b) pourcentage de synthèse synthétisée par différentes méthodes.....	07
Figure(6) : les applications des MOFs.....	08
Figure (7) : Structures chimiques a) de ligands dicarboxylates incorporés dans les MOF de topologie UiO-66 et b) de ligands tétracarboxylates incorporés dans des MOF de Zr. c) emballage diagrammes dérivés des structures cristallines des classes de MOF Zr discutés dans cette revue.....	09
Figure (8) : acide muconique.....	10
Figure (9) :synthèse de dicarboxylate de zirconium poreux à partir d'oxoclusters de méthacrylate de Zr6.....	10
Figure (10) : Zr MOF Systèmes d'administration de médicaments nanoparticulaires.....	11
Figure 11 : Les pores du charbon actif.....	17
Figure(12) Formule développée du rouge de télon.....	20
Figure(13) image représentant les composants de l'autoclave.....	23
Figure(14) La longueur d'onde maximale du rouge télon.....	26
Figure(15) La courbe d'étalonnage de RT à 500nm.....	26
Figure (16) : Spectre IR de Zr-muc MOF.....	27
Figure (17) : Spectre DRX de Zr-muc (a) obtenu, (b) spectre de la littérature	27
Figure (18) Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps d'agitation.....	28
Figure (19) L'effet de la masse d'adsorbants sur le rendement d'adsorption du colorant.....	29
Figure (20) Evaluation de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption du colorant.....	30
Figure (21) Influence du pH sur l'adsorption du colorant rouge télon.....	30
Figure (22) L'influence de la température sur le rendement d'adsorption.....	31
Figure(23) : L'effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption.....	31

Figure (24) La cinétique d'adsorption du colorant rouge télon.....	32
Figure (25) Graphes cinétiques de l'adsorption du RT par le modèle pseudo premier ordre à la température ambiante.....	33
Figure (26) Graphes cinétiques de l'adsorption du RT par le modèle pseudo second ordre à la température ambiante.....	34
Figure (27) : Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.....	35
Figure (28) : Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Freundlich.....	36
Figure (29) : Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin.....	37
Figure(30) : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption.....	38
Figure (31) : Représentation graphique de la thermodynamique d'adsorption.....	39
.	
<i>Tableau 1.</i> Différences entre physisorption et chimisorption [25].....	13
Tableau 2 : Propriétés d'adsorbants couramment utilisés connue [41].....	17
Tableau(3) Les propriétés physico-chimiques du rouge télon.....	19
Tableau (4) : Les différents paramètres obtenus par le modèle cinétique pseudo premier ordre.....	33
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 2 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption.....	40

Table de matière

Introduction générale.....	01
I. Recherches bibliographiques.....	03
I.1. Métal organique Framework (MOF).....	03
I.1.1. Introduction.....	03
I.1.2. Présentation	03
I.1.2.1. Définition de Métal Organique Framework (MOF)	03
I.1.2.2. Conception de Métal Organique Framework (MOF)	03
I.1.2.3. Structure de Métal Organique Framework	05
I.1.2.4. Concept d'unité secondaire SBUs.....	06
I.1.3. Synthèse des MOFs.....	06
I.1.4. Caractérisation des MOFs	07
I.1.5. Applications des MOFs.....	08
I.2. Zr – MOFs :.....	09
I.2.1. Historique de Zr-MOFs	09
I.2.2. Synthèses de Zr- MOFs	10
I.2.3. Application de Zr- MOFs	11
I.3. Adsorption.....	12
I.3.1. Définition d'adsorption	12
I.3.2. Type d'adsorption	12
I.3.2.1. L'adsorption physique.....	12
I.3.2.2. La chimisorption.....	12
I.3.3. Thermodynamique d'adsorption	13
I.3.4. Modélisation Cinétique d'adsorption	13
I.3.5. Isothermes d'adsorption.....	14
I.3.5.1. Modèle de Langmuir.....	14
I.3.5.2. Modèle de Freundlich	15
I.3.5.3. Modèle de Temkin.....	16
I.3.6. Les différents types des composés adsorbants connues	16
I.3.7. Utilisation des MOFs comme adsorbants.....	17
II. Matériels et méthodes.....	19
II.1. Introduction.....	19
II.2. Les colorants.....	19

II.2.1. Généralité sur le colorant rouge télon	19
II.3. Matériel.....	20
II.4. Techniques d'analyse et caractérisation	20
II.4.1. La spectroscopie Infra-Rouge (IR).....	20
II.4.2. La diffraction des rayons X (DRX).....	21
II.4.3. L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	21
II.4.4. La manométrie d'adsorption/désorption d'azote (BET).....	22
II.4.5. La spectrophotométrie UV-visible.....	22
II.4.6. Microscope MEB/EDX	22
II.5. La préparation du Zr muc MOF.....	23
II.6. Préparation de la solution mère du colorant.....	23
II.7. Description des essais d'adsorption.....	24
II.8. La cinétique d'adsorption	24
III : Résultats et discussions.....	26
III.1. Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale (λ max).....	26
III.2. la courbe d'étalonnage.....	26
III.3. Techniques d'analyse et caractérisation.....	26
III.3.1. Spectroscopie Infra Rouge.....	27
III.3.2. Diffraction des rayons X.....	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	31
III.5. Etude de la cinétique	32
III.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	33
III.6.1. Le modèle pseudo-premier-ordre.....	33
III.6.2. Le modèle pseudo-second-ordre.....	34
III.7. Modélisation des isothermes d'adsorption	35
III.7.1. Modèle de Langmuir.....	35
III.7.2. Modèle de Freundlich	36
III.7.3. Modèle de Temkin	36

III.8. Etude de l'isotherme d'adsorption.....	38
III.9. Détermination des paramètres thermodynamique	38
Conclusion général.....	41
Références.....	43

Introduction générale

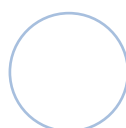
Les matériaux poreux possèdent un très grand intérêt économique pour l'industrie pétrochimique. Ils sont couramment utilisés pour la purification, isolation, catalyse, purification, stockage de fluides, et la séparation des hydrocarbures. La rentabilité d'un procédé de séparation basé sur l'adsorption 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.

Depuis les dernières années, les matériaux hybrides et poreux de type Metal- Organic Frameworks (MOFs) connaissent un essor incroyable aussi bien du point de vue du nombre de structures synthétisées que du point de vue du nombre d'études menées pour trouver de nouvelles applications à ces matériaux : le stockage et la capture des molécules gazeuses (CO_2 pour sa reconversion, H_2 pour les piles à combustible, alcanes de faibles masses molaires pour leur séparation, mais aussi la catalyse (MOFs à sites métalliques 'ouverts', ligands organiques à propriétés catalytiques...), la délivrance de substances médicamenteuses, la détection, l'optique non linéaire, la luminescence etc...

Les MOFs peuvent présenter des stabilités thermiques suffisamment élevées pour envisager leur utilisation dans des procédés classiques de séparation. De la même manière que leurs homologues inorganiques, certains MOFs possèdent une porosité bien hiérarchisée dont la structure peut être obtenue avec très peu de défauts cristallins. Mais le principal avantage des MOFs réside dans la nature hybride de ces composés : l'assemblage d'entités métalliques avec des ligands organiques permet la synthèse de centaines de structures différentes dont les formes et les diamètres d'ouverture des pores peuvent être très différents de ceux observés avec les autres adsorbants.

Ce travail est constitué de trois parties principales, une partie théorique, une partie expérimentale et une partie regroupant les résultats et les discussions.

- 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.



Introduction générale

- Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions.
- Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

I. Recherches bibliographiques

I.1. Métal organique Framework (MOF)

I.1.1. Introduction

Le Métal-Organique Framework (MOF), créées à partir de lieurs (ligands) organiques et de nœuds métalliques, forment une nouvelle classe de matériaux poreux cristallins au potentiel d'application considérable, présentant :

- Une surface extrêmement élevée.
- Une grande perméabilité (porosité).
- Une taille de pore ajustable et une fonctionnalité flexible.

Les MOF ont été largement explorés en tant que plate-forme hautement polyvalente pour des applications fonctionnelles dans de nombreux domaines de recherche.

Dans cette étude, nous avons exploré et analysé le phénomène d'adsorption sur les MOFs et établis : synthèse, structure et application des MOFs; type d'adsorption ; utilisation MOF dans domaine de l'adsorption.

I.1.2. Présentation

I.1.2.1. Définition de Métal Organique Framework (MOF) :

Le terme MOFs (acronyme de Métal–Organique Framework) désigne une classe de matériaux poreux cristallins, qui sont des solides hybrides organiques–inorganiques [1]. Les MOF sont apparus comme une classe étendue de matériaux cristallins à haute porosité. Contrairement aux autres matériaux poreux comme les zéolithes, le charbon actif et les hydrures complexes métalliques etc. [2] En choisissant soigneusement leurs constituants, les MOF peuvent présenter une très grande surface spécifique, un volume de pores important et une excellente stabilité chimique [3]. En tant que tels, ils possèdent un large éventail d'applications potentielles, notamment des matériaux pour le stockage de gaz, la séparation gaz / vapeur, la catalyse, la luminescence et l'administration de médicaments (vecteurs de transport). [4]

I.1.2.2. Conception de Métal Organique Framework (MOF) :

Les matériaux MOF peuvent être développés en connectant ensemble, des ions métalliques ou des oxydes métalliques avec des entretoises ou lieurs organiques poly topiques. Des lieurs organiques avec des fonctionnalités différentes, c'est-à-dire des

carboxylates aromatiques bidentés à polydentés (Fig.1) ont été utilisés pour développer les nouveaux MOF [2].

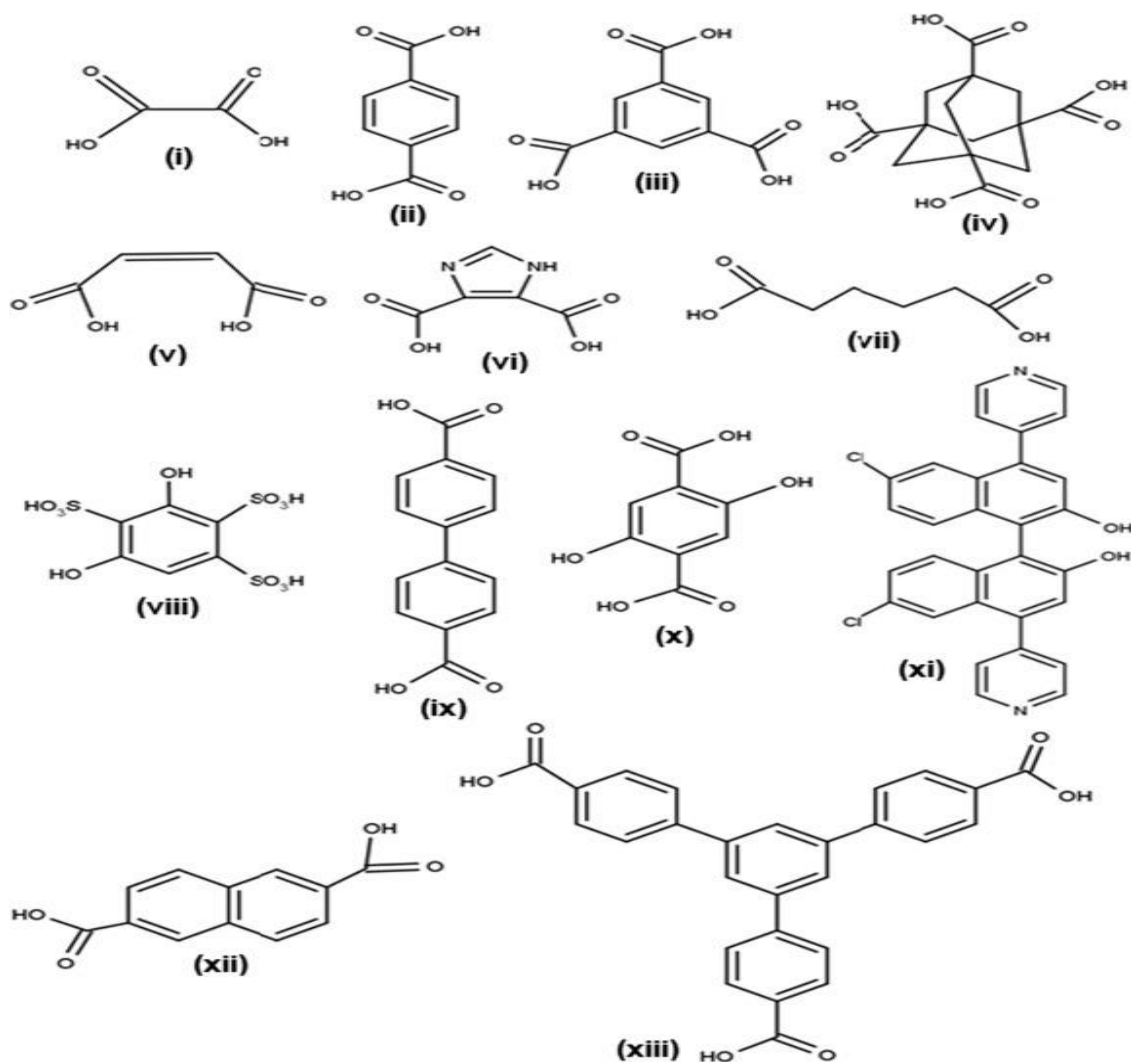


Figure (1) : Acides organiques poly topiques potentiels comme agents de liaison dans les MOF.

(i) acide oxalique (ii) acide téréphtalique (iii) acide trimésique (iv) acide adamantane-1,3,5,7-tétracarboxylique (v) acide fumarique (vi) acide 4,5-imidazole dicarboxylique (vii) acide 1,4-butanedicarboxylique (viii) Acide 4,6-dihydroxy benzène-1,2,5-trisulfonique (ix) acide biphényle-4,4'-dicarboxylique (x) 2,5-acide dihydroxytéréphtalique (xi) 6,6'-dichloro-4,4'-di(pyridine-4-yl)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diol (xii) acide 2,6-naphtalènedicarboxylique (xiii) acide 1,3,5-benzène tricarboxylique [2].

I.1.2.3. Structure de Métal Organique Framework :

(MOFs) Se différencient des autres matériaux poreux traditionnels en raison de leur porosité élevée et de leur stabilité thermique. Formés par l'assemblage cristallin

tridimensionnel d'ions métalliques inorganiques et de ligands organiques, les MOF permettent une conception de structure maniable pour laquelle des tailles de pores, des surfaces et des fonctionnalités bien définies peuvent être adaptées en choisissant différents blocs de construction. Ce haut degré de personnalisation des propriétés des MOF a éveillé l'intérêt de nombreux chercheurs. À ce jour, plus de 20 000 structures différentes de MOF ont été rapportées et étudiées [3]. Quelques modèles de différentes structures de MOF sont illustrés dans la Figure 2.

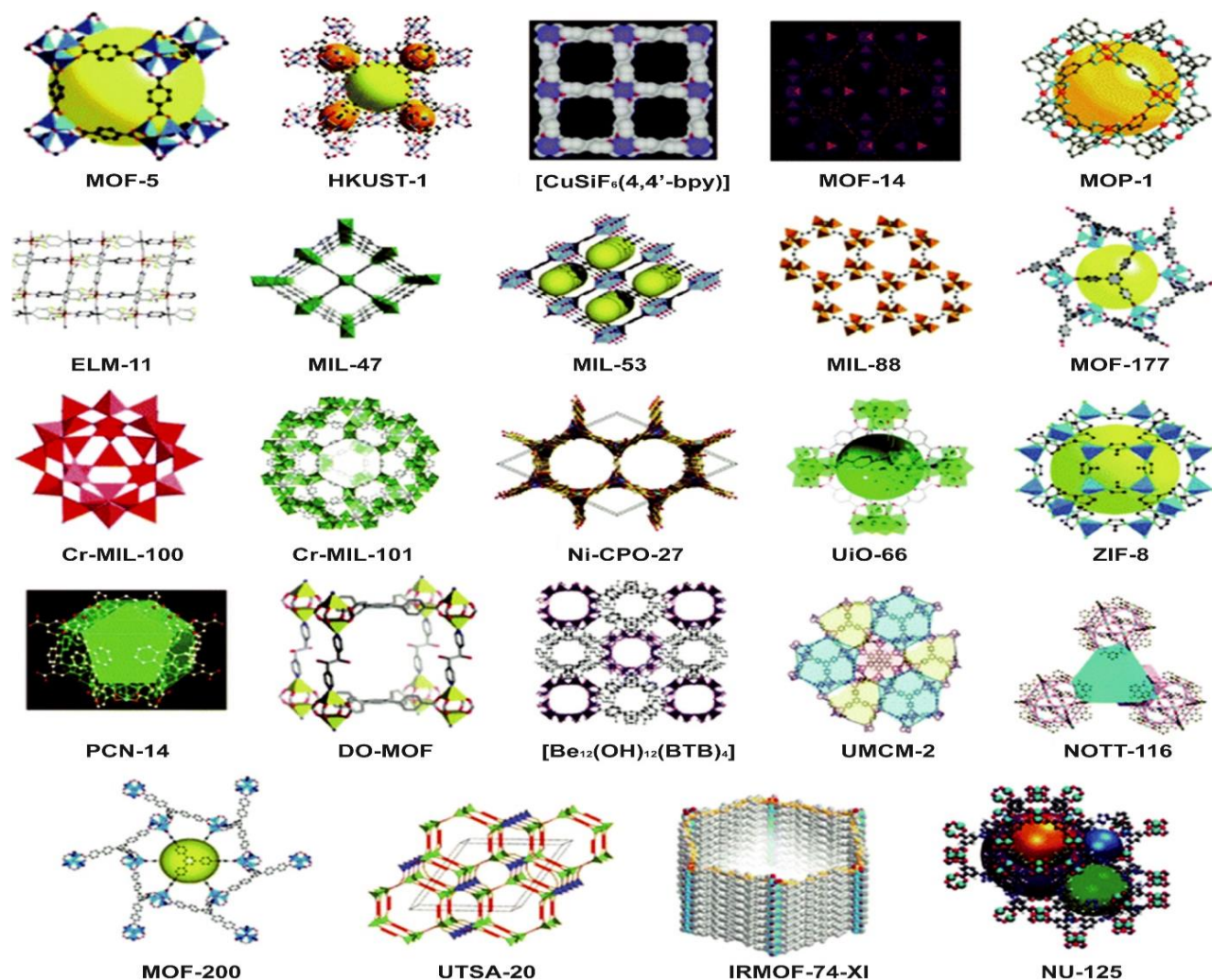


Figure (2) : Illustration de structures nanoporeuses de différents MOF synthétisés par différents groupes de recherche [3].

1.1.2.4. 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 forme (triangles, carrés, tétraèdres, etc.) [5]. Actuellement, on distingue dans la littérature 131 unités secondaires, et on croit qu'il en reste d'autres à explorer.

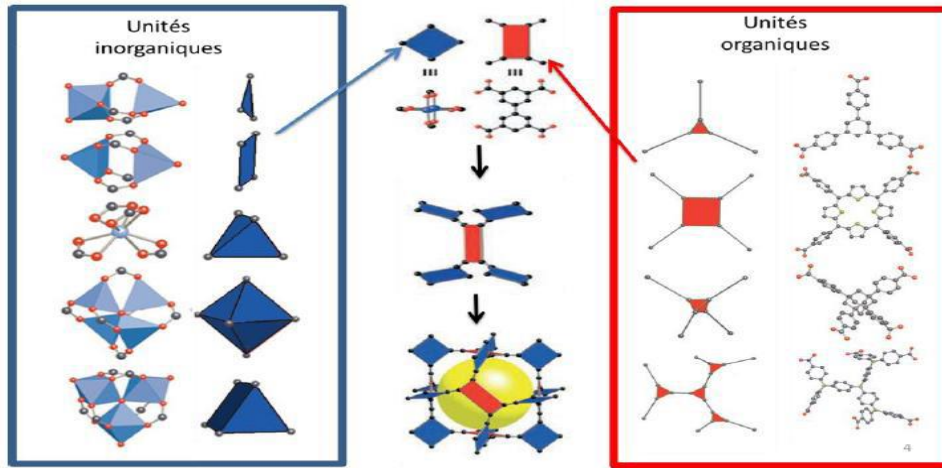


Figure 2. Assemblage des SBU organiques et inorganiques [6].

I.1.3. Synthèse des MOFs

La plupart des synthèses de MOFs se font en phase liquide, où des solutions séparées de sel métallique et de ligand sont mélangées ensemble ou bien le solvant est ajouté à un mélange de sel solide et de ligand dans un flacon de réaction. La sélection d'un solvant pour ces réactions en phase liquide peut être basée sur différents aspects tels que réactivité, solubilité, potentiel rédox, constante de stabilité, etc. Le solvant joue également un rôle important dans la détermination de la thermodynamique et de l'énergie d'activation pour une réaction donnée. Outre la synthèse en phase liquide, les chercheurs ont également tenté de synthétiser des MOF en phase solide, car cela est plus rapide et plus simple, mais la synthèse à l'état solide rencontre toujours des difficultés pour obtenir des monocristaux et déterminer ainsi la structure du produit [7]

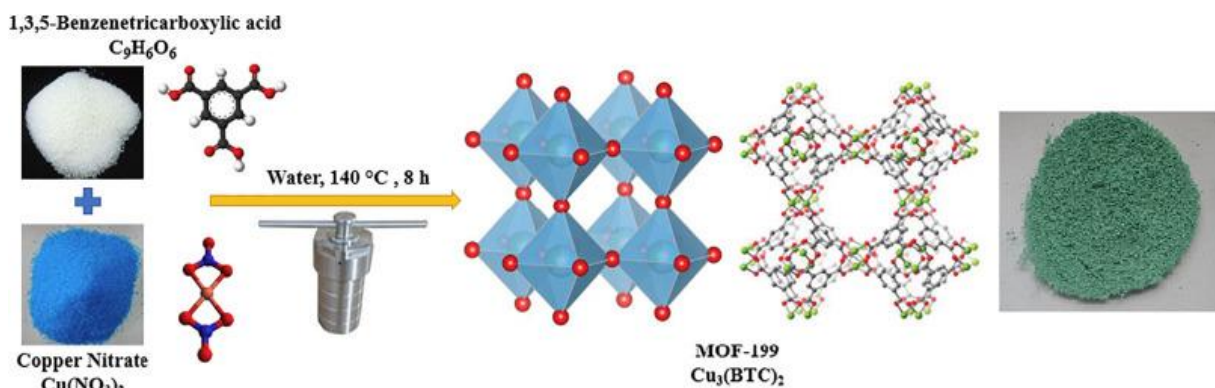


Figure (4) : Schéma de la procédure de synthèse du MOF-199 [8]

Les méthodes solvo/hydrothermales sont des méthodes régulières de synthèse des MOFs. Les synthèses électrochimiques, mécanochimiques, micro-ondes et sonochimiques sont utilisées comme méthodes alternatives (Figure 5) [9].

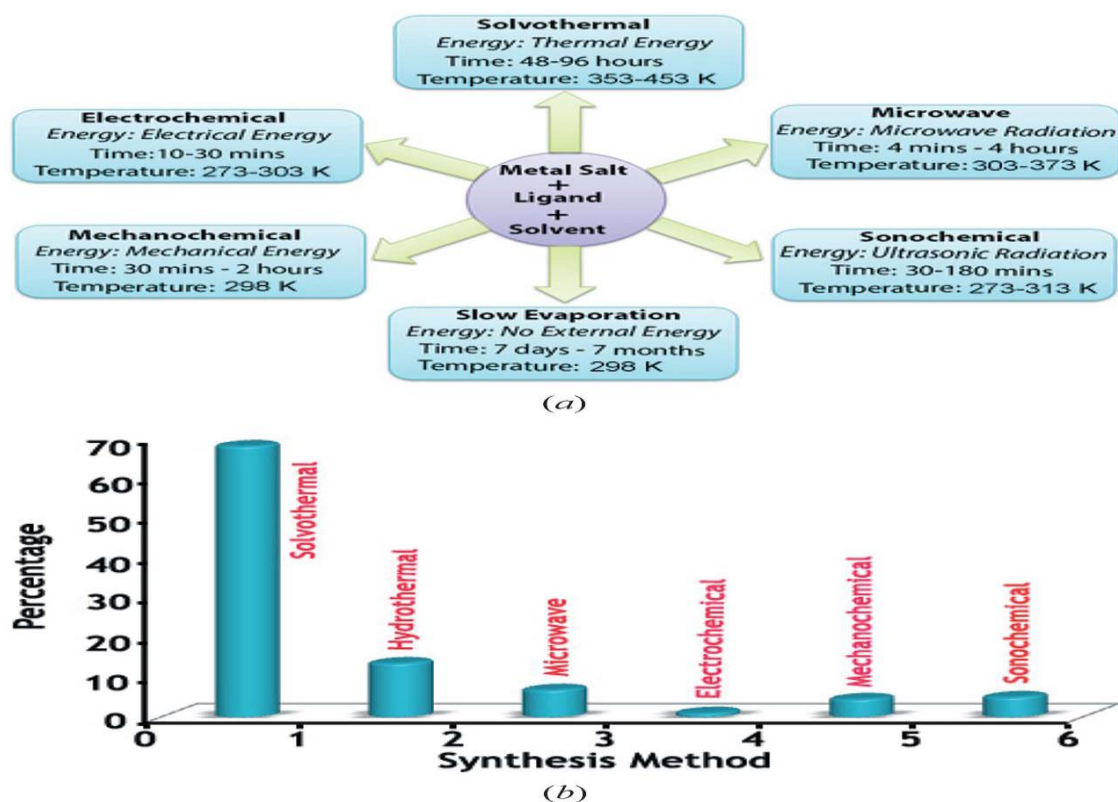


Figure 5. (a) Méthodes de synthèse couramment utilisées pour la production de MOF ; (b) pourcentage de synthèse synthétisée par différentes méthodes.

1.1.4. Caractérisation des MOFs :

Détermination de la structure cristalline des MOFs, la technique de routine la plus utilisée pour caractériser la structure et le degré de cristallinité de ces derniers est la diffraction de rayons X. Si la synthèse permet d'obtenir des cristallites de taille suffisante on utilise la technique sur monocristal sinon sur poudre [8]. La microscopie électronique à balayage permet d'étudier la distribution des pores et leur uniformité en taille. Des mesures d'adsorption d'azote à 77 K, selon la méthode BET [10]. Des isothermes d'adsorption à plus haute pression, ou des caractérisations de sites d'adsorption par diffusion de neutrons [11] ; La thermogravimétrie concerne la branche de l'analyse thermique qui étudie la variation de poids d'une substance en fonction du temps ou de la température [12]. Enfin, si les techniques de spectroscopie plus avancées sont fort utiles pour déterminer l'arrangement et l'environnement des centres métalliques, des spectroscopies plus classiques (UV- visible, IR

et Raman) sont employées pour étudier les propriétés des molécules adsorbées dans les pores du matériau [13]

1.1.4. Applications des MOFs

En raison de leur diversité structurale intrigante, les MOF peuvent être utilisés dans de nombreux domaines importants. Des applications spécifiques personnalisées des MOF peuvent être obtenues en modifiant la structure de manière appropriée. Il a été rapporté que les propriétés mesurées du système entièrement est en corrélation avec les modifications de la fonctionnalité et de la matrice chimiques [13].

Les MOF ont une large gamme d'applications dans le stockage de gaz et l'adsorption en surface de séparation, l'échange d'ions, les capteurs, administration de médicaments, catalyse [14].



Figure (6) : Les différentes applications des MOFs

I.2. Les Zr – MOFs

II.2.1. Historique de Zr-MOFs

Parmi la grande famille de (MOF), les MOFs à base de Zr montrent une grande variété de structure une stabilité exceptionnelle, des propriétés et des fonctions intrigantes. Bien que ce type spécifique de MOF soit encore à ses débuts, ils sont parmi les MOFs les plus prometteurs pour de nombreuses applications pratiques [15]. Les premiers MOF au Zr ont été rapportés par Lillerud et al. En 2008 [16]. La série de MOF de l'UiO, est constitué de matériaux dans lesquels des amas octaédriques de $[Zr_6O_4(OH)_4(RCO_2)_{12}]$ relient des ligands de dicarboxylate linéaires en un réseau de formule idéale globale $[Zr_6O_4(OH)_4(L)_6]_n$. Ces Zr₆ les grappes et les dérivés servent de bâtiment secondaire inorganique unités (SBU) dans la grande majorité des MOF du Zr déclarés à ce jour [15].

Des MOF plus stables ont été décrits avec le cation Zr^{+4} . La surface BET déterminée à partir de l'isotherme de sorption pour le Zr-MOF [16]. Les premiers membres de cette classe comprennent les séries UiO66 (avec le téréphtalate comme lieur), UiO-67 (avec le biphenyl dicarboxylate) et UiO-68 (avec le terphenyl dicarboxylate) [17.18].

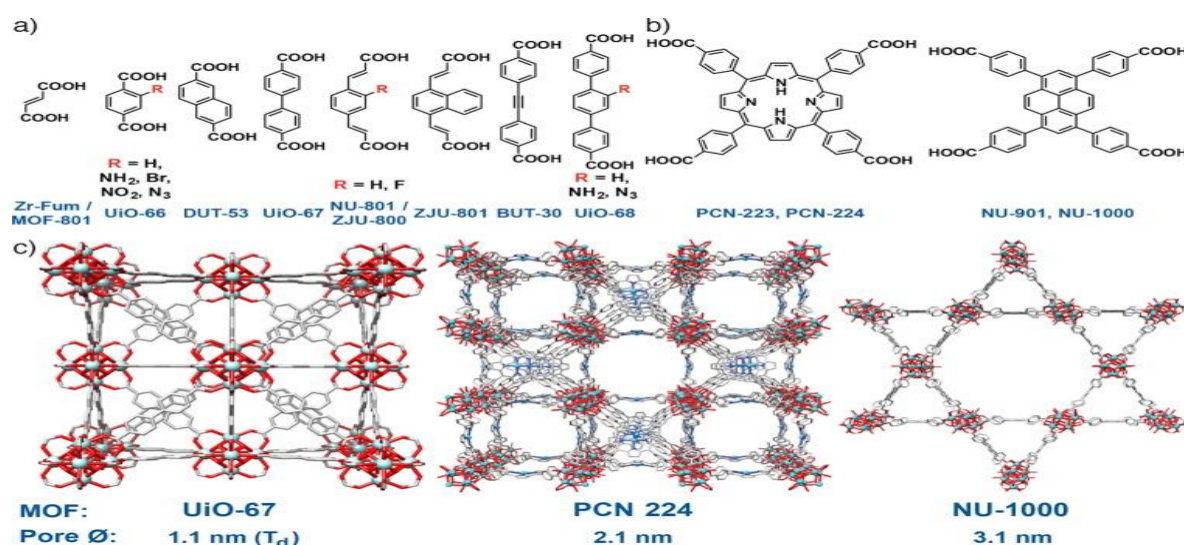


Figure (7) : Structures chimiques a) de ligands dicarboxylates incorporés dans les MOF de topologie UiO-66 et b) de ligands tétracarboxylates incorporés dans des MOF de Zr. c) emballage diagrammes dérivés des structures cristallines des classes de MOF Zr discutés dans cette revue.

II.2.2. Synthèses de Zr- MOF

L'acide muconique est un composé chimique, sa formule est $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$. C'est un acide dicarboxylique linéaire qui a six atomes de carbone présentant deux doubles liaisons qui définissent trois diastéréoisomères.

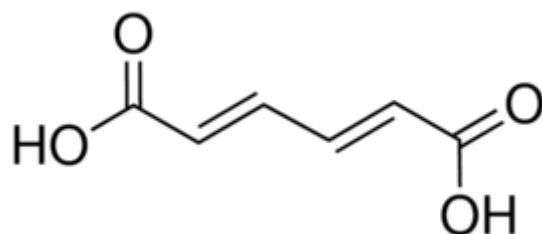


Figure (8) : acide muconique.

L'échange du ligand monocarboxylate de l'oxocluster de méthacrylate de zirconium $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{OMc})_{12}$ ($\text{OMc} = \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$) avec des acides dicarboxyliques (trans, trans-acide muconique et acide téréphtalique) conduit à des dicarboxylates de zirconium poreux présentant l'architecture UiO-66; les conditions de réaction douces permettent le contrôle de la taille de leurs particules.

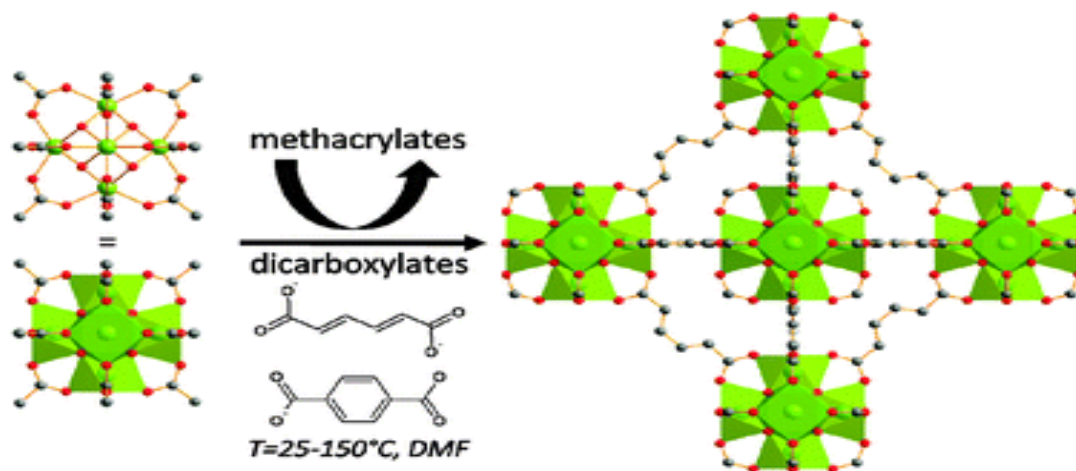


Figure (9) : Synthèse de dicarboxylate de zirconium poreux à partir d'oxoclusters de méthacrylate de Zr_6 Oxocluster de méthacrylate de zirconium.

Synthétisé comme indiqué précédemment, acide trans, trans - muconique et DMF, ont été mélangés à température ambiante sous agitation continue. Les réactifs ont été placés dans un autoclave en acier revêtu de téflon et chauffés à 150°C à différentes reprises (de 1h à plusieurs jours). La réaction a donné une poudre blanche cristalline, avec de petites traces d'une impureté jaune, généralement observée dans des réactions de courte durée et également à température ambiante. Cette impureté était facilement éliminée par suspension dans du

DMF pendant une courte période (environ 5 minutes). Le DMF a été éliminé par filtration et le produit a été séché à 100 ° C [19]

II.2.3. Application de Zr- MOF

Les MOFs nanoparticulaires ont les capacités de stockage requises, des structures personnalisables, une facilité de fonctionnalisation et d'excellentes biocompatibilités pour une application en tant que dispositifs d'administration de médicaments (DDS) à l'échelle nanométrique. Les MOF de zirconium, en particulier, associent une stabilité optimale à l'hydrolyse et une modification post-synthétique à faible toxicité, et sont donc particulièrement adaptés aux applications biologiques. Cette revue couvre l'utilisation des MOF en Zr en tant que DDS en mettant l'accent sur les différentes propriétés physiques qui les rendent intéressants à utiliser. Les diverses méthodes de modification de la surface des MOF au Zr sont décrites avec des exemples pertinents des améliorations résultantes de la stabilité aqueuse, de la dispersion colloïdale et de la libération de médicament répondant aux stimuli. Les applications in vitro et in vivo de MOF au Zr pour la thérapie photo dynamique et la délivrance de médicaments sont discutées en ce qui concerne les caractéristiques structurales des MOF et leur fonctionnalité de surface, ainsi que des perspectives sur leurs applications futures et les MOF analogues à l'hafnium [20].

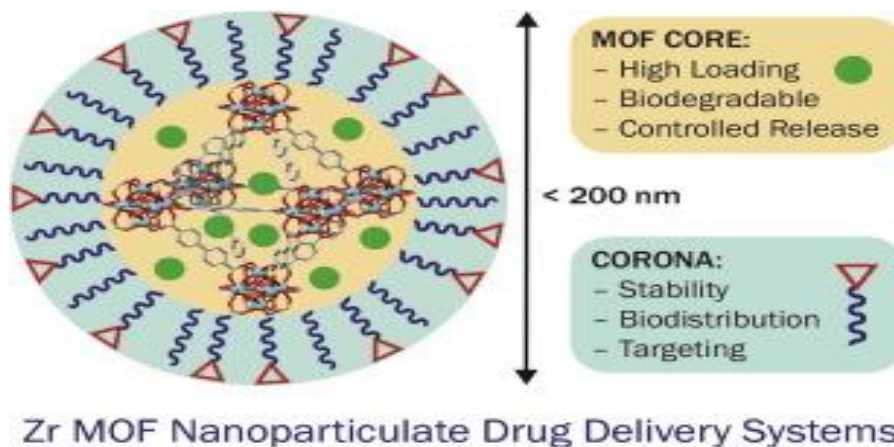


Figure (10) : Zr MOF Systèmes d'administration de médicaments nanoparticulaires.

1.3. Adsorption

1.3.1. Définition d'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Keyser en 1881, pour différencier entre la condensation du gaz à la surface, et une absorption du gaz, un processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel, des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [21].

1.3.2. Type d'adsorption

L'adsorption est un phénomène dans lequel la concentration locale d'une substance à la surface d'un solide devient supérieure à la concentration dans la masse. Il existe deux types d'adsorption : la physisorption et la chimisorption [22].

1.3.2.1. L'adsorption physique

L'adsorption physique fait intervenir des liaisons faibles de type forces de Van der Waals lors de la fixation adsorbat-adsorbant et engendre une chaleur de réaction faible (quelques kilocalories). Ces interactions vont permettre une possible adsorption en mono ou multicouches. L'adsorption physique a lieu de façon rapide, sans modification de la structure des molécules physisorbées et est réversible rendant ainsi les molécules adsorbées facilement désorbables [23]. L'adsorption physique est souvent appelée adsorption de « Vander- Waals ». Elle nécessite une énergie de 40 KJ.mole^{-1} [24]

1.3.2.2. La chimisorption

La chimisorption résulte d'une interaction chimique accompagnée de formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant et met en jeu une importante enthalpie de l'ordre d'une centaine de kilocalories. La fixation des molécules à la surface se faisant par liaisons de valence, ou liaison ionique. La chimisorption ne peut avoir lieu sur plusieurs couches, en principe, mais on peut imaginer une physisorption sur la surface modifiée [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

Tableau 3. Différences entre physisorption et chimisorption [25]

1.3.3. Thermodynamique d'adsorption

Le taux d'adsorption et la quantité d'adsorption sont les deux principaux facteurs pour vérifier le potentiel du processus d'adsorption. Cependant, des paramètres thermodynamiques sont nécessaires pour étudier si le processus d'adsorption est spontané ou non [26]. Les variations de l'énergie libre (ΔG), de l'entropie (ΔS) et de l'enthalpie (ΔH) de Gibb sont les paramètres thermodynamiques standard pour fournir des informations sur la faisabilité de l'adsorption, basée sur les conditions d'adsorption dépendant de la température. L'énergie cinétique du soluté dans la solution est directement liée à la température. Avec une augmentation de la température, l'augmentation simultanée de la vitesse de diffusion de l'adsorbat est également observée. Par conséquent, la température modifie considérablement l'état d'équilibre du processus d'adsorption et modifie ainsi les paramètres thermodynamiques [27]. ΔG à chaque température peut être déterminée à l'aide de l'équation donnée :

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

- 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).
- K_c est la constante d'équilibre.

1.3.4. Modélisation Cinétique 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 [28]:

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

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 [29,30].

Alors que dans le modèle pseudo-second ordre (PSO), c'est la différence entre le véritable équilibre q_{eq} et le moyen chargement du solide à l'instant t [31]. Malgré sa simplicité et son implémentation relativement réussie dans de nombreux systèmes, le modèle de Lagergren est critiqué dans un certain nombre d'articles comme théoriquement inconsistant. L'équation du pseudo-second ordre (PSO), présentée pour la première fois par Blanchard et al. en 1984 [32] :

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

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 [33]. PSO a été largement utilisé dans plusieurs études, telles que l'élimination des métaux à l'aide de matériaux inorganiques et biosorbants [29,30].

1.3.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption aident à prédire le mécanisme d'adsorption et les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant pendant le processus d'adsorption, à une constante température et pH spécifique de la solution [34].

1.3.5.1. Modèle de Langmuir

Il s'agit du modèle isotherme d'adsorption le plus régulièrement étudié, basé sur l'hypothèse de la formation d'une monocouche d'adsorbat de manière homogène sur l'adsorbant. Le processus d'adsorption qui suit le modèle isotherme d'adsorption de Langmuir indique que l'adsorbant présente un nombre fini de sites actifs identiques disponibles pour l'interaction avec l'adsorbant, et il n'y a pas d'interaction latérale et de lutte en raison de l'encombrement stérique entre les molécules adsorbées à la surface [35,36]. Par conséquent, il s'ensuit qu'il y a une homogène distribution de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant, avec une enthalpie et énergie d'activation d'adsorption [37]. Une fois que tous les sites de la surface active disponibles sont occupés par des molécules / ions adsorbés, aucune autre adsorption sur

la surface n'aura lieu. La représentation mathématique de l'isotherme d'adsorption de Langmuir est exprimée par:

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

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

1.3.5.2. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est hautement accepté pour les systèmes d'adsorption hétérogènes dont l'adsorbant présente des sites de surface actifs dissemblables avec une distribution non uniforme des énergies [38,39]. Cet isotherme n'est pas limité à la construction d'une monocouche d'adsorbant sur adsorbant mais suit une tendance multicouche. Mathématiquement la représentation de l'isotherme d'adsorption de Freundlich peut s'écrire comme suit:

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

K_F est la constante de Freundlich liée à la capacité d'adsorption.

n_F hétérogénéité.

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

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

1.3.5.3. Modèle de Temkin

Selon l'isotherme d'adsorption Temkin, la chaleur d'adsorption (ΔH_{ads}) est adsorbée les gouttes de surface des molécules avec l'exposition des surfaces adsorbants [40]. Il suit l'interaction indirecte entre l'adsorbant et l'adsorbant et se caractérise par les énergies de liaison également réparties. L'équation mathématique linéaire pour l'isotherme Temkin est dérivée sous forme linéaire comme suit:

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

$$B = \frac{RT}{b_T}$$
$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e$$

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)

1.3.6. Les différents types des composés adsorbants connus

Tous les solides sont des adsorbants potentiels. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m² /g, atteignant même quelques milliers de m² /g. La plus grande partie de la surface adsorbant est située dans les pores, certaines molécules ne peuvent être adsorbées par des pores trop petits par rapport à leur grosseur. On définit selon la nomenclature IUPAC les différentes classes de pores suivantes : Macropores : $d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$; Mésopores : $2 \text{ nm} < d_{\text{pore}} < 50 \text{ nm}$; Micropores : $d_{\text{pore}} < 2 \text{ nm}$ [42]. On distingue trois grands types d'adsorbants physiques :

- **Les charbons actifs.**
- **Zéolites.**
- **Gel de silice activé aluminium.**

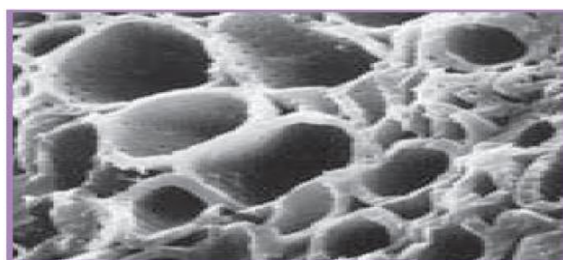


Figure 11 : Les pores du charbon actif.

L'adsorbant le plus classique (les charbons actifs) [43]. Particulièrement et couramment utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption, de la cinétique rapide [44]. Il est produit à partir de matières organiques (bois, tourbes...) carbonisées puis activées. Il peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores, soit sous forme de grain [45].

	Adsorbant Taille	Densité	Porosité	Surface spécifique	zone Taille des pores
Le charbon actif	-60 + 30 Tyler Mesh 0.1–3.0mm	500–900 kg/m ³	0.4-0.7	200–2000m ² /g	1600 nm (mean micropore) 2–4 nm (mean micropore)
gel de silice activé	-14/28 Tyler mesh To 0.5 in sphere	700–1000 kg/m ³	0.4-0.7 0.5-0.77	700–900m ² /g	1–40 nm 1–8 nm
aluminium		650–1000 kg/m ³		200–390m ² /g	
zéolites		1100 kg/m ³	0.2-0.5	200–600m ² /g	2–10A°

Tableau 2 : Propriétés d'adsorbants couramment utilisés connus [41].

1.3.7. Utilisation des 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 [46,47]. 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 [48]. 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 [49]. 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 [50]. 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 [48].

II. Matériels et méthodes

II.1. Introduction

Parmi les recherches en cours dans le domaine des matériaux hybrides, l'introduction du métal organique Les cadres ont marqué un tournant et une grande attention a été attirée sur leur propriété structurelle exceptionnelle telle que la porosité, la grande surface spécifique et en particulier la possibilité de la conception rationnelle de leurs blocs de construction pour former de nouveaux cadres. MOF dans la plupart des cas résultent de l'auto-assemblage qui est contrôlé par les fortes interactions entre les primitives unités structurelles et leur croissance dans différentes dimensions [51]. Les métaux organiques Framework (MOF) sont une classe de matériaux cristallins poreux qui ont été explorés comme sorbants pour extraire les polluants organiques, tels que les produits agrochimiques, les colorants et les produits pharmaceutiques, de l'eau [52].

II.2. Les colorants

Dans notre étude ; nous allons utiliser le colorant Rouge télon.

II.2.1. Généralités sur le colorant rouge télon

C'est un colorant acide sous forme solide appartenant à la catégorie des colorants soluble s dans l'eau et destiné à la teinture des textiles.

Le nom de colorant	Rouge télon
le nom chimique	sel acide 2-naphthalene sulfonique,-6-amino 4-hydroxy -5-((2 phényl sulfonyl) phényl) azo de sodium.
Formule chimique	$C_{22}H_{16}N_3NaO_6S_2$
Poids moléculaire	505,4 g/l
solubilité dans l'eau	20,00 g/l à 20 °C

Tableau(3) Les propriétés physico-chimiques du rouge télon.

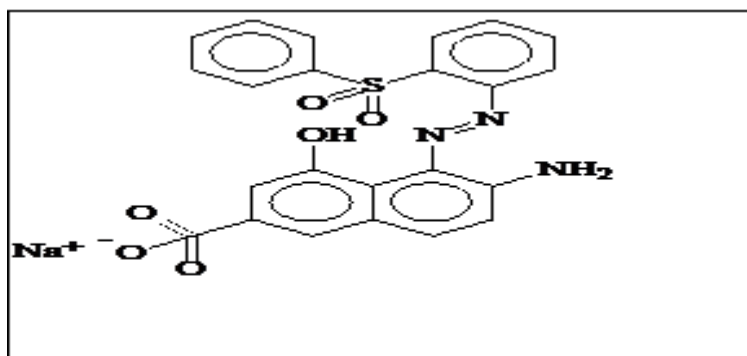


Figure (12) Formule développée du rouge de télon

II.3. Matériel

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

II.4. Techniques d'analyse et caractérisation

Les méthodes de caractérisations que nous allons utiliser dans notre 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**).
- La spectrophotométrie **UV-visible**.
- La microscopie MEB/ EDX.

II.4.1. La spectroscopie Infra-Rouge (IR)

La Spectroscopie Infra Rouge 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 on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise [35]. Les spectres FTIR du MOF ont été enregistrés à 4000-400 cm^{-1} [54]. Nous avons utilisé un appareil Infrarouge de type PerkinElmer, du Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE).

II.4.2. La diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont des rayonnements électromagnétiques d'environ un angström (10 nm)

en longueur d'onde, découvert par Wilhelm Conrad Röntgen en 1895. Les ondes énergétiques des rayons X sont devenues un sujet intéressant pour de nombreux chercheurs dont William Henry Bragg et son fils William Lawrence Bragg, qui a utilisé avec succès les rayonnements X pour analyser la structure cristalline de matériaux solides organiques et inorganiques (Bragg, 1907, 1929). Fondamentalement, dans un matériau solide, les atomes comprenant sont ordonnés dans des structures 3D qui ont la capacité de réfléchir les rayons X rayonnés dans différentes directions. Les spécifications des rayonnements réfléchis (par exemple, intensité et direction de réflexion) sont associées à la géométrie du cristallin réseau existant dans l'échantillon (Bragg, 1925 ; Petkov, 2008) [55].

Bragg a introduit une loi par laquelle les relations entre la longueur d'onde du faisceau rayonné, l'angle de faisceau diffracté, et l'espacement des atomes dans la structure cristalline de l'échantillon peuvent être obtenues.

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

n : est un entier indiquant l'ordre de diffraction,

λ : est la longueur d'onde de rayons X émis,

d : est l'espace inter planaire parmi les plans cristallins qui diffractent le faisceau,

θ : est l'angle entre le rayon incident et la surface de reflétant le réseau cristallin.

Le nombre et l'intensité des rayons X réfractés serait déterminé pour une analyse plus approfondie.

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.

II.4.3. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique utilise essentiellement la chaleur pour entraîner des réactions et des changements physiques dans les matériaux. La ATG fournissent une mesure quantitative de tout changement de masse du polymère ou du matériau associé à une transition ou à une dégradation thermique. ATG peut enregistrer directement le changement de masse dû à la déshydratation, la décomposition ou l'oxydation d'un polymère avec le temps et la température [56]. 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...)

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

II.4.4. La manométrie d'adsorption/désorption d'azote (BET)

La manométrie d'adsorption d'azote est une technique importante pour l'étude des composés poreux. Les isothermes obtenues renseignent sur les caractéristiques texturales, à savoir :

- 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 [57].

Pour la détermination des isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K sur nos composés sera effectuée sur un appareil de marque (**quantachrome INSTRUMENTS-NOVA 1000 e**) au laboratoire de chimie catalyse et de synthèse en chimie organique LCSCO.

II.4.5. La spectrophotométrie UV-visible

La spectroscopie d'absorption moléculaire est basée sur la mesure de l'absorbance A des solutions contenues dans des cellules transparentes ayant une longueur du trajet d'absorption égale à 1 cm selon l'équation de Beer-Lambert [58].

$$A = \log I_0/I = \epsilon.l.C$$

Tel que :

A: Absorbance

L : longueur du trajet d'absorption (cm)

C: concentration molaire (mol/L)

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($mol^{-1}.cm^{-1}.L$).

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

II.4.6. Microscope MEB/EDX

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée. 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 [59].

II.5. La préparation du Zr muc MOF

Le Zr muc MOF a été synthétisé par une méthode solvothermique selon une procédure similaire à la littérature [60]. 1.2g ZrOcl₂ et 52mg t-muc , ont été dissous dans une solution du diméthylformamide (DMF)/acide chlorhydrique (20mg/2ml) .Puis la solution a été placée dans autoclave en téflon de 100 ml et chauffée à 120C° pendant 72 h. Après refroidissement à température ambiante, le mélange a été filtré, lavé avec DMF et éthanol ; ensuite, nous la laissons sécher à l'air libre.



Figure(13) : Image représentant les composants de l'autoclave

II.6. Préparation de la solution mère du colorant

La solution mère du rouge télon à 100ppm a été préparée par la dissolution de 100 mg du colorant dans 1L 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.7. Description des essais d'adsorption

Dans le but d'optimiser les conditions en faveur d'une meilleure adsorption du Rouge télon par le Zr muc MOF, plusieurs essais ont été effectués pour étudier l'influence de différents paramètres à temps fixe et à temps variable à savoir : le temps de contact, la 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 0.02 g de Zr muc MOF dans un volume de 75 mL de la solution du colorant 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, a la fin 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 [61] :

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

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'adsorbat/ g d'adsorbant) du rouge télon à l'instant t a été exprimée par [30] :

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

Où

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

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

II.8. La cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du colorant par le matériau utilisé permet de déterminer la capacité maximale d'adsorption du matériau vis-à-vis des polluants [62]. L'expérience cinétique a été réalisée en agitant 75 ml de colorant rouge télon d'une concentration 10ppm avec 20 mg du Zr muc MOF à une vitesse d'agitation forte 1000 rpm, 22 C° et pH=4. L'agitation a été faite 60 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 étudié le rouge télon a été réalisé par spectrophotométrie dans le visible. Nous constatons qu'à une longueur d'onde de 500 nm, le colorant présente une absorbance maximale (figure 14).

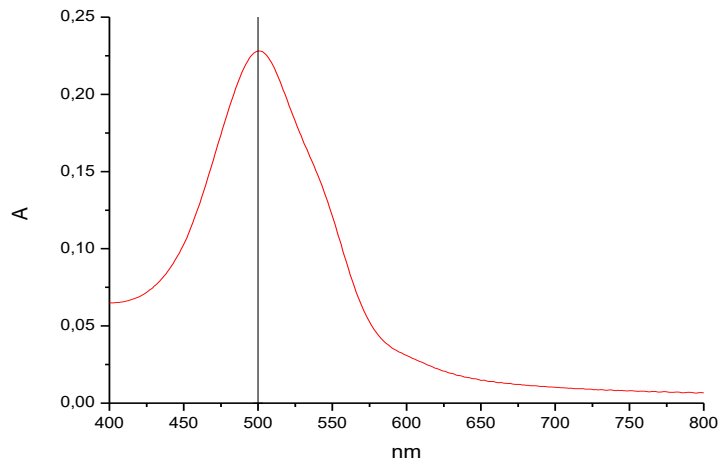


Figure (14) La longueur d'onde maximale du rouge télon.

III.2. La courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage établie à partir de solutions diluées de ce colorant sur la base de la longueur d'onde indiquée, montre une bonne linéarité. La loi de Beer-Lambert est ainsi respectée.

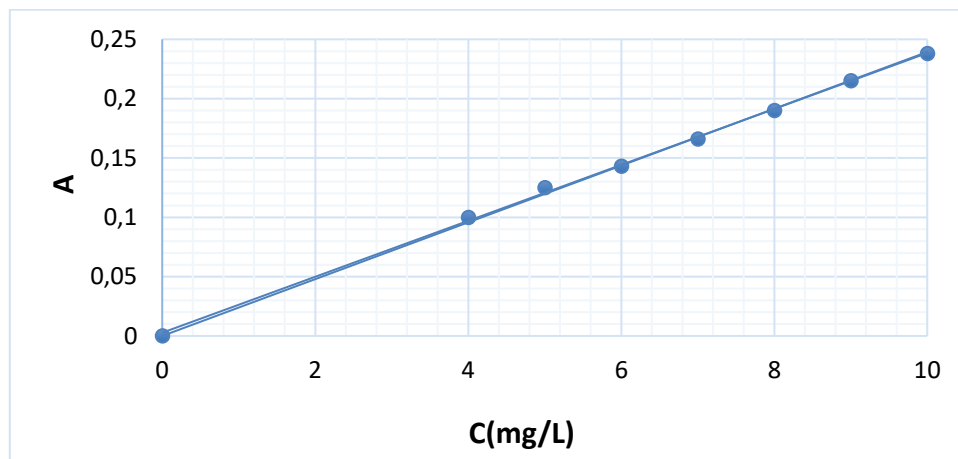


Figure (15) La courbe d'étalonnage de RT à 500nm.

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 1567 cm^{-1} et symétrique à 1385 cm^{-1} . L'apparition de la nouvelle bande d'intensité moyenne à 454 cm^{-1} est attribuée à la vibration Zr-O-[22], la bande caractéristique du groupe hydroxyle (O-H) Entre 3100 et 3500 cm^{-1} avec une bande large.

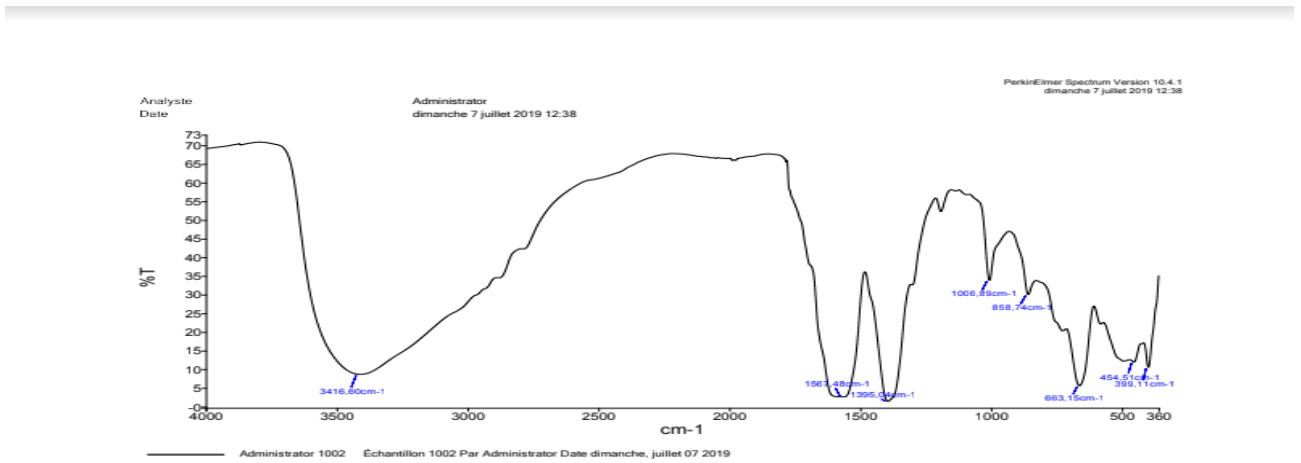


Figure (16) : Spectre IR de Zr-muc MOF.

III.3.2. Diffraction des rayons X

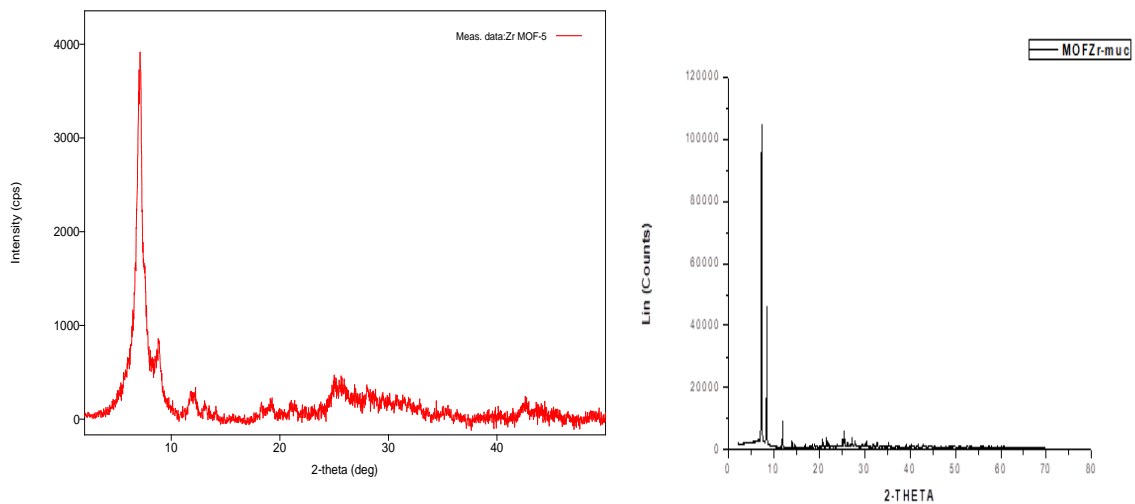


Figure (17) : Spectre DRX de Zr-muc (a) obtenu, (b) spectre de la littérature

La présence des pics intenses spécifiques du Zr-Muc MOF est une preuve de l'obtention du produit désiré, avec cependant une cristallinité moindre. Les pics entre $5-10^\circ$ (2θ) observés dans le spectre montrent le caractère poreux du composé obtenu.

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 du rouge télon et 20 mg de Zr muc MOF.(figure 18)

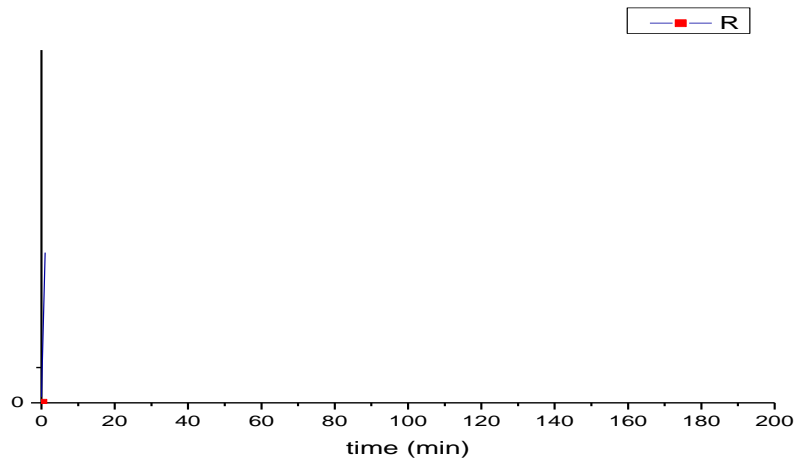


Figure (18) Evolution du rendement d'élimination du colorant en fonction du temps

la courbe met en évidence 3 parties distinctes :

- La première partie consiste en une adsorption assez rapide.
- La deuxième partie consiste en une adsorption lente (diffusion à l'intérieure de l'adsorbant).
- La troisième partie correspond à l'établissement d'un équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption [63].

Les résultats actuels suggèrent qu'une quantité initiale (MOF) est favorable à l'adsorption du rouge télon.

III.4.2. Effet de la masse

Dans cette expérience ; Nous avons varié 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 (Figure(19)) suivante :

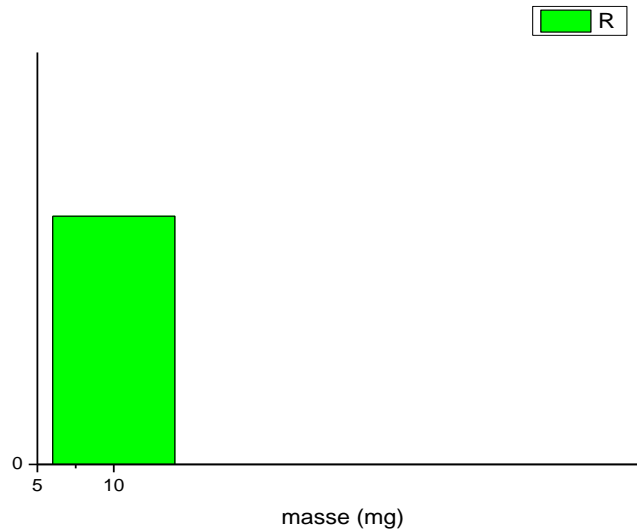


Figure (19) L'effet de la masse d'adsorbants sur le rendement d'adsorption du colorant
En effet, l'ajout d'adsorbant permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du colorant ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement. De plus une grande quantité d'adsorbant crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption [64].
Par conséquent,

III.4.3. Effet de la concentration initiale du colorant

L'adsorption du colorant dépend de la concentration initiale du colorant. Nous avons varié la concentration initiale de rouge télon de 10 à 50 ppm avec 20 mg de l'adsorbant (Figure (20)).

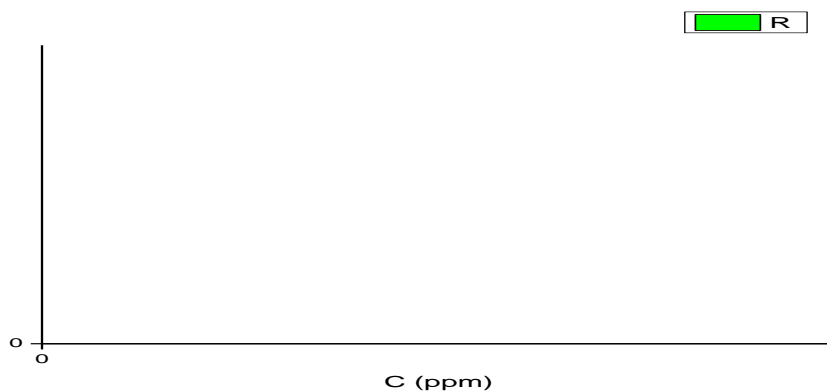


Figure (20) : Evaluation de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption du colorant.

Nous remarquons que le rendement a diminué avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Les sites d'adsorption disponibles sont de plus occupés ce qui fait diminuer l'efficacité de l'adsorption.

III.4.4. L'effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption [65]. Dans ce travail, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption le colorant à 10 mg/l, en variant le pH de 1 à 12 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl ou de la soude NaOH selon le pH voulu.

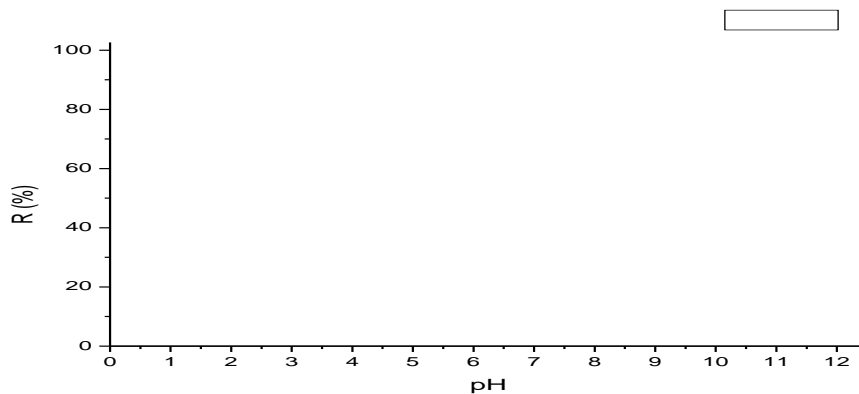


Figure (21) Influence du pH sur l'adsorption du colorant rouge télon .

D'après les résultats (Fig. 21), Le meilleur rendement a été obtenu à pH= Bien que le rendement à pH 7 soit très acceptable.

III.4.5. L'effet de la température

Pour déterminer la température favorable à l'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 () (Figure 22).

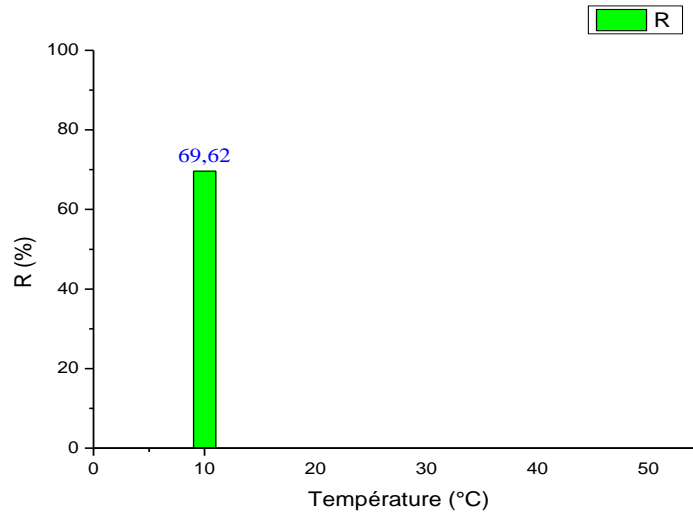


Figure (22) L'influence de la température sur le rendement d'adsorption.

La figure montre qu'une élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption [65] . .

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

En général, le taux d'élimination des polluants par adsorption augmente avec une augmentation du temps de contact de la réaction d'adsorption car il offre des possibilités maximales d'interaction entre les groupes fonctionnels de l'adsorbant et de l'adsorbé [65].

Dans ce travail ; nous avons varié la vitesse d'agitation de 00 à 1000 rpm. Les résultats sont représentés sur la figure 23 suivante :

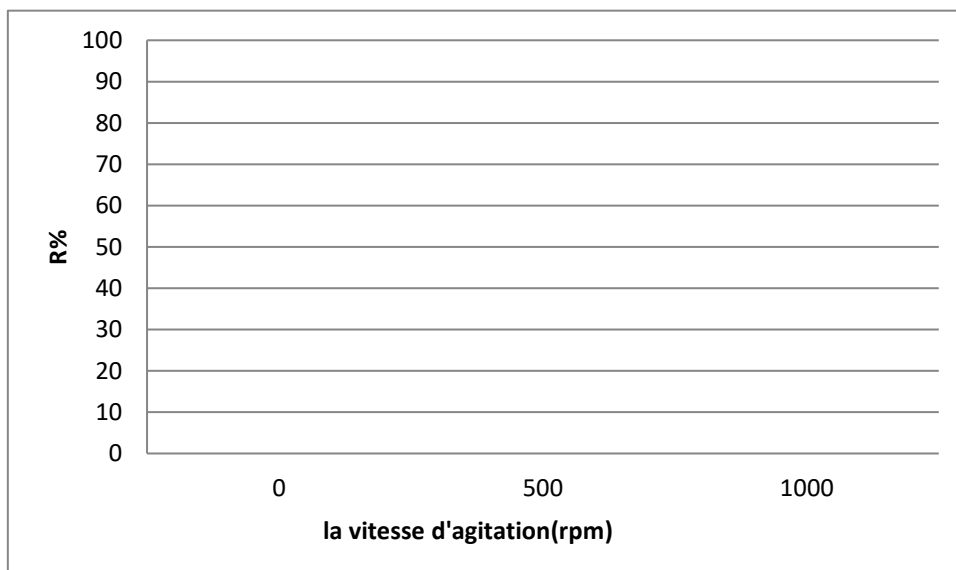


Figure (23) : L'effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'adsorption.

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation agit favorablement sur la probabilité de contact du substrat avec le support.

Le meilleur rendement de cette expérience est (rpm).

III.5. Etude de la cinétique

Les cinétiques d'adsorption ont été réalisées avec tous les paramètres optimaux précédents et les résultats sont illustrés dans la Figure 24.

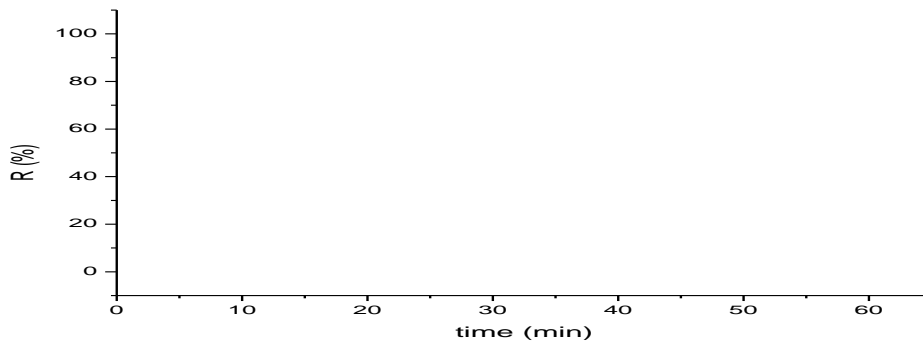


Figure (24) La cinétique d'adsorption du colorant rouge télon .

Nous remarquons que quel que soit la concentration, le rendement d'adsorption augmente avec le temps ($t < t_{eq}$). A l'équilibre, le rendement atteint le maximum, puis devient constant.

III.6. Modélisation des cinétiques d'adsorption

L'adsorption est une technique de séparation réussie et a été utilisée dans divers applications[66], cependant, l'efficacité d'adsorption et les caractéristiques des adsorbants, par exemple, l'adsorption la capacité, la faisabilité, etc. sont examinées par différents isothermes d'adsorption (Henry's, Langmuir, Dubinin Radushkevich, Freundlich, Temkin, Redlich Peterson, Koble Carrigan et ainsi de suite on), modèles cinétiques (premier ordre, pseudo-premier ordre, second ordre, pseudo-second ordre, diffusion intraparticulaire, etc.) et des paramètres thermodynamiques (énergie d'activation, entropie, libre énergie, etc.) [67.68]

III.6.1. Le modèle pseudo-premier-ordre

Ce modèle repose sur le tracé de la droite $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps figure 25 :

Figure (26) Graphes cinétiques de l'adsorption du RT par le modèle pseudo second ordre à la température ambiante. $R^2=0.97696$.

et tableau 3 suivant :

$Q_{e\ ex}$ (mg/g)	$Q_{e\ cal}$ (mg/g)	R^2	K_2 (g/(mg.min))
		0.97696	0.5255

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

A partir de ces résultats on constate que, dans le cas de la cinétique du premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Par contre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du second ordre. Ce modèle s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés vu les valeurs obtenues des coefficients de détermination R^2 qui sont très proches de l'unité [69]. ($K_2=05255$ g/(mg.min)).

III.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Le processus d'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les substances solubles sont transférées de phase liquide sur la surface ou sur la masse de l'adsorbant solide. L'adsorption est largement utilisée pour éliminer les polluants des solutions aqueuses [70]. En train d'étudier. L'équilibre d'adsorption est essentiel pour concevoir des systèmes d'adsorption optimaux. L'équilibre d'adsorption est présenté par des isothermes, comme Isothermes de Langmuir, Freundlich, Tempkin.(figure 27-28-29 et Tableau 6).

III.7.1. Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est le plus utilisé. Cet isotherme simule l'adsorption monocouche de l'adsorbat sur une surface absorbante homogène. Les constantes de l'isotherme de Langmuir ont des significations physiques spécifiques qui peuvent décrire avec succès les capacités maximales et les propriétés de surface de l'adsorbant [71,72]. 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 $1/Q_{\max} \cdot K$ 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 .

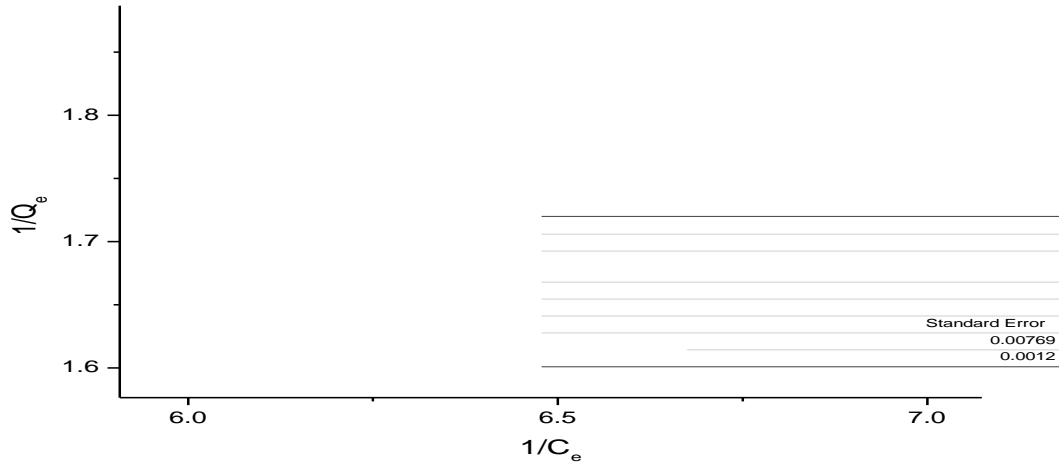


Figure (27) : Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Langmuir.

III.7.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle 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 [73]. L'isotherme de Freundlich est applicable aux processus d'adsorption qui se produisent sur des surfaces hétérogènes [74]. Cet isotherme donne une expression qui définit l'hétérogénéité de surface et la distribution exponentielle des sites actifs et de leurs énergies [75]. Le modèle de Freundlich peut être décrit par l'équation linéarisée suivante :

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

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 $\ln K$.

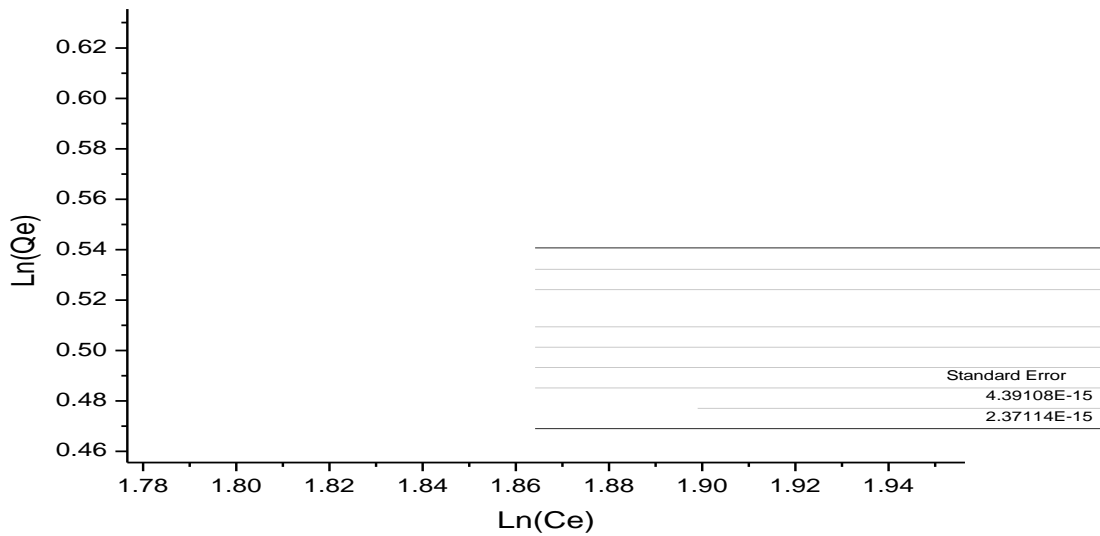


Figure (28) : Modélisation des isothermes d’adsorption selon le modèle de Freundlich.

III.7.3. Modèle de Temkin

Le modèle isotherme de Temkin prend en compte les effets des interactions indirectes adsorbat / adsorbat sur le processus d'adsorption; on suppose également que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue linéairement en raison de l'augmentation de la couverture de surface [76]. La forme linéaire du modèle isotherme de Temkin est donnée par ce qui suit :

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

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

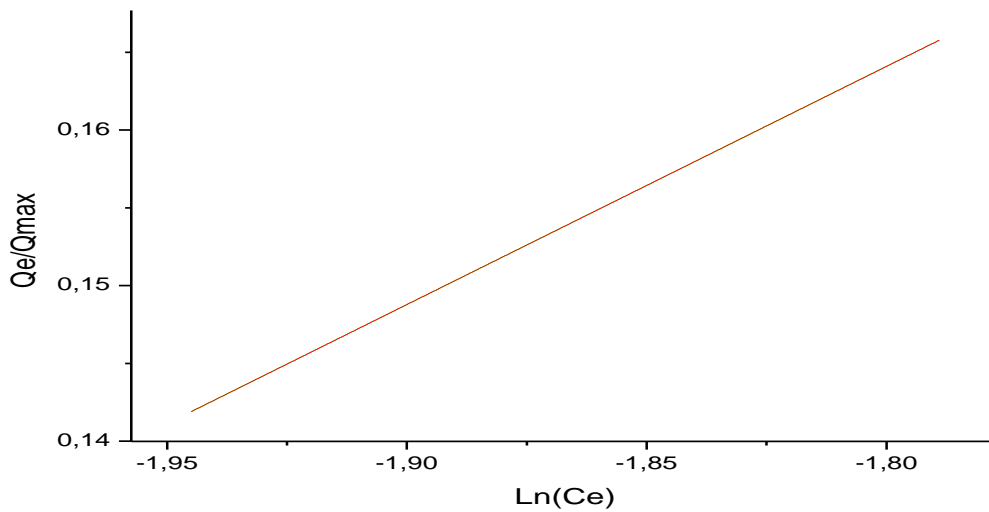


Figure (29) : Modélisation des isothermes d'adsorption selon le modèle de Temkin.

<i>Langmuir</i>	Q_{MAX}(mg/g)	K_L(l/mg)	R²
			0.9994
<i>Freundlich</i>			R²
			1.000
<i>Temkin</i>	ΔQ(KJ/mol)		R²
			0.9994

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

Comme le montre le tableau 6 :

L'isotherme de Freundlich décrit la meilleure adsorption du RT sur Zr-Muc MOF (valeur R² de 1.00.) 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 [77]. La valeur de l'énergie de liaison à partir de l'isotherme de Temkin était <40 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 [77].

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

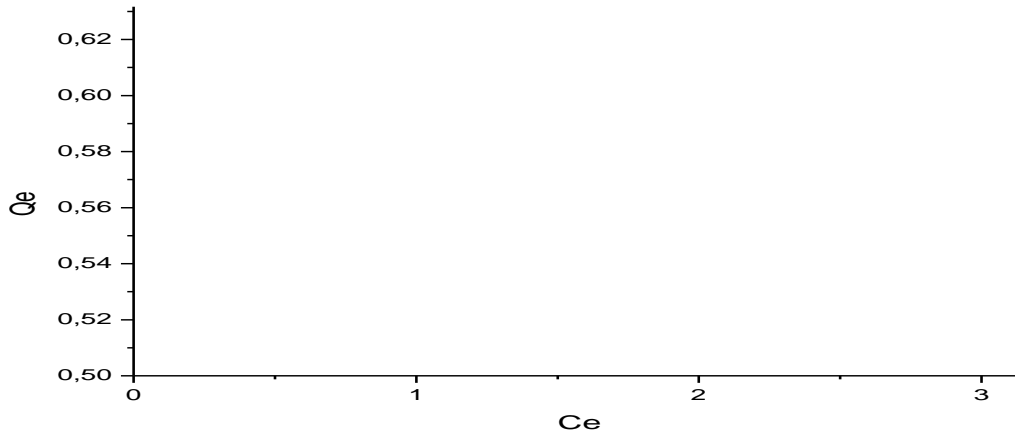


Figure (30) : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption

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[78].

III.9. Détermination des paramètres thermodynamiques

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH° est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Il existe dans la littérature différentes manières de calculer les changements dans la version énergie libre de Gibbs. (ΔG°), changements d'enthalpie (ΔH°) et changements d'entropie (ΔS°) dans l'adsorption processus en utilisant l'équation de « Van 't Hoff » comme illustré ci-dessous. L'équation de Van't Hoof mesure les changements de la constante d'équilibre avec variations de la température [79], 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 $\Delta S^\circ / R$ (figures 31) (eq.1).

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

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).

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

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 $\Delta S^\circ/R$.

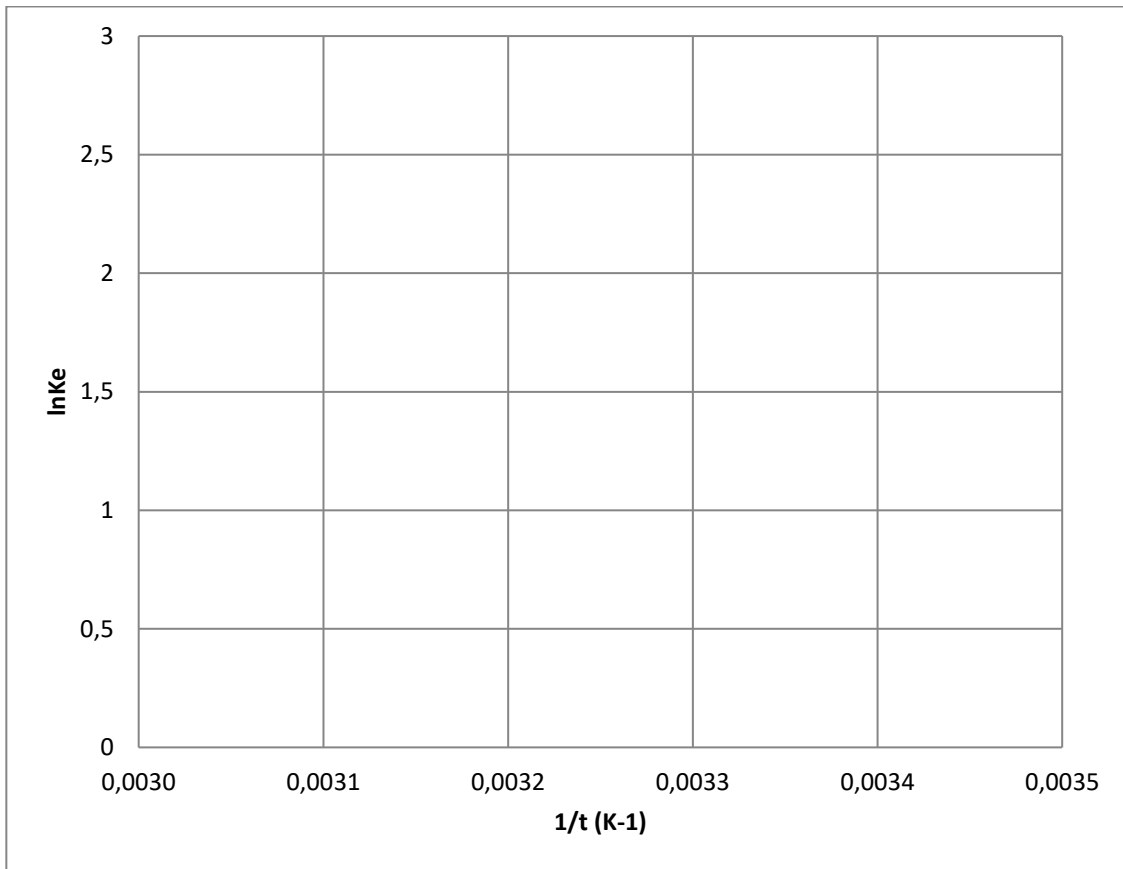


Figure (31) : Représentation graphique de la thermodynamique d'adsorption.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

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
					0.9192
		-1.939	-0.596	323.15	

Tableau 4 : Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption

Les valeurs négatives des trois paramètres ΔH° , ΔG° et ΔS° du système Zr muc MOF/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 que l'adsorption du RT est exothermique. La réaction est spontanée car $\Delta G^\circ < 0$ aux différentes températures [80,81]. 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)[82]. Tandis que la physisorption est caractérisée par $\Delta H^\circ < 40$ KJ/mol[24]. Bien que les deux types d'adsorption soient possibles en même temps, 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

Dans ce présent travail, nous avons synthétisé, caractérisé le Zr muc MOF et étudié son comportement comme adsorbant du colorant rouge Téton Lumière (RT). Notre étude est axée sur deux grandes parties :

Dans la première partie bibliographique nous avons décrit les MOFs de manière générale et nous avons donné un résumé de leurs synthèses et de leurs applications et enfin Zr Muc MOFs en particulier.

Quant à la deuxième partie, expérimentale, elle est constituée de deux principaux volets :

Le premier volet est constitué de deux étapes :

Dans la première étape nous avons effectué la synthèse de Zr-muc MOF par la méthode solvothermale.

Dans la deuxième étape, le matériau synthétisé a été caractérisé par différentes méthodes d'analyse (IR, DRX). La caractérisation de ce matériau nous a fourni des informations quant à la structure de Zr –Muc MOF 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 téton pour une masse de 20 mg d adsorbant Zr-Muc MOF, une concentration initiale du colorant de ppm, et une vitesse d'agitation égale à 1000 tr/min (rpm).

- Le taux de réduction du RT (%) n'est pas beaucoup influencé par la variation de pH (2-11). Une décoloration maximum est observée pour pH= . Bien que le rendement à pH 7 est très acceptable.

. L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du colorant par l'adsorbant.

La cinétique d'adsorption atteint son équilibre 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 Zr- muc MOF.

Les valeurs négatives des trois paramètres ΔH° , ΔG° et ΔS° du système MOF-801/RT indiquent que la réaction d'adsorption est exothermique et spontanée.

- Par ailleurs, l'examen de la valeur absolue de $\Delta G^\circ < 50$ Kj/mol ainsi que 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.

En conclusion, ce travail interdisciplinaire nous a permis, d'un côté, de maîtriser différentes méthodes de synthèse des MOFs, d'exploiter et interpréter des spectres des différentes technique d'analyse spectrale comme : l'infrarouge (IR) et la diffraction des Rayon X (DRX), et d'un autre côté, d'évaluer les capacités intéressantes de Zr-Muc-MOF comme adsorbant dans l'élimination du colorant rouge télon-lumière.

Références

- [1] M. De Toni, " Simulation moléculaire de l'interaction de molécules polaires avec des matériaux de la famille des MOFs », " thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2012.
- [2] K. K. Gangu, S. Maddila, S. B. Mukkamala, & S. B. Jonnalagadda, " A review on contemporary Metal–Organic Framework materials, " *Inorganica Chimica Acta*, vol. 446, pp. 61–74, 2016.
- [3] M. H. Yap, K. L. Fow, & G. Z. Chen, " Synthesis and applications of MOF-derived porous nanostructures," *Green Energy & Environment*, vol. 2, pp. 218–245, 2017.
- [4] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q. R. Fang, J. R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, H. C. Zhou, " Potential applications of metal-organic frameworks, " *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 253, pp. 3042–3066, 2009.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] C. Dey, T. Kundu, B.P. Biswal, A.M.R. Banerjee, " Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function, " *Acta Cryst*, vol. 70, pp. 3-10, 2014.
- [8] N. M. Mahmoodi,., & J. Abdi , " Nanoporous metal-organic framework (MOF-199): Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of Basic Blue 41," *Microchemical Journal*. vol. 144, pp.436-442, 2018.
- [9] A. U. Çiçek, "Synthesis of Copper based metal organic framework for separation Of CO₂/H₂ at high pressure," *Izmir Institute of Technology*, 2014.
- [10] H. R .Abid, H. Rada, J. Shang, , & S. Wang, " Synthesis, characterization, and CO₂ adsorption of three metal-organic frameworks (MOFs) : MIL-53, MIL-96, and amino-MIL-53, " *Polyhedron*, vol. 120, pp. 103–111, 2016.
- [11] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, " Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks, " *Science*, vol. 300, pp. 1127–1129, 2003.
- [12] S. Loganathan, R. B. Valapa, R. K. Mishra, G. Pugazhenth, & S. Thomas, . " Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials, " *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, pp.67–108, 2017.

- [13] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeffe et O. M. Yaghi, " A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals, " *Nature.*, vol. 427, pp. 523–527, 2004.
- [14] E. Burgaz, A. Erciyes , M. Andac et O. Andac , " Synthesis and characterization of nano-sized metal organic framework-5 (MOF-5) by using consecutive combination of ultrasound and microwave irradiation methods, " *Inorganica Chimica Acta*, vol. 485, pp. 118–124 , 2019.
- [15] Y. Bai, Y. Dou, L. Xie, W. Rutledge, J.Li et H. Zhou, " Zr-basedmetal–organicframeworks: design,synthesis, structure, and applications, " *Chem Soc Rev*, 2016.
- [16] L. AbánadesLázaro & R. S. Forgan, " Application of zirconium MOFs in drugdelivery and biomedicine, " *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 380, pp. 230–259. 2019.
- [17] G. Wißmann., A. Schaate , S. Lilienthal , L. Bremer, A. M. Schneider & P. Behrens. , " Modulatedsynthesis of Zr-fumarate MOF, " *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 152, pp. 64–70, 2012.
- [18] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K.P. Lillerud, J.Am, " A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, " *Chem Soc*, vol. 130, pp. 13850–13851, 2008.
- [19] G. Vincent, G. Silvia, S. Christian, D. Thomas , B. Matthias , F. Gérard, " A zirconium methacrylate oxocluster as precursor for the low-temperature synthesis of porous zirconium (IV) dicarboxylates, " *Chem Commun*, vol. 46, pp. 767-769, 2010.
- [20] A. Lázaro, I, & R. S. Forgan, " Application of zirconium MOFs in drugdelivery and biomedicine, " *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 380, pp. 230–259, 2009.
- [21] N. Barka., "des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, " thèse doctorat, Faculté des Sciences, Agadir, 2008.
- [22] H. B. W. Patterson , " Chapter 2 – Adsorption’’, *Bleaching and Purifying Fats and Oils (Second Edication)*, pp. 53-67, 2009.
- [23] P. PASCAUD, " Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse : Etude des propriétés d’adsorption et de l’activité cellulaire d’un bisphosphonate, " *le tiludronate*, 2012.
- [24] N. FERRAH, " Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd (II), Cu (II), U (VI) et Eu (III)," 2013.
- [25] B. Benguella, "Valorisation des argiles Algériennes application à l’adsorption des colorants textiles en solution," *Thèse de Doctorat de l’Université de Tlemcen*, 2009.

- [26] N. Kumar, H. Mittal, S. M. Alhassan, S. S. Ray, "Bionanocomposite hydrogel for the adsorption of dye and reusability of generated waste for the photodegradation of ciprofloxacin: a demonstration of the circularity concept for water purification," *ACS Sustainable Chem Eng*, vol. 6, pp. 11011-11025, 2018.
- [27] L. Nouri, L. Ghodbane, O. Hamdaoui, M. Chiha. "Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran," *J Hazard Mater*, vol. 149, pp. 115-125, 2007.
- [28] Y.-S. Ho, "Review of second-order models for adsorption systems," *Journal of hazardous materials*, vol. 136, pp. 681-689, 2006.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] E. Worch, "Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling: Walter de Gruyter, 2012.
- [32] 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.
- [33] 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.
- [34] S. S. Ray, R. Gusain, & N. Kumar, "Adsorption equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics," *Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification*, pp. 101-118, 2020.
- [35] H. Mittal, S. B. Mishra, "Gum ghatti and Fe₃O₄ magnetic nanoparticles based nanocomposites for the effective adsorption of rhodamine B," *Carbohydr Polymer*, vol. 101, pp. 1255-1264, 2014.
- [36] K. Vijayaraghavan, T. V. N. Padmesh, K. Palanivelu, M. Velan, "Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models," *Journal of Hazardous Mater*, vol. 133, pp. 304-308, 2006.
- [37] S. Kundu, A. K. Gupta, "Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization," *Chem Engineering Journal*, vol. 122, pp. 93-106, 2006.
- [38] N. Kumar, L. Reddy, V. Parashar, J. C. Ngila, "Controlled synthesis of microsheets of ZnAl layered double hydroxides hexagonal nanoplates for efficient removal of Cr(VI) ions

and anionic dye from water, " *Journal Environmental Chemical Engineering* , vol. 5, pp. 1718-1731, 2017.

[39] N. Kumar , H. Mittal , V. Parashar , S. S. Ray , J. C. Ngila , " Efficient removal of rhodamine 6G dye from aqueous solution using nickel sulphide incorporated polyacrylamide grafted gum karaya bionanocomposite hydrogel, " *RSC Advances*, vol.6 , pp. 21929-21939, 2016.

[40] D. Ringot, B. Lerzy, k. Chaplain, J. P. Bonhoure, E. Auclair, Y. Larondelle , " In vitro biosorption of ochratoxin A on the yeast industry by-products: comparison of isotherm models, " *Bioresour Technology*, vol. 98, pp. 1812-1821 , 2007.

[41] C. Tien, " Adsorbents, " *Introduction to Adsorption*, pp. 7–21, 2019.

[42] L. M. Sun ,F. Meunier , " Adsorption. Aspects théoriques," *Technique de l'ingénieur*, 2016.

[43] Vedula, " Flexible Nano-feeds of Carbide-derived Carbon, 2011.

[44] K. Michal , D. Bruno and C. Ewa , " *Journal of Physical Chemistry*, vol. 109, pp. 9216-9225, 2005.

[45] L. D. Benefield, J. F. Judkins., B. L. Weand, " *Process chemistry for water and wastewater treatment* Prendice Hall Inc, " Englewood Cliff, 1982.

[46] 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.

[47] 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.

[48] 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.

[49] 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.

[50] 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.

- [51] F.Zarekarizi and A.morsali , " Ultrasonic-assisted synthesis of nano-sized metal-organic framework; a simple method to explore selective and fast Congo Red adsorption , " Ultrasonics Sonochemistry, vol. 69, 2020.
- [52] R. J. Drout , L. Robison ,Z. Chen., T. Islamoglu and O. K. Farha, " Zirconium Metal–Organic Frameworks for Organic Pollutant Adsorption, " trends in chemistry, vol.1, pp. 304-317, 2019.
- [53] H. Ben Romdhane , " Les Méthodes De Synthèse Macromoléculaire, " Faculté des Sciences de Tunis Département de Chimie.
- [54] M. Arjmandi , A. Altaee , A. Arjmandi, M. Pourafshari Chenar, M. Peyravi, M. Jahanshahi, " A facile and efficient approach to increase the magnetic property of MOF-5," solid state sciences , vol. 106, 106292, August 2020.
- [55] S. R. Falsafi , H. Rostamabadi ,S. MiJafari., " X-ray diffraction (XRD) of nanoencapsulated food ingredients, " Characterization of Nanoencapsulated Food Ingredients , vol. 4, pp. 271-293, 2020.
- [56] S. R. Sandler., W. Karo , J. Bonesteel , E. M. Pearce , " Experiment 15 Thermogravimetric analysis, " Polymer synthesis and characterization, pp.108-119 , 1998.
- [57] K. Sing, " The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, " Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 3-9, pp. 187-188, 2001.
- [58] B. P. Kafle, " Theory and instrumentation of absorption spectroscopy, " Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry, pp. 17-38 , 2020.
- [59] 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.
- [60] W. Chen, L. Du, and C. Wu, " Hydrothermal synthesis of MOFs, " Metal-Organic Frameworks for Biomedical , pp. 141-157 , 2020.
- [61] A. M. Farhan¹, 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.
- [62] L. Obeid, " Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux, "Chimie organique (Université Pierre et Marie Curie) – Paris, 2015.
- [63] N. Bouziane, "Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre," 2007.

- [64] K. A. Bennani., B. Mounir, M. Hachkar , M. Bakasse , A. Yaacoubi ,R. Sci , " Eau, vol. 23, pp. 375-388 ,2010.
- [65] S. S. Ray, R. Gusain, & N. Kumar, " Effect of reaction parameters on the adsorption, " Carbon Nanomaterial-Based Adsorbents for Water Purification, pp. 119-135 , 2020.
- [66] Y. H. Zhu, R. Jiang,L. Xiao , W. Li , " A novel magnetically separable γ -Fe₂O₃/crosslinked chitosan adsorbent: preparation, characterization and adsorption application for removal of hazardous azo dye, " J Hazard Mater , vol. 7, pp. 179-251, 2010.
- [67] R. Han, J. Zhang ,P. Han , Y. Wang, Z. Zhao, M. Tang , " Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite, " Chem Eng J, vol. 145, pp. 496-504 , 2009.
- [68] D. Kavitha , C. Namasivayam ., " Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, " Bioresour Technol, vol 98 , pp. 14-21 , 2010.
- [69] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E.K. Lhadi , M. Bensitel , " Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium), " J Mater Environ Sci , vol. 5, pp. 1927-1939 , 2014.
- [70] X. Guo , & J. Wang , " Comparison of linearization methods for modeling the Langmuir adsorption isotherm, " Journal of Molecular Liquids, 111850, 2019.
- [71]I. Langmuir, "Adsorption of gases on glass, mica and platinum, " J Chem Soc, Vol. 40, pp. 1361-1403, 1918.
- [72] K.Y. Foo, B.H. Hameed, " Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, " Chem Eng J. vol. 156, pp. 2-10, 2010.
- [73] 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.
- [74] N. Ayawei, S. S. Angaye, D. Wankasi, and E. D. Dikio, " Synthesis, characterization and application of Mg/Al layered double hydroxide for the degradation of congo red in aqueous solution, " Open Journal of Physical Chemistry, vol. 5, pp. 56–70, 2015.
- [75]N. Ayawei, A. T. Ekubo, D. Wankasi, and E. D. Dikio, " Adsorption of congo red by Ni/Al-CO₃: equilibrium, thermodynamic and kinetic studies," Oriental Journal of Chemistry, vol. 31, no. 30, pp. 1307–1318, 2015.
- [76] D. Ringot, B. Lerzy, K. Chaplain, J.-P. Bonhoure, E. Auclair, and Y. Larondelle, " In vitro biosorption of ochratoxin A on the yeast industry by-products: comparison of isotherm models, " Bioresource Technology, vol. 98, no. 9, pp. 1812–1821, 2007.

[77] N. Gherbi, " Thèse de Doctorat, Faculté des sciences de l'Ingénieur, " Département de Chimie Industrielle, Université de Constantine, Algérie, 2008.

[78] 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.

[79] E. C. Lima, A. A. Gomes, & H. N. Tran , " Comparison of the nonlinear and linear forms of the van't Hoff equation for calculation of adsorption thermodynamic parameters (ΔS° and ΔH°)," *Journal of Molecular Liquids*, 2020.

[80] 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.

[81] 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.

[82] H. M. Aly and E. M. Kamar," Kinetic Studies of Some Actinide Ions Exchange on Al-13-Phosphoantimonic Acid," *Solvent extraction and ion exchange*, vol. 21, pp. 613-620, 2003.

Résumé

La synthèse, la caractérisation et l'application environnementale du Zr-Muc MOF 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) et DRX,. La capacité d'adsorption augmente avec la quantité de MOF-801 (maximum de rendement de .52 % pour 0 mg d'adsorbant). La capacité d'adsorption maximale est atteinte lorsque la concentration initiale de colorant est de 0 mg/L. Les résultats montrent que la condition optimale pour l'adsorption de RT est à pH 0. 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 Zr-muc MOF montre une très bonne efficacité pour l'adsorption de rouge télon.

Abstract

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

This adsorbent has been characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and DRX. The adsorption capacity increases with the amount of Zr muc MOF (maximum rate of 5.52% per 0 mg of adsorbent). The maximum adsorption capacity is reached when the initial dye concentration is 10mg / L. The results show that the optimal condition for RT adsorption is at pH . 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 Zr Muc MOF shows very good efficiency for Telon Red adsorption.

ملخص

تمت دراسة التوليف والتوصيف والتطبيق البيئي ل Zr- muc MOF لا متصاص Telon Red . تتميز هذه المادة الممتصة باستخدام التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه (FTIR) و DRX. تزداد سعة الامتزاز مع كمية Zr-Muc MOF) أقصى مع 5.52 % لكل 0 ملغ من الممتزات (يتم الوصول إلى الحد الأقصى لسعة الامتزاز عندما يكون تركيز الصبغة الأولي 1 ملغ / لتر. تظهر النتائج أن الحالة المثلى لامتصاص RT هو في درجة الحموضة 4. 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 Zr Muc MOF يُظهر كفاءة جيدة جداً في امتصاص Telon Red.