

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté de Technologie

Thèse de Doctorat

Présentée par :

LAMARI Rachid

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT - LMD** en :

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés Organiques

**Synthèse de matériaux moléculaires poreux de type
Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)
- Application en catalyse et en adsorption**

Devant le jury composé de :

Mr HACHEMI Messaoud	Professeur	UMBBoumerdes	Président
Mr BENOTMANE Benamar	Professeur	UMBBoumerdes	Directeur
Mme GHEMMIT Naima	Professeur	UMBBoumerdes	Examinatrice
Mr YEDDOU Ahmed Reda	Professeur	ENS Kouba	Examineur
Mr KERCHICH Yacine	Professeur	ENP Alger	Examineur

Année Universitaire 2023/2024

Remerciements

Je remercie avant tout **ALLAH** qui m'a gardé en bonne santé afin de terminer mon projet de doctorat.

J'adresse également mes remerciements les plus vifs à mon directeur de thèse Monsieur **BENOTMANE Benamar**, Professeur à l'université de Boumerdès, pour la confiance et l'attention qu'il m'a accordées tout au long de ce travail ; son aide et son sens de la motivation m'ont été très utiles pour mener à terme ce travail.

J'adresse également mes remerciements les plus vifs à Monsieur **HACHEMI Messaoud**, Professeur à l'université de Boumerdès, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance. Mes remerciements vont également à Madame **Naima Ghemmit-Doulache**, Professeur à l'université de Boumerdès, Monsieur **YEDDOU Ahmed Reda**, professeur à École Normale Supérieure de Kouba et à Monsieur **KERCHICH Yacine** professeur à L'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger d'avoir accepté de consacrer une partie de leur temps à expertiser ce travail de thèse.

A mes chers amis et confrères de recherche **Dr. ZIGHED Mohammed**, et **Dr. FODIL Mohammed**.

Je tiens à remercier tous les membres de l'unité de recherche Matériaux, Procédés et Environnement (URMPE) de l'Université de Boumerdès.

Je remercie également mes parents et ma famille pour le soutien et l'encouragement, apportés durant toutes mes études.

Enfin, Je remercie tous mes enseignants, mes collègues de l'université de Boumerdès.

Je souhaite enfin exprimer ma gratitude envers tous ceux qui ont cru en moi.

Dédicaces

Je dédie ce travail à la mémoire de :

Mon père

Ma mère

Ma sœur

A mes frères

A ma famille, en particulier mon épouse et mon enfant.

*Ainsi que tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail;
qu'ils soient remerciés ici, dont en particulier Mr. ALLALA Hamza, M^{me} MOSTEFA
Farida et Mlle MIZALI Samira.*

Résumé

Les « Zeolitic Imidazolate Frameworks – ZIFs » sont des matériaux moléculaires poreux cristallins, topologiquement isomorphes aux zéolithes, se composent de métaux de transition divalents de coordinence tétraédrique, tels que le zinc ou le cobalt, liés entre eux par des ligands imidazolates. Grâce à leur grande diversité structurelle, tant au niveau de la taille que de la géométrie des pores, à leur remarquable stabilité thermique et chimique, de nombreuses applications prometteuses sont en train d'être élaborées, notamment en séparation membranaire, en adsorption et dans les applications électrochimiques.

Dans ce travail, nous avons synthétisé le ZIF-11 par réaction de l'acétate de zinc dihydraté dissout dans un mélange de méthanol et de toluène avec le benzimidazole dissout dans un mélange de méthanol et d'ammoniaque pour l'utiliser en adsorption de colorants et d'ions de métaux lourds. Le résultat est une poudre blanche constituée de grains fins et durs et dont la caractérisation morphologique au MEB et physicochimique par DRX et ATG-DSC a montré des particules avec des formes, irrégulières et inhomogènes et une taille variable, une cristallinité et une stabilité thermique élevées. La stabilité thermique et chimique de ce matériau a été mise en évidence par des spectres infrarouges montrant les principaux groupes fonctionnels des anneaux de benzimidazole et les liaisons avec les atomes de zinc qui constituent sa structure.

Une procédure expérimentale a été menée pour étudier l'adsorption en solutions aqueuses de vert de bromocrésol (VBC), de méthylorange (MO) et d'ions de chrome VI (Cr VI) par le ZIF-11 synthétisé. Les différents paramètres liés au processus d'adsorption ont été déterminés pour chaque substance, à savoir, le pH, la concentration initiale et la température de la solution, le point de charge nulle, le dosage du ZIF-11, le temps de contact et la vitesse d'agitation. Les taux d'élimination les plus élevés de VBC, de MO et de Cr (VI) ont été atteints, 89 %, 82% et 56.7% respectivement. Les isothermes d'adsorption de VBC et de MO ont été parfaitement corrélés aux modèles de Langmuir et Temkin avec une capacité d'adsorption maximale de 150 mg.g⁻¹ pour le VBC et 178,57 mg.g⁻¹ pour le MO. Alors que l'isotherme d'adsorption du Cr VI a été bien ajustée aux modèles de Langmuir et de Freundlich avec une capacité d'adsorption maximale de 10,61 mg.g⁻¹. L'adsorption en solution aqueuse de ces substances s'est produite une seule couche sur une surface hétérogène de ZIF-11. L'analyse des modèles de cinétique d'adsorption relatifs aux trois substances étudiées a montré l'adaptation des modèles de diffusion intraparticulaire de Boyd et de Weber mettant en évidence un processus en deux étapes. La première étape est contrôlée par la diffusion externe et implique 70% et 98% de la capacité d'adsorption maximale pour le VBC et le MO respectivement. Les valeurs des paramètres énergétiques relatifs à l'élimination de VBC, de

MO et des ions Cr VI correspondent à une adsorption est physique, spontanée et endothermique. Au vu de ces résultats, les mécanismes probables mis en jeu dans le processus d'adsorption, à un pH basique, implique des interactions physiques de type $\pi - \pi$ et anion - π entre les cycles aromatiques des molécules de VBC ou de MO d'une part et de ZIF-11 d'autre part. Pour l'adsorption du Cr VI, les interactions électrostatiques peuvent se produire entre les charges positives du ZIF-11 et les ions HCrO_4^- se trouvant en abondance à un pH acide voisin de 2, où la charge globale du ZIF-11 est négative.

La comparaison des capacités d'adsorption maximales avec celles d'autres adsorbants révèlent des performances prometteuses, pour l'utilisation du ZIF-11 en adsorption de colorants.

Mots Clé : Adsorption, ZIF-11, vert de bromocrésol, l'orange de méthyl, chrome hexavalent

Abstract

Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) can be defined as porous crystalline molecular materials that are topologically isomorphic to zeolites. They are formed from tetrahedrally-coordinated divalent transition metals such as zinc or cobalt, linked together by imidazolate ligands. Their great structural diversity, in both pore size and geometry, and their remarkable thermal and chemical stability are the driving forces behind the development of a number of promising applications, including membrane separation, adsorption and electrochemical applications.

In the present thesis, we synthesized ZIF-11 by reacting zinc acetate dihydrate dissolved in a mixture of methanol and toluene with benzimidazole dissolved in a mixture of methanol and ammonia for use in the adsorption of dyes and heavy metal ions. A white powder consisting of fine, hard grains was obtained. Morphological characterization by SEM and physicochemical characterization by XRD and TGA-DSC showed irregular, inhomogeneous particle shapes of varying size, high crystallinity and thermal stability. The thermal and chemical stability of this material was highlighted by infrared spectra showing the main functional groups of the benzimidazole rings and the bonds with the zinc atoms that build up its structure.

We carried out an experimental procedure to study the adsorption of bromocresol green (BCG), methyl orange (MO) and chromium VI (Cr VI) ions by synthesized ZIF-11 in aqueous solutions. The various parameters associated with the adsorption process were determined for each substance, namely pH, initial concentration and temperature of the solution, zero charge point, ZIF-11 dosage, contact time and stirring speed. The highest removal efficiencies were achieved for BCG, MO and Cr (VI), at 89%, 82% and 56.7% respectively. The adsorption isotherms for BCG and MO were correlated perfectly with the Langmuir and Temkin models, with a maximum

adsorption capacity of 150 mg.g⁻¹ for VBC and 178.57 mg.g⁻¹ for MO. The adsorption isotherm for Cr VI was well fitted to the Langmuir and Freundlich models, with a maximum adsorption capacity of 10.61 mg.g⁻¹. Adsorption of these substances in aqueous solution occurred in a monolayer on a heterogeneous ZIF-11 surface. The analysis of kinetics models of adsorption for the three substances studied involved the fitting of Boyd's and Weber's intraparticle diffusion models, revealing a two-stage process. The first stage was controlled by external diffusion and involved 70% and 98% of the maximum adsorption capacity for BCG and MO respectively. The values of the energy parameters for the removal of BCG, MO and Cr VI ions were consistent with a physical, spontaneous and endothermic adsorption. In the light of these results, the most likely mechanisms implicated is the physical $\pi - \pi$ and anion - π interactions between the aromatic rings of the BCG or MO molecules on one side and ZIF-11 on the other. For the adsorption of Cr VI, electrostatic interactions can occur between the positive charges of ZIF-11 and the HCrO_4^- ions, which are abundant at a pH close to two, where the overall charge of ZIF-11 is negative.

Comparison of the maximum adsorption capacities with other adsorbents revealed promising performances for the use of ZIF-11 in dye adsorption.

Key words: Adsorption, ZIF-11, bromocresol green, methyl orange, hexavalent chromium

الملخص

يمكن تعريف أطر زوليتية إيميدزولاتية ("ZIFs") على أنها مواد جزيئية بلورية مسامية متشابهة الشكل طوبولوجيًا مع الزيوليت. وتتكون من معادن انتقالية ثنائية التكافؤ (العناصر الانتقالية الواقعة في الدورة الرابعة) بما في ذلك الزنك أو الكوبالت، وترتبط معًا بواسطة روابط إيميدازولات. ويشكل تنوعها الهيكلي الكبير، من حيث حجم المسام وهندستها، واستقرارها الحراري والكيميائي الملحوظ، العوامل المساهمة في تطوير عدد من التطبيقات الواعدة، بما في ذلك تطبيقات الفصل الغشائي والامتزاز والتطبيقات الكهروكيميائية.

في هذه الأطروحة، قمنا بتركيب عنصر ZIF-11 من خلال تفاعل ثنائي هيدرات أسيتات الزنك المذاب في خليط من الميثانول والبولين مع البنزيميدازول المذاب في خليط من الميثانول والأمونيا لاستخدامه في امتزاز الأصباغ وأيونات المعادن الثقيلة. تم الحصول على مسحوق أبيض يتكون من حبيبات دقيقة وصلبة حيث أظهر التوصيف المورفولوجي بواسطة المجهر الإلكتروني ذي الماسح (SEM) والتوصيف الفيزيائي الكيميائي بواسطة الأشعة السينية (DRX) و التحليل الحراري التفاضلي (TGA) (DSC) أشكال جسيمات غير منتظمة وغير متجانسة ذات أحجام متفاوتة وتبلور مرتفع ومقاومة للحرارة. وقد تم إثبات عامل الاستقرار الحراري والكيميائي لهذه المادة من خلال أطياف الأشعة تحت الحمراء التي تُظهر المجموعات الوظيفية الرئيسية لحلقات البنزيميدازول والروابط مع ذرات الزنك التي يتكون منها هيكل ZIF-11.

أجرينا دراسة تجريبية على امتزاز البروموكريسول الأخضر (BCG) وبرتقالي الميثيل (MO) وأيونات الكروم السداسي (Cr VI) باستخدام ZIF-11 الذي تم تحضيره في المختبر. تم تحديد مختلف المؤثرات المرتبطة بعملية الامتزاز لكل مادة، وهي

الأس الهيدروجيني والتركيز الابتدائي للمحلول ودرجة حرارة المحلول ونقطة التساوي في الشحنات و كمية ZIF-11 ووقت التماس وسرعة التقليب. سجلت أعلى فعالية امتزاز لكل من المواد (Cr VI, MO, BCG) بنسبة 89% و82% و56.7% على التوالي.

تم التوافق التام بين متساوي الامتزاز لكل من (BCG) و (MO) مع نموذجي لانجموير وتيمكين، وبلغت سعة الامتزاز القصوى 150 مليغرام /غرام في حالة BCG و178.57 مليغرام /غرام في حالة MO. كذلك كان متساوي الامتزاز بالنسبة للكروم السداسي متوافقاً بشكل جيد مع نموذجي لانجموير وفروندليش، مع سعة امتزاز قصوى تبلغ 10.61 مليغرام /غرام. حدث امتزاز هذه المواد داخل محلول مائي بشكل طبقة أحادية على سطح ZIF-11 متغاير. اشتمل تحليل نماذج حركية الامتزاز للمواد الثلاث المدروسة على ملاءمة نماذج الانتشار داخل الجسيمات والخاصة ببويد وبفير والتي كشفت عن وجود مرحلتين. المرحلة الأولى يسيطر عليها الانتشار الخارجي وتتضمن 70% و98% من سعة الامتزاز القصوى ل BCG و MO على التوالي. كانت قيم البارامترات الطاقوية لامتزاز BCG و MO والكروم السداسي متطابقة مع عملية امتزاز فيزيائية وعفوية وماصة للحرارة. وعلى ضوء هذه النتائج، فإن الأرجح أن تكون التفاعلات الفيزيائية $\pi - \pi$ والتفاعلات الأنيونية π بين الحلقات الأروماتية لجزئيات BCG أو جزئيات MO من جانب و ZIF-11 من الجانب الآخر. بالنسبة لامتزاز الكروم السداسي، يمكن أن تحدث تفاعلات إلكتروستاتية بين الشحنات الموجبة لـ ZIF-11 وأيونات HCrO_4^- التي تكون وفيرة عند درجة حموضة قريبة من اثنين، حيث تكون الشحنة الكلية لـ ZIF-11 سالبة. المقارنة بين السعات القصوى للامتزاز المحققة في هذه الدراسة مع المميزات الأخرى تبين أداءً واعداً لاستخدام ZIF-11 في امتزاز المواد الصبغية .

الكلمات المفتاحية: الامتزاز، ZIF-11، البروموكريسول الأخضر، الميثيل البرتقالي، الكروم السداسي

Liste des abréviations

A : Constante déterminée empiriquement

Abs : Absorbance

AIC : Le critère d'information d'Akaike, (en anglais Akaike information criterion ou AIC)

ATG : Analyse thermogravimétrique

BASF : 'Badische Anilin- & Soda-Fabrik', Fabrique d'aniline et de soude de Bade.

BET : Brunauer, Emmett et Teller

bIm : benzimidazolate

C (mg.L^{-1}) : Concentration dans la solution de l'élément considéré

C₀ (mg.L^{-1}) : Concentration initiale

C_e (mg.L^{-1}) : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre

C_t (mg.L^{-1}) : Concentration résiduelle à l'instant t

D ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$) : Coefficient de diffusion

DRX : Diffraction des rayons X

E (kJ.mol^{-1}) : Energie moyenne d'adsorption de Dubinin-R

E_a (J.mol^{-1}) : Energie d'activation

EDAX : La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie

F = (Q_t/Q_e) : Fraction partielle à l'équilibre

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

K₁ (mn^{-1}) : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre

K₂ (g.min.mg^{-1}) : Constante de vitesse pour une cinétique du pseudo-second ordre

K_d : Constante de Dubinin-Radushkevich

K_f (L.g^{-1}) et **n** : Constantes de Freundlich.

K_L (L.g^{-1}) : Constante de Langmuir

K_p ($\text{mg.g.min}^{-1/2}$) : Constante de diffusion intraparticulaire

m (**g**) : Masse de l'adsorbant

MEB : Microscope Electronique à Balayage

MO : Méthylorange / Orange de méthyle

MOFs : Metal-Organic Frameworks

PCPs : Polymères de Coordination Poreux

pH_{pzc} : point de charge nulle

Q_e (mg.g⁻¹) : Capacité d'adsorption à l'équilibre

Q_{max} (mg.g⁻¹) : Capacité d'adsorption maximale

Q_t (mg.g⁻¹) : Capacité d'adsorption à un temps t

R (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹) : Constante des gaz parfaits

r₀ (cm) : Diamètre des grains de l'adsorbant

R² : Coefficient de détermination

R_e (%) : Taux d'élimination à l'équilibre

R_L : Paramètre d'équilibre

RMSE, SSE et χ^2 : Paramètres de calcul des erreurs statistiques, respectivement : Racine de l'erreur quadratique moyenne, Somme des carrés des résidus et Khi-carré.

R_t (%) : Taux d'élimination à l'instant t

S_{BET} (m².g⁻¹) : Surface spécifique

T (K) : Température absolue

t (mn) : Temps

V (ml) : Volume de l'échantillon

VBC : Vert de bromocrésol

ZIFs : Zeolitic Imidazolate Frameworks

ΔG° (J.mol⁻¹) : Variation d'enthalpie libre standard

ΔH° (J.mol⁻¹) : Variation d'enthalpie standard

ΔS° (J.mol⁻¹.K⁻¹) : Variation d'entropie standard

ϵ : (1+ 1/C_e) : Paramètre de Dubinin-Radushkivich

λ (nm) : Longueur d'onde d'absorption maximale

α (mg.g⁻¹.min⁻¹) : Taux d'adsorption initial

β (g.mg⁻¹) : Constante reliée à la surface et à l'énergie d'activation de la chimisorption

Chapitre I: Synthèse bibliographique sur les matériaux

polymères de coordination poreux de type MOFs et ZIFs

Fig. I.1: Schéma de la classification des pores en fonction de leur accessibilité au milieu ambiant (d'après IUPAC, 1994).....	5
Fig. I.2: Nombre des publications contenant le mot clé « MOFs » dans le titre (ScienceDirect, 04-10-2023).....	6
Fig. I.3: La structure tridimensionnelle cristallisée des MOFs.	7
Fig. I.4: Schéma représentant l'analogie entre la coordination des ZIFs et des zéolithes	8
Fig. I.5: Nombre des publications contenant le mot clé « ZIFs » dans le titre.....	8
Fig. I.6: Représentation des réseaux cristallins des zéolithes de topologies SOD, MER et RHO (gauche), de la structure des ZIF-8, ZIF-10 et ZIF-11 correspondant à chaque réseau cristallin (centre) et de la plus grande cage de chaque ZIF (droite).....	10
Fig. I.7: Quelques exemples de ligand Im.....	10
Fig. I.8: Séquence des liaisons Si–O–Si dans les zéolithes (à gauche) et de Zn-IM-Zn dans les ZIFs (à droite) illustrée pour un cycle à 6 chaînons.....	13
Fig. I.9: Fonctionnalisation isoréticulaire des ZIF : structure cristalline du ZIF-90 transformé en ZIF-91 par réduction avec NaBH ₄ et en ZIF-92 par réaction avec l'éthanolamine.....	14
Fig. I.10: Les propriétés de confinement des réseaux zéolithiques leur permettent de condenser la vapeur d'eau à des taux d'humidité faibles.....	15
Fig. I.11: Schéma d'une synthèse hydrothermale	18
Fig. I.12: Schéma de synthèse à partir de Micro-onde.....	20
Fig. I.13: Schéma de principe d'un procédé de synthèse HAMO	21
Fig. I.14: Schéma de principe du réacteur autoclave	22
Fig. I.15: Représentation schématique du phénomène de cavitation.	23
Fig. I.16: (A) Exemple d'un broyeur à boulets de RETSCH, (B) conteneurs et billes typiques utilisés dans l'équipement, et (C) représentation schématique du processus de broyage à boulets	24

Liste des figures

Fig. I.17: Schéma du procédé sol-gel.....	26
Fig. I.18: Schéma des mécanismes de dépôt électrochimique anodique et cathodique	27
Fig. I.19: Résumé de la séparation des gaz avec des ZIFs purs et des ZIFs modifiés	28
Fig. I.20: Acylation de Friedel-Crafts de l'anisole avec du chlorure de benzoyle en utilisant un catalyseur ZIF-8	29
Fig. I.21: La transestérification de CDM avec CDE pour produire CEM.	29
Fig. I.22: Oxydation aérobie de cyclooctane en utilisant des ZIF-8 dopés au Cu comme catalyseurs.....	29
Fig. I.23: : Réaction de condensation-réduction de Knoevenagel en tandem en un seul pot sur ZIF-8 modifié.....	31
Fig. I.24: La réaction de conversion du CO ₂ en carbonate de chloropropène.....	31
Fig. I.25: Schéma de la réaction du photodégradation du phénol et réduction photocatalytique du CO ₂	31
Fig. I.26: La structure principale de la cage du ZIF-11.....	33
Fig. I.27: Schémas de structure cristalline de ZIF-11. Les flèches des deux côtés indiquent le diamètre des pores et l'ouverture des pores	34

Chapitre II: Aspects théoriques de l'adsorption en solution aqueuse – Revue bibliographique de l'adsorption de colorants et d'ions de métaux lourds

Fig. II.1: Types de pores, (a) Pores cylindriques avec les deux extrémités ouvertes. (b) Tube à corps large ou pore en forme de bouteille d'encre. (c) Pores en forme de fente. (d) Pore étroit à plaques parallèles. (e) Pore de tube conique avec les deux extrémités d'ouverture.....	39
Fig. II.2: Les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et Coll.....	42
Fig. II.3: Représentation graphique du modèle d'isotherme de Freundlich	46
Fig. II.4: Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption	51
Fig. II.5: Mécanismes proposés d'adsorption du rouge Congo et le Vert malachite sur le ZIF-67	61
Fig. II.6: Mécanisme proposé d'adsorption d'arsénite par ZIF-L.....	61
Fig. II.7: (A) Structure chimique, (B) point isobestique du vert de bromocrésol.....	64

Fig. II.8: (A) Structure chimique et leur forme selon le pH, (B) point isobestique de MO.65

Chapitre III: Matériels et méthodes

Fig. III.1: Spectres d'absorption de solutions aqueuses de Cr(VI) de différents pH par mesure directe (sur les 3 premiers graphes à droite) et par colorimétrie DPC (sur le 4ème graphe).....81

Chapitre IV: Résultats et discussions

Caractérisation du ZIF-11

Fig. IV.1.1: Test de relargage de l'adsorbant ZIF-11 dans l'eau distillée.....86

Fig. IV.1.2: Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) de l'adsorbant « ZIF-11 ».87

Fig. IV.1.3: Micrographies MEB des particules ZIF-11 avec différents grossissements88

Fig. IV.1.4: : Micrographies MEB de particules ZIF-11 synthétisé par sonocrystallisation89

Fig. IV.1.5: Spectre EDAX et la distribution élémentaire du ZIF-11 synthétisé.....90

Fig. IV.1.6: Courbes ATG et DSC données par l'analyse thermique de ZIF-11 préparés.91

Fig. IV.1.7: Diagrammes de DRX des échantillons de : ZIF-11 synthétisé propre (a), et des ZIF-11 synthétisé par méthode solvothermale (b) et simulé (c) d'après la référence.....92

Fig. IV.2.8: Variation de pH_f en fonction de pH_i de la solutions NaCl contenant du ZIF-11 – Détermination point de charge nulle pH_{pzc}93

Adsorption de vert de bromocrésol par le ZIF-11

Fig. IV.2.1: Effet du pH sur la capacité d'adsorption Q_e (a) et évolution du taux d'élimination (R%) en fonction du temps (b) pour l'adsorption de VBC sur le ZIF-1195

Fig. IV.2.2: Mécanisme d'interactions possibles entre les molécules de VBC et du ZIF-1195

Fig. IV.2.3: Evolution du taux d'élimination (A) et la capacité d'adsorption (B) du VBC en fonction de la dose de l'adsorbant (ZIF-11).96

Fig. IV.2.4: Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption Q_e (en noir) et sur le pourcentage d'élimination R% (en rouge) de VBC sur le ZIF-11.....97

Fig. IV.2.5: : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du VBC sur le ZIF-1198

Liste des figures

Fig. IV.2.6: Effets du temps de contact sur la capacité d'adsorption du ZIF-11 (A) et le taux d'élimination de VBC pour différentes concentrations initiales de VBC (B).	99
Fig. IV.2.7: Effets de la température sur l'adsorption du VBC sur ZIF-11.....	100
Fig. IV.2.8: Tracés des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du VBC sur ZIF-11	101
Fig. IV.2.9: Tracés des modèles non linéaires et linéarisés PFO, PSO (A) et Elovich (B) adaptés pour l'adsorption du VBC.	104
Fig. IV.2.10: Tracé des données expérimentales de $Q_e(t)$ pour l'adsorption de VBC sur ZIF-11	105
Fig. IV.2.11: Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption de VBC par le ZIF-11.....	105
Fig. IV.2.12: Tracés de l'équation de Boyd, $B_t(t)$ (a) et de Weber (b) pour l'adsorption de VBC sur le ZIF-11	107
Fig. IV.2.13: Diagramme de Boyd à 2 segments obtenu par 'régression linéaire par morceaux' pour l'adsorption de VBC sur le ZIF-11	107
Fig. IV.2.14: Diagrammes de Weber obtenus par 'régression linéaire par morceaux' pour l'adsorption de VBC sur le ZIF-11.	109
Fig. IV.2.15: Evolution du logarithme de la constante thermodynamique en fonction de l'inverse de la température pour le système « VBC – ZIF-11 ».	110
Fig. IV.2.16: Tracé de $\ln(C_e) = f(1/T)$ pour la détermination de la chaleur d'adsorption isostérique de VBC sur le ZIF-11	111
Fig. IV.2.17: Tracé de $\ln k = f(1/T)$ pour la détermination de l'énergie d'activation de l'adsorption de VBC sur le ZIF-11	112
Fig. IV.2.18: Tracé de $\ln(1-\theta)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de VBC sur ZIF-11.....	113

Adsorption d'orange de méthyle sur le ZIF-11

Fig. IV.3.1: Effet du pH sur le pourcentage d'élimination de MO par le ZIF-11.....	114
Fig. IV.3.2: Mécanisme d'interactions possibles entre les molécules de MO et du ZIF-11.	114
Fig. IV.3.3: Effet de la masse de ZIF-11 sur le pourcentage d'adsorption et la capacité d'adsorption du MO en solution aqueuse.....	115
Fig. IV.3.4: Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de MO sur ZIF-11.....	116

Liste des figures

Fig. IV.3.5: Effet de la vitesse d'agitation sur le taux d'adsorption et le pourcentage d'élimination de MO par le ZIF-11	117
Fig. IV.3.6: Effet du temps de contact sur le taux et le pourcentage d'élimination de MO par le ZIF-11.	118
Fig. IV.3.7: : L'effet de la température sur la capacité d'adsorption et le pourcentage d'élimination du MO par le ZIF-11	119
Fig. IV.3.8: Formes non linéaire des isothermes d'adsorption de MO par le ZIF-11	120
Fig. IV.3.9: Formes linéaire des isothermes d'adsorption de MO par le ZIF-11	120
Fig. IV.3.10: Tracés des modèles non linéaires PFO, PSO (A) et Elovich (B) adaptés pour l'adsorption du MO	122
Fig. IV.3.11: Tracés des modèles linéarisés PFO, PSO (A) et Elovich (B) adaptés pour l'adsorption du MO	122
Fig. IV.3.12: Tracé des données expérimentales de $Q_e(t)$ pour l'adsorption de MO sur le ZIF-11	123
Fig. IV.3.13: Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption de MO sur le ZIF-11	124
Fig. IV.3.14: Tracés de l'équation de Boyd, $B_t(t)$ (a) et de Weber (b) pour l'adsorption de MO sur le ZIF-11	126
Fig. IV.3.15: Diagrammes de Boyd à 2 segments (a) et de Weber (b) obtenus par 'régression linéaire par morceaux' pour l'adsorption de MO sur le ZIF-11	126
Fig. IV.3.16: Linéarisation de $\ln(K_d)$ de l'adsorption de MO à différentes températures.	127
Fig. IV.3.17: Isostère d'adsorption pour déterminer la chaleur isostérique d'adsorption de MO sur le ZIF-11	128
Fig. IV.3.18: Graphique de $\ln k$ vs. $1/T$ (Graphe d'Arrhenius)	129
Fig. IV.3.19: Tracés de $\ln(1-\theta)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de MO sur ZIF-11	129

Adsorption du chrome (VI) sur le ZIF-11

Fig. IV.4.1: Effet de la concentration initiale du Cr(VI) sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination du Cr VI par le ZIF-11	130
Fig. IV.4.2: Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du Cr(IV) sur le ZIF-11.	131

Liste des figures

Fig. IV.4.3: Effet du pH sur l'adsorption du Cr(VI) sur le ZIF-11 (a), distribution des espèces du Cr(VI) en fonction du pH (b) et le mécanisme d'interactions possibles entre les ions du Cr(VI) et du ZIF-11 (C).....	132
Fig. IV.4.4: Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cr (VI) sur le ZIF-11	133
Fig. IV.4.5: Effet du dosage de ZIF-11 sur l'adsorption de Cr(IV) sur le ZIF-11	134
Fig. IV.4.6: Effet de la température sur les processus d'adsorption	135
Fig. IV.4.7: Isothermes expérimentale et tracés non linéaires des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption de Cr(VI) sur le ZIF-11	136
Fig. IV.4.8: Tracé d'équations linéarisées des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption de Cr(VI) sur ZIF-11	137
Fig. IV.4.9: Tracés linéarisés des modèles PFO et PSO (a), du modèle IP (b) et du modèle d'Elovich (c) pour l'adsorption de Cr(VI) sur le ZIF-11	139
Fig. IV.4.10: Tracés non linéaires des modèles PFO et PSO et d'Elovich et données expérimentales pour l'adsorption de Cr(VI) sur le ZIF-11	139
Fig. IV.4.11: Tracé des données expérimentales de $Q_e(t)$ pour l'adsorption de Cr(VI) sur le ZIF-11	140
Fig. IV.4.12: Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption de Cr(VI) par le ZIF-11	141
Fig. IV.4.13: Tracés de l'équation de Boyd, $B_t(t)$ (a) et de Weber (b) pour l'adsorption du Cr(VI) sur le ZIF-11	142
Fig. IV.4.14: Tracé linéaire de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de Cr(VI) à différentes températures.....	143

Annexes

Fig. A.1 : Spectre d'absorption (a) et courbe d'étalonnage de l'absorbance (b) pour le VBC.....	173
Fig. A.2 : Spectre d'absorption (a) et courbe d'étalonnage de l'absorbance (b) de la solution d'orange de méthyle.....	174

Chapitre I: Synthèse bibliographique sur les matériaux
polymères de coordination poreux de type MOFs et ZIFs

Tableau I.1: Comparaison entre les zéolithes et les ZIFs8
Tableau I.2: Liste des structures ZIF nommées et numérotées, leurs compositions et leurs propriétés.....11
Tableau I.3: La tailles de pores des différents ZIFs rapportés dans la littérature.....13
Tableau I.4: Surface spécifique et volume de pores de différents ZIFs14
Tableau I.5: Résumé de quelques applications des ZIFs synthétisé par la méthode hydrothermale.20
Tableau I.6: Quelques ZIFs synthétisé par Micro-ondes.21
Tableau I.7: Quelques ZIFs synthétisés par sonocrystallisation24
Tableau I.8: Résumé de quelques applications des ZIFs synthétisés par voie sol-gel.26
Tableau I.9: Exemples d'utilisation des ZIFs comme un agent d'oxydation30
Tableau I.10: Exemples d'utilisation des ZIFs comme un agent de réduction30
Tableau I.11: Performance des ZIFs comme adsorbants32
Tableau I.12: Résumé de méthodes de synthèse de ZIF-11 avec le solvant approprié.....35

Chapitre II: Aspects théoriques de l'adsorption en solution aqueuse – Revue
bibliographique de l'adsorption de colorants et d'ions de métaux lourds

Tableau II.1: Equations d'isothermes d'adsorption les plus utilisées en adsorption en phase liquide44
Tableau II.2: Équations du modèle de Boyd.....53
Tableau II.3: Résumé des quatre scénarios de modifications de l'enthalpie et de l'entropie57
Tableau II.4: Mécanisme d'adsorption des polluants par les ZIFs60

Liste des tableaux

Tableau II.5: Propriétés et applications du VBC	64
Tableau II.6: Propriétés et applications du MO	66
Tableau II.7: Quelques adsorbats utilisés pour l'élimination de VBC et le MO dans le milieu aqueux	67
Tableau II.8: Liste des métaux lourds les plus courants, leurs NMC, sources et conséquences potentielles	69
Tableau II.9: : Des matériaux utilisés dans la décontamination de l'eau par les métaux lourds ..	70
Tableau II.10: Valeurs guides des métaux lourds (Organisation Mondiale de la Santé)	71
Tableau II.11: valeurs limites de rejets d'effluents liquides industriels.....	71
Tableau II.12: Exemples des ZIFs et des ZIFs modifiées utilisés dans la décontamination de l'eau par le <i>Cr(VI)</i>	73

Chapitre III: Matériels et méthodes

Chapitre IV: Résultats et discussions

Caractérisation du ZIF-11

Tableau IV.1: Fractions atomiques et en pourcentage pondéral des éléments chimiques obtenus par EDAX	89
---	----

Adsorption de vert de bromocrésol par le ZIF-11

Tableau IV.2.1: Valeurs des indicateurs statistiques associés aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Radushkevich pour l'adsorption du VBC sur ZIF-11.....	102
Tableau IV.2.2: Valeurs des paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin – Radushkevich pour l'adsorption du VBC sur ZIF-11	102
Tableau IV.2.3: Paramètres cinétiques d'adsorption du VBC obtenus à partir des modèles cinétiques PFO, PSO et Elovich	103
Tableau IV.2.4: Grandeurs statistiques relatives au modèle de Boyd pour le système VBC/ ZIF-11	107

Liste des tableaux

Tableau IV.2.5: Grandeurs statistiques relatives au modèle de Weber pour le système VBC/ ZIF-11.....	109
Tableau IV.2.6: Valeurs des caractéristiques thermodynamiques de l'adsorption de VBC sur le ZIF-11	110

Adsorption d'orange de méthyle sur le ZIF-11

Tableau IV.3.1: Valeurs des paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin – Radushkevich pour l'adsorption de MO sur ZIF-11.	121
Tableau IV.3.2: Valeurs des indicateurs statistiques associés aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Radushkevich pour l'adsorption du MO sur ZIF-11	121
Tableau IV.3.3: Paramètres cinétiques obtenus à partir de divers modèles cinétiques d'adsorption de MO	122
Tableau IV.3.4: Grandeurs statistiques relatives au modèle de Boyd pour le système MO / ZIF-11.....	125
Tableau IV.3.5: Grandeurs statistiques relatives au modèle de Weber pour le système MO / ZIF-11.....	125
Tableau IV.3.6: Etude thermodynamique de l'adsorption de MO sur la surface de ZIF-11	127

Adsorption du chrome (VI) sur le ZIF-11

Tableau IV.4.1: Espèces du $Cr(VI)$ formées en fonction du pH de solution	133
Tableau IV.4.2: Valeurs des indicateurs statistiques associés aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Radushkevich pour l'adsorption de $Cr(VI)$ sur le ZIF-11	136
Tableau IV.4.3: Paramètres des isothermes d'adsorption pour l'absorption de $Cr(VI)$ sur le ZIF-11	136
Tableau IV.4.4: Valeurs R_L basées sur l'équation de Langmuir pour le $Cr(VI)$ adsorbé sur le ZIF-11	137
Tableau IV.4.5: : Paramètres cinétiques obtenus à partir de divers modèles cinétiques pour la sorption de $Cr(VI)$	140
Tableau IV.4.6: Paramètres obtenus à partir du modèle de Weber pour l'adsorption de $Cr(VI)$ sur le ZIF-11	142

Liste des tableaux

Tableau IV.4.7: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr(VI) sur le ZIF-11.....143

Comparaison des performances du ZIF-11 avec d'autres adsorbants

Tableau IV.5: Comparaison de la capacité d'adsorption du VBC sur le ZIF-11 avec autres adsorbants.144

Table des matières

Remerciements

Dédicace

Résumés

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Table des matières

Introduction générale.1

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur les matériaux polymères de coordination poreux de type MOFs et ZIF.....4

I.1 Classification des matériaux poreux.....4

I.2 Metal-Organic Frameworks (MOFs).....5

I.2.1 Historique5

I.2.2 Structure des MOFs et des ZIFs6

I.3 Zeolitic Imidazolate Frameworks7

I.3.1 Propriétés des ZIFs9

I.3.1.1 Propriétés physiques.....9

I.3.1.1.1 Topologie9

I.3.1.1.2 Composition.....11

I.3.1.1.3 Morphologie.....12

I.3.1.1.4 Taille des pores12

I.3.1.1.5 Taille des particules13

I.3.1.1.6 La surface spécifique13

I.3.1.2 Propriétés chimiques14

I.3.1.3 Propriétés mécaniques.....16

I.3.2 Stabilité.....17

I.3.2.1 Stabilité chimique.....17

I.3.2.2 Stabilité physique/mécanique.....17

I.3.2.3 Stabilité thermique	18
I.3.3 Méthodes de synthèse.....	18
I.3.3.1 Synthèse hydrothermale	19
I.3.3.1 Synthèse à micro-ondes	20
I.3.3.2 Synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes (HAMO)	21
I.3.3.3 Synthèse solvothermale	22
I.3.3.4 Synthèse sonochimique	23
I.3.3.5 Synthèse mécano-chimique	24
I.3.3.6 Synthèse par voie Sol-gel	25
I.3.3.7 Synthèse électrochimique	26
I.3.4 Applications.....	27
I.3.4.1 La Séparation/ Stockage des gaz	27
I.3.4.2 La Catalyse	28
I.3.4.3 L'adsorption	31
I.3.4.4 L'administration de médicaments	32
I.3.4.5 Appareils de détection et électroniques	32
I.3.5 Le ZIF-11	33
I.3.5.1 Composition et structure.....	33
I.3.5.2 Propriétés.....	34
I.3.5.3 Synthèse du ZIF-11	34
I.4 Conclusion.....	35

Chapitre II : Aspects théoriques de l'adsorption en solution aqueuse – Revue bibliographique de l'adsorption de colorants et d'ions de métaux lourds.....37

II.1 Aspects théoriques de l'adsorption	37
II.1.1 Facteurs influençant l'adsorption	38
II.1.1.1 Facteurs liés à l'adsorbant.....	38
II.1.1.1.1 Forme des pores	38
II.1.1.1.2 Surface spécifique.....	39
II.1.1.1.3 Volume poreux et porosité.....	39
II.1.1.1.4 Distribution poreuse.....	39
II.1.1.1.5 Polarité de la surface de l'adsorbant	40
II.1.1.2 Facteurs liés à l'adsorbat.....	40
II.1.1.2.1 Nature de l'adsorbat	40

II.1.1.2.2 Solubilité de l'adsorbat.....	40
II.1.1.3 Facteurs liés au processus d'adsorption.....	40
II.1.1.3.1 Température	40
II.1.1.3.2 Quantité d'adsorbant	41
II.1.1.3.3 Temps de contact	41
II.1.1.3.4 pH du milieu	41
II.1.2 Classification des isothermes d'adsorption.....	41
II.1.2.1 Isotherme de type C (“Constant partition”).....	42
II.1.2.2 Isotherme de type L (“Langmuir”)	42
II.1.2.3 Isotherme de type H (“High affinity”).....	43
II.1.2.4 Isotherme de type S (“Sigmoide”).....	43
II.1.3 Modélisation de l'adsorption	43
II.1.3.1 Isotherme d'adsorption en phase liquide	43
II.1.3.1.1 Isotherme de type I : modèle de Langmuir.....	44
II.1.3.1.2 Isotherme de type II : modèle de Freundlich	45
II.1.3.1.3 Isotherme de Temkin	46
II.1.3.1.4 Isotherme de Dubinin-Radushkevich.....	46
II.1.3.1.5 Isotherme d'Henry.....	47
II.1.3.2 Cinétique d'adsorption en phase liquide.....	47
II.1.3.2.1 Modèle cinétique de pseudo premier ordre.....	48
II.1.3.2.2 Modèle cinétique de pseudo deuxième ordre	49
II.1.3.2.3 Modèle cinétique d'Elovich.....	49
II.1.3.3 Modèles de diffusion	50
II.1.3.3.1 Modèle de diffusion externe	51
II.1.3.3.2 Modèle de Boyd.....	52
II.1.3.3.3 Modèle de Weber.....	53
II.1.3.4 Thermodynamique de l'adsorption	55
II.1.3.4.1 Paramètres thermodynamiques	55
II.1.3.4.2 Chaleur d'adsorption isostérique (ΔH_x).....	57
II.1.3.4.3 Énergie d'activation (E_a).....	58
II.1.3.4.4 Probabilité d'adhésion à la surface (s^*).....	59
II.1.3.4.5 Paramètres d'activation.....	59
II.1.4 Mécanisme d'adsorption	60

II.1.5 Désorption et réutilisation.....	62
II.2 Adsorption des colorants industriels.....	62
II.2.1 Généralités sur les colorants	62
II.2.1.1 Le vert de bromocrésol (VBC)	63
II.2.1.2 L'orange de méthyle (MO).....	65
II.2.2 Elimination du VBC et du MO par adsorption.....	66
II.3 Adsorption d'ions de métaux lourds.....	67
II.3.1 Sources et toxicités des métaux lourds	68
II.3.2 Méthodes d'Élimination et de Remédiation des métaux lourds.....	69
II.3.3 Normes de rejet des métaux lourds.....	71
II.3.4 Synthèse bibliographique sur le chrome hexavalent.....	72
II.3.4.1 Le chrome dans les milieux aqueux.....	72
II.3.4.2 Élimination et de Remédiation de <i>CrVI</i> par les ZIFs.....	72
II.4 Conclusion	74
Chapitre III: Matériels et méthodes.....	75
III.1 Synthèse du ZIF-11	75
III.1.1 Test de relargage	76
III.1 Méthodes d'analyse et de caractérisation du ZIF-11.....	76
III.1.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	76
III.1.2 Microscopie électronique à balayage	76
III.1.3 Analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage	77
III.1.4 Diffraction des rayons X	77
III.1.5 Technique de Brunauer, Emmett et Teller (BET).....	77
III.2 Méthodologie d'expérimentation pour l'étude de l'adsorption de colorants et d'ions de chrome (VI) en système batch	79
III.2.1 Procédure expérimentale de l'adsorption de colorants.....	79
III.2.2 Procédure expérimentale de l'adsorption d'ions de chrome (VI)	80
III.2.3 Détermination du point de charge nulle du ZIF-11 synthétisé.....	81
III.3 Techniques de régression linéaire et non linéaire pour le traitement des résultats expérimentaux.....	82
III.3.1 Somme des erreurs quadratiques ou somme des carrés des résidus.....	83
III.3.2 Racine de l'erreur quadratique moyenne	84

III.3.3 'Fonction fractionnaire d'erreur' : HYBRID	84
III.3.4 Statistique du chi-deux (χ^2)	84
III.3.5 Le coefficient de détermination.....	84

Chapitre IV : Résultats et discussions 85

IV.1 Caractérisation du ZIF-11	85
IV.1.1 Test de relargage.....	85
IV.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier du ZIF-11	86
IV.1.3 Analyse morphologique par Microscopie électronique à balayage du ZIF-11	87
IV.1.4 Analyse élémentaire du ZIF-11	89
IV.1.5 Analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage du ZIF-11	90
IV.1.6 Analyse par Diffraction des rayons X du ZIF-11	91
IV.1.7 Point de charge nulle du ZIF-11	92
IV.2 Etude de l'adsorption de colorants et d'ions de chrome (VI) par le ZIF-11	93
IV.2.1 Adsorption de vert de bromocrésol par le ZIF-11	94
IV.2.1.1 Effet du pH sur la capacité d'adsorption et taux d'élimination de VBC	94
IV.2.1.2 Effet de la masse de ZIF-11 sur la capacité d'adsorption et taux d'élimination de VBC.....	95
IV.2.1.3 Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination de VBC.	96
IV.2.1.4 Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption de VBC	97
IV.2.1.5 Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du ZIF-11	98
IV.2.1.6 Effet de la température sur la capacité d'adsorption de VBC.....	99
IV.2.1.7 Isothermes d'adsorption de VBC sur le ZIF-11	100
IV.2.1.8 Cinétique d'adsorption de VBC sur le ZIF-11	102
IV.2.1.9 Application aux modèles de diffusion	104
IV.2.1.9.1 Application au modèle de diffusion externe	105
IV.2.1.9.2 Application au modèle de Boyd et de Weber	106
IV.2.1.10 Etude thermodynamique de l'adsorption de VBC sur le ZIF-11	110
IV.2.1.10.1 Détermination des paramètres thermodynamiques.....	110
IV.2.1.10.2 Chaleur isostérique d'adsorption de VBC sur le ZIF-11.....	111
IV.2.1.10.3 Énergie d'activation (E_a)	112
IV.2.1.10.4 Le coefficient de collage (S^*)	112
IV.2.2 Adsorption d'orange de méthyle (MO) sur le ZIF-11	113
IV.2.2.1 Effet du pH sur la capacité d'adsorption et taux d'élimination de MO	113
IV.2.2.2 Effet de la masse de ZIF-11 sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination de MO.	115

IV.2.2.3	Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination de MO	115
IV.2.2.4	Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination de MO	116
IV.2.2.5	Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination de MO	117
IV.2.2.6	Effet de la température sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination de MO	118
IV.2.2.7	Isothermes d'adsorption de MO sur le ZIF-11	119
IV.2.2.8	Cinétique d'adsorption de MO sur le ZIF-11	121
IV.2.2.9	Application aux modèles de diffusion	123
IV.2.2.9.1	Application au modèle de diffusion externe	123
IV.2.2.9.2	Application au modèle de Boyd et de Weber	124
IV.2.2.10	Etude thermodynamique de l'adsorption de MO sur le ZIF-11	126
IV.2.2.10.1	Détermination des paramètres thermodynamiques	126
IV.2.2.10.2	Chaleur isostérique d'adsorption de MO sur le ZIF-11	128
IV.2.2.10.3	Énergie d'activation (E_a)	128
IV.2.2.10.4	Coefficient de collage (S^*)	128
IV.2.3	Adsorption du chrome (VI) sur le ZIF-11	130
IV.2.3.1	Effet de la concentration initiale de $Cr(VI)$	130
IV.2.3.2	Effet de la vitesse d'agitation	131
IV.2.3.3	Effet du pH de la solution	131
IV.2.3.4	Effet du temps de contact	133
IV.2.3.5	Effet du dosage de l'adsorbant	134
IV.2.3.6	Effet de la température sur l'adsorption de $Cr(VI)$	134
IV.2.3.7	Évaluation des données d'adsorption par ajustement aux modèles d'isothermes	135
IV.2.3.8	Évaluation des données d'adsorption à travers des modèles de cinétique d'adsorption	137
IV.2.3.9	Application aux modèles de diffusion	140
IV.2.3.9.1	Application au modèle de diffusion externe	141
IV.2.3.9.2	Application aux modèles de Boyd et de Weber	142
IV.2.3.10	Etude thermodynamique de l'adsorption de $Cr(VI)$ sur le ZIF-11	143
IV.3	Comparaison des performances du ZIF-11 avec d'autres adsorbant	144
Conclusion générale		145
Références bibliographiques		149
Annexes		174

Introduction générale

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, les composés organométalliques ont suscité un engouement académique et industriel croissant au vu de leur utilisation dans divers domaines dont la catalyse, les techniques membranaires, l'adsorption et l'énergie. Les 'Metal-Organic Frameworks' – MOFs – ou 'Polymère de Coordination Poreux' – PCPs – sont une classe de matériaux poreux avec une surface spécifique élevée, de structure le plus souvent cristalline rassemblent des propriétés de rigidité, de stabilité thermique, de stabilité chimique et de stabilité structurale qui en font des matériaux de choix pour plusieurs applications (stockage et séparation des gaz, séparation et purification des liquides, stockage électrochimique de l'énergie, catalyse...). Les Zeolitic Imidazolate Frameworks – ZIFs –, une sous-classe de MOFs ont suscité une attention considérable dans des domaines tels que l'adsorption, la catalyse, la séparation membranaire, et les applications électrochimiques en raison de leur stabilité thermique et chimique exceptionnellement élevée, leur grande diversité chimique et structurale avec une grande flexibilité.

Plusieurs ZIFs ont été choisis pour la séparation sélective des gaz par diffusion en raison de la taille réduite de leurs pores, alors même que l'obtention d'un véritable comportement de tamisage moléculaire présenté par les zéolithes se soit avérée difficile. En outre, La nature flexible des ligands dans les ZIFs permet l'adsorption de substances dont la taille des molécules est beaucoup plus grande que leur diamètres cristallographiques (ouvertures des pores). Ces matériaux ont montré leur efficacité dans l'adsorption de divers polluants de l'eau, dont la taille des molécules et la structure chimique sont différentes, et tels que les métaux lourds dont le chrome VI et le plomb, les solvants organiques dont le trichloréthylène et les colorants de l'industrie textile.

Les différents polluants de l'eau que sont les colorants industriels, les ions de métaux lourds, les substances organiques persistantes, les produits pharmaceutiques, les perturbateurs endocriniens et les produits chimiques d'origine agricole ont des effets dangereux sur l'environnement et la santé humaine et portent atteinte à l'équilibre écologique. Des efforts considérables sont déployés pour développer des méthodes et des matériaux efficaces pour éliminer ces polluants présents dans les eaux usées. Ces méthodes comprennent l'électrocoagulation, la dégradation photocatalytique, l'oxydation électrochimique, la séparation

membranaire, le traitement biologique et l'adsorption. Parmi les techniques mentionnées, l'adsorption est de loin la méthode la plus courante pour la dépollution des eaux usées en raison de sa facilité d'utilisation et de sa conception simple. Cependant quelques inconvénients des techniques d'adsorption existantes réduisent leur efficacité ; il s'agit de la diminution de la capacité d'adsorption après plusieurs usages, la décomposition des espèces actives sur les sites des adsorbants, l'utilisation de produits chimiques toxiques et leur lixiviation dans les milieux aqueux, et la régénération courte de l'adsorbant. L'utilisation de matériaux efficaces avec des techniques maîtrisables en termes de paramètres de fonctionnement tels que le pH de la solution, le dosage de l'adsorbant permettent d'atteindre une meilleure efficacité d'adsorption.

Les colorants organiques sont des micropolluants chimiquement stables et non complètement biodégradables et que l'on trouve couramment dans les eaux usées industrielles en raison de leur large utilisation comme colorants pour les textiles, les papiers, les aliments et comme produits pour la photographie. Ils sont utilisés en quantité importante, et une part est rejetée dans l'environnement car ne pouvant être éliminée par les technologies conventionnelles de traitement des eaux usées. Les colorants provenant des effluents industriels sont problématiques non seulement parce que leur présence dans les eaux usées introduit des niveaux élevés de demande chimique et biologique en oxygène et de solides en suspension, mais aussi en raison de leur couleur, qui est une indication visuelle immédiate de la pollution de l'eau. Les colorants sont également difficiles à biodégrader et à photodégrader parce qu'ils ont généralement des origines synthétiques et des composés aromatiques complexes qui les rendent très stables à la lumière et à l'oxydation. En outre, la présence de colorants dans l'eau, même en très faibles concentrations, réduit la pénétration de la lumière à travers la surface de l'eau, ce qui peut affecter l'activité photosynthétique de la vie aquatique, et peut également être toxique pour certains organismes aquatiques en raison de la présence d'aromatiques et de métaux dans les colorants. Par conséquent, les eaux usées chargées de colorants doivent être traitées afin de protéger la santé humaine et l'environnement.

Outre les colorants industriels, parmi les micropolluants potentiellement préoccupants sur le plan toxicologique les ions de métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le mercure et le chrome même à des concentrations faibles sont biopersistants, perturbent les écosystèmes, détériorent les sols, les eaux de surface, les forêts et les cultures et s'accumulent dans la chaîne alimentaire. De nombreux facteurs sont responsables de l'accumulation d'ions de métaux lourds

dans les eaux usées en raison de diverses opérations industrielles telles que l'électrolyse, la galvanoplastie et la fusion des métaux. En outre, l'élimination des métaux lourds est également une préoccupation sanitaire majeure, car ils sont tératogènes, cancérigènes et causent des problèmes de santé préjudiciables. Les techniques conventionnelles mises en place pour leur traitement sont basées sur la précipitation chimique, l'adsorption, l'échange d'ions, la coagulation/floculation et les processus électrochimiques. Plusieurs adsorbants ont fait l'objet de recherche pour l'élimination des ions de métaux lourds dont les charbons actifs sont les plus célèbres. Ces dernières années, les investigations relatives à l'adsorption d'ions de métaux lourds ont porté sur les MOFs vue leur porosité élevée et la possibilité de leur modification. Cependant les applications industrielles tardent à voir le jour pour ces matériaux. Il est nécessaire d'approfondir et élargir les champs d'application pour ces matériaux.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est la synthèse en milieu alcool avec agitation continue d'un matériau de la classe des MOFs, le ZIF-11 en vue de son utilisation pour l'adsorption de deux types de colorants, le vert de bromocrésol (BCG) et le méthyle orange (MO) et d'un type d'ions de métaux lourds, le chrome VI (Cr^{6+}). Les particules obtenues ont notamment été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), analyse diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), thermogravimétrie couplée à la calorimétrie différentielle à balayage (ATG/DSC) et par BET pour la détermination de leur surface spécifique.

Ce manuscrit comprend une introduction, quatre chapitres et une conclusion. En introduction la problématique et l'objectif de ce travail sont présentés. Le premier chapitre est consacré à l'état de l'art relatif aux ZIFs, leurs méthodes de synthèse, leurs propriétés et leur utilisation, notamment en adsorption. Dans le deuxième chapitre les aspects théoriques de l'adsorption en système batch sont présentés. Dans le troisième sont reportés les méthodes de synthèse et de caractérisation des particules de ZIF-11, la méthodologie d'expérimentation de l'adsorption en système batch ainsi que la méthode d'analyse de régression linéaire et non linéaire pour le traitement des résultats expérimentaux. Le quatrième chapitre d'adsorption sur le ZIF-11. Dans le quatrième chapitre, les résultats d'adsorption de vert de bromocrésol, de méthylorange et des ions de chrome hexavalent sur les particules de ZIF-11 sont traités et discutés. La conclusion reprend l'essentiel des résultats auxquels a abouti cette étude.

Chapitre I

**Synthèse bibliographique sur
les matériaux polymères de
coordination poreux de type
MOFs et ZIFs**

Chapitre I: Synthèse bibliographique sur les matériaux polymères de coordination poreux de type MOFs et ZIFs

Dans cette partie bibliographique, nous proposons un état de l'art des matériaux polymères poreux tels que les Métal Organic Frameworks (MOFs) et les Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs). Nous explorerons les méthodes de leur synthèse, leurs structures métallo-organiques, leurs caractéristiques et leurs applications.

I.1 Classification des matériaux poreux

Les matériaux poreux, en raison de leur grande surface et de leur réactivité, sont largement utilisés dans une variété d'applications comme catalyseurs, capteurs, adsorbants ainsi que pour le développement de matériaux structuraux ultralégers, d'isolants acoustiques et électriques, le transport de gaz ou d'espèces chargées, et plus généralement, pour la chimie en milieu confiné ou la conception de nanomatériaux originaux. Les matériaux poreux sont élaborés sous forme de films, de membranes, de particules submicroniques ou de poudres avec une texture poreuse variée en termes de forme de pores, de taille de leur ouverture, leur surface et volume.

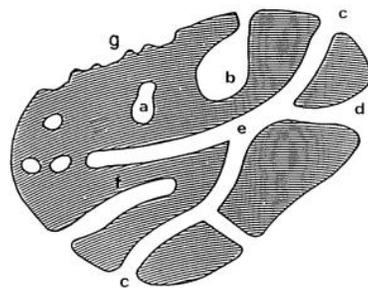
La majorité des matériaux poreux sont de nature polymérique avec une architecture étendue d'atomes interconnectés qui forment la structure de base du matériau avec des espaces vides : " les pores ".

Les matériaux poreux sont généralement classés en fonction de la taille de leurs pores, de leur morphologie et de leur composition. Selon la classification de l'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), on distingue trois classes de matériaux poreux, à savoir les macroporeux, les mésoporeux et les microporeux, chaque catégorie correspondant à un type de taille de pore spécifique [Butt, 2023].

- Les macropores ont un diamètre supérieur à 50 nm. Les macropores sont si larges que les gaz s'adsorbent pratiquement à la surface.
- Les mésopores ont un diamètre compris entre 2 et 50 nm. La condensation capillaire domine souvent le remplissage des mésopores.

- Les micropores ont un diamètre inférieur à 2 nm. Dans les micropores, la structure du fluide adsorbé est significativement différente de sa structure macroscopique. Les liquides confinés constituent un domaine de recherche très actif en raison de leurs propriétés uniques. Les zéolithes et les MOFs utilisés pour la catalyse, sont un exemple important de matériaux microporeux.

Cette classification n'est certainement pas parfaite car le remplissage des pores est également déterminé par leur forme (cylindres, fentes, cônes, irréguliers), en plus, les pores peuvent être séparés ou interconnectés (**Fig.I.1**). Il est évident que la taille des pores a une signification précise lorsque la forme géométrique est bien définie. Néanmoins, dans la plupart des cas, la taille déterminante est celle de la plus petite dimension séparant les parois des pores [**Rouquerol, 1994**]. Les micropores et mésopores sont particulièrement importants dans le contexte de l'adsorption.



- (a) Pores fermés
- (b) Pores ouverts à une seule extrémité
- (c) Pores ouverts
- (d) Pores ouverts
- (e) Pores ouverts à deux extrémités (traversants)
- (f) Pores ouverts à une seule extrémité
- (g) Pores ouverts

Fig. I.1 : Schéma de la classification des pores en fonction de leur accessibilité au milieu ambiant (d'après IUPAC, 1994).

I.2 Metal-Organic Frameworks (MOFs)

I.2.1 Historique

Les 'Metal-Organic Frameworks' – MOFs – ou 'Polymères de Coordination Poreux' – PCPs – désignent une classe de matériaux poreux formés d'un réseau périodique entre des métaux ou clusters métalliques et des ligands organiques, reliés par des liaisons de coordinations fortes. De par leur nature organique et inorganique, ces matériaux poreux sont dits hydrides et possèdent une structure cristalline et poreuse. Le terme 'MOFs' a été avancé par O. Yaghi plus tard en 1995 [**Yaghi, 1995**] et en 2013 l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) l'a recommandé pour définir et désigner ces matériaux [**Batten, 2013**]. En effet, dès les années 1980, les polymères de coordination à structures ouvertes ont connu un intérêt notamment en catalyse et en tant que tamis moléculaires. A partir de 1999, l^{es} MOFs ont suscité une attention particulière et considérable au vu de leur grande diversité chimique et structurale, et de leurs nombreuses

applications potentielles notamment les membranes, la catalyse, la capture et le stockage des gaz, l'adsorption, stockage d'énergie, dispositifs optiques et biomédecine [Rowell, 2004 ; Song, 2016 ; Milburn, 2000 ; Nouar, 2021 ; Mohamed, 2022]. Grâce à la recherche active dans le domaine des matériaux polymères de coordination, plus de 20000 structures ont été décrites à ce jour [TimofeevaM, 2023]. Le nombre de publications contenant le mot MOFs dans le titre était de 197 en 2000 et est passé à 70750 en 2023 (Fig.I.2) [Sciencedirect, 2023].

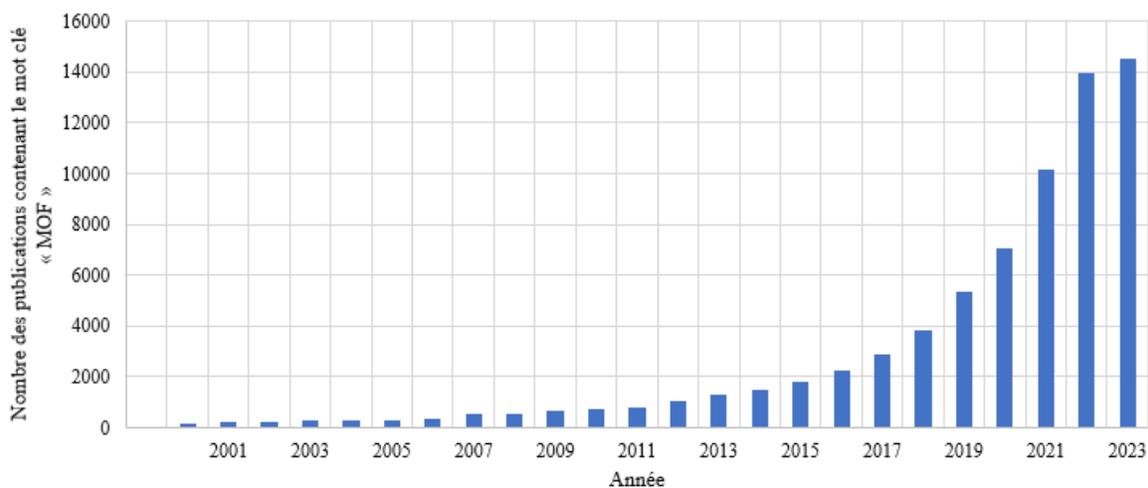


Fig.I.2 : Nombre des publications contenant le mot clé « MOFs » dans le titre (ScienceDirect, 04-10-2023).

I.2.2 Structure des MOFs et des ZIFs

Les MOFs sont des solides construits à partir d'entités inorganiques (ions, oxo-clusters, chaînes, plans métalliques) et organiques (ligands organiques 'polytopiques' présentant au moins deux fonctions complexantes) qui interagissent entre eux à travers de liaisons iono-covalentes pour former des réseaux tridimensionnels potentiellement poreux (Fig.I.3) [Gwardiak, 2018 ; Mohamed, 2022]. L'architecture de ces matériaux dépend d'une part de la nature de l'ion métallique et de celle du ligand organique, et d'autre part des conditions de synthèse. Parmi les nombreux MOFs connus dans la littérature, la majorité est construite à partir de cations métalliques divalents (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ...) et de ligands organiques de type polycarboxylates.

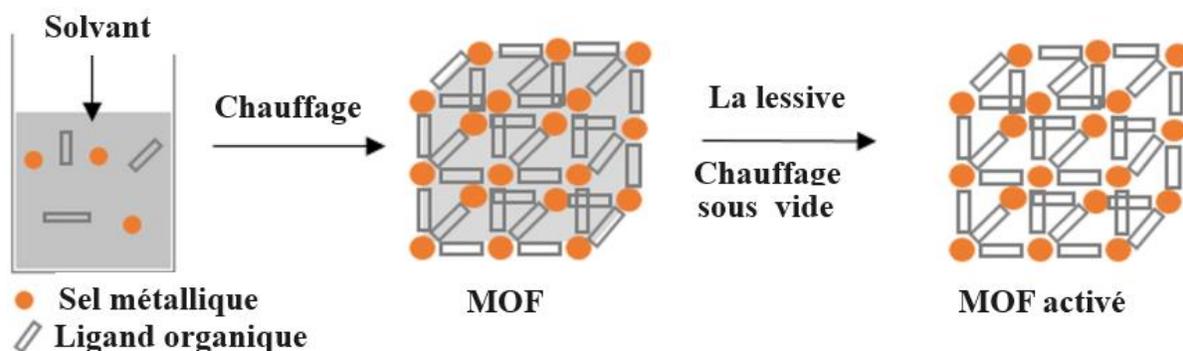


Fig.I.3: La structure tridimensionnelle cristallisée des MOFs. [Gwardiak, 2018 ; Mohamed, 2022].

I.3 Zeolitic Imidazolate Frameworks

Les Zeolitic Imidazolate Frameworks – ZIFs – est une sous-classe de MOFs, composée principalement d’ions de métaux de transition (M^{2+}), typiquement le zinc et le cobalt de coordinence tétraédrique liés entre eux par des ligands imidazolates (Im^-). L’angle M-Im-M étant similaire à l’angle Si-O-Si de 145° dans les zéolithes, les ZIFs ont des topologies semblables à celles des zéolithes (Fig.I.4) [Park, 2006 ; Bennett, 2010]. En outre, les ZIFs présentent des avantages par rapport aux zéolithes : les structures hybrides ont une plus grande flexibilité dans la modification de leur surface. Le tableau I.1 montre les principales caractéristiques des zéolithes et des ZIFs [Chen, 2014]. Les ZIFs possèdent des liaisons fortes entre les ions métalliques et l’imidazolate et sont caractérisés par leur cristallinité, leur microporosité, leur surface élevée, leur rigidité, leur bonne stabilité thermique, leur stabilité chimique, leur stabilité structurale, leur structure poreuse ajustable et leur résistance à l’eau [Ighalo, 2022]. La fonctionnalisation des ligands imidazolates permet également la modulation de leurs propriétés physico-chimiques et de leur porosité. Au début des années 2000, l’approche solvothermale a permis de synthétiser 12 ZIFs dont les ZIF-8 et ZIF-11 avec des propriétés recherchées de stabilité thermique et chimique [Park, 2006]. Ensuite, 25 ZIFs ont été synthétisés sur la base de micro-réactions entre les ions métalliques de zinc/cobalt et les liants imidazolates et depuis, la recherche sur les ZIFs s’est accrue amplement pour développer leur synthèse et leurs diverses applications : on dénombre aujourd’hui plus de 100 ZIFs de structures et de topologies très variées [Banerjee, 2008 ; Xiao, 2019]. Les applications industrielles des ZIFs sont très prometteuses en raison de leurs remarquables propriétés notamment pour la capture du CO_2 et la séparation de fluides. La figure I.5 montre un diagramme d’évolution de la recherche concernant les ZIFs, jusque l’année 2023 [ScienceDirect, 2023].

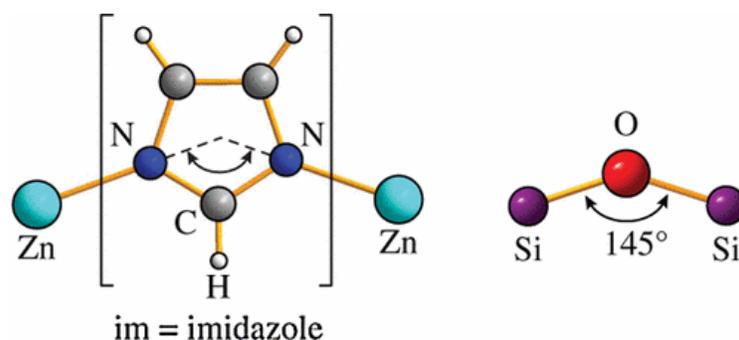


Fig. I.4: Schéma représentant l'analogie entre la coordination des ZIFs et des zéolithes [Bennett, 2010].

Tableau I.1 : Comparaison entre les zéolithes et les ZIFs [Chen, 2014]

Contenu de comparaison	Zéolithes	Zeolitic Imidazolate Framework
Type de Framework	Inorganique	Inorganique-organique
Composition	Si; Al; O	Zn; Co; C; N; H et autres
Unités de Construction 2 nd	[SiO ₄] et [AlO ₄]	M(Im) ₂
Topologie	Environ 200	Trouvé plus de 100 ; le nombre peut augmenter exponentiellement
Stabilité	En fonction du rapport Si/Al, la stabilité thermique et chimique est généralement élevée	Stabilité thermique jusqu'à 500 C et haute stabilité chimique dans les milieux organiques et aqueux
Compatibilité	Mauvaise interaction avec les polymères	Meilleure compatibilité avec les polymères organiques
Fonctionnalité	Rapport Si/Al réglable ; généralement difficile à fonctionnaliser	Fonctionnalités chimiques riches avec des ligands organiques
Développement	Plus de 50 ans	Environ 10 ans
Application	Perspectives Faible coût ; à grande échelle pour les applications industrielles	Chère ; potentiel pour les applications industrielles

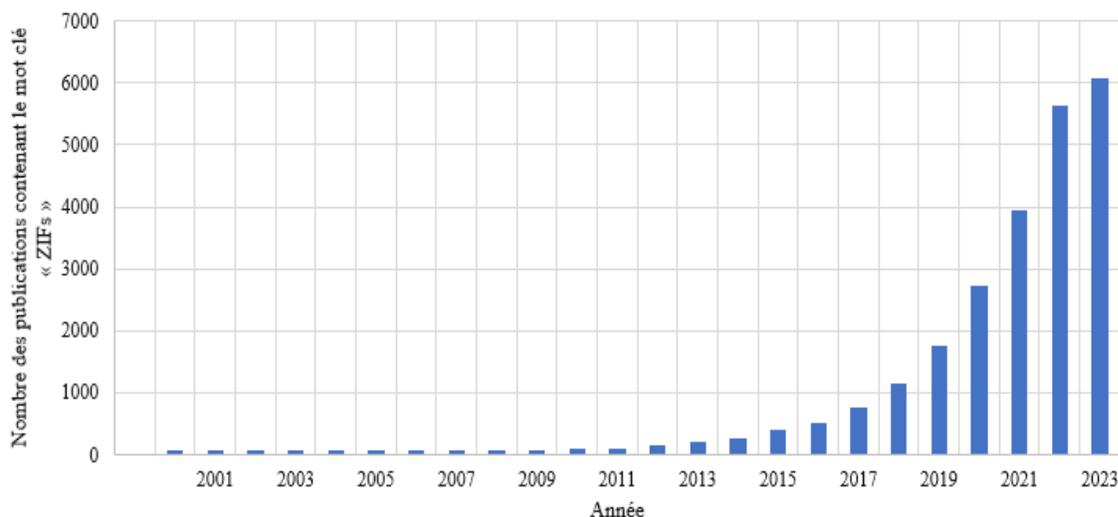


Fig.I.5 : Nombre des publications contenant le mot clé « ZIFs » dans le titre (Science Direct, 10-04-2023).

I.3.1 Propriétés des ZIFs

Les caractéristiques de la topologie zéolithique des ZIFs conduisent aux avantages potentiels d'une grande flexibilité et de caractéristiques multifonctionnelles. En particulier, les ZIF-71 et ZIF-11 ont des structures tridimensionnelles avec une topologie rhombique (RHO) avec respectivement des cavités (18,7 Å et 14,6 Å) et ouvertures (~7,6 Å et 3,0 Å) [Timofeeva, 2022]. Les propriétés de stabilité thermique et chimique, notamment la résistance à l'eau et aux solvants organiques en font des matériaux de choix pour plusieurs applications [Park, 2006].

I.3.1.1 Propriétés physiques

I.3.1.1.1 Topologie

Les ZIFs peuvent avoir des structures analogues aux zéolithes standards avec différentes topologies. La codification de ces topologies est proposée par la commission de structure de l'IZA (International Zeolite Association). À chaque topologie correspond un code composé de trois lettres qui fait référence à une zéolithe existante, naturelle ou synthétique, tel que : LTA (Linde Type A), FAU (Faujasite), MOR (Mordénite), CHA (Chabazite), OFF (Offrétite). Cette notation courte doit cependant être complétée par la représentation graphique du système nanoporeux, celle-ci montrant la présence de cages ou/et de canaux et leur taille, cette information étant essentielle pour les applications en séparation par tamisage moléculaire et en catalyse. La figure I.6 présente quelques topologies courantes rencontrées chez les ZIFs (ZIF-8, ZIF-10 et ZIF-11) avec différents ligands imidazolates [Park, 2006]. La structure adoptée par une ZIF donnée dépend principalement du type d'imidazolate et du solvant utilisés, d'où une plus grande diversité structurelle dans les ZIFs. La figure I.7 montre quelques exemples de ligands imidazolates [Kouser, 2022].

La ZIF-8 présente de larges cages sphériques de diamètre 11,6 Å, appelée cage sodalite, séparées par des fenêtres hexagonales (6 ions Zn^{2+}) de plus petite ouverture ($\approx 3,4$ Å). La ZIF-8 est la ZIF la plus étudiée dans la littérature car elle présente de bonnes performances pour la séparation de mélanges gazeux d'intérêt industriel tel que CO_2/CH_4 et une stabilité thermique, chimique et mécanique importante. De plus, elle est actuellement disponible commercialement et peut facilement être assemblée sous forme de membranes ou de couches minces. La topologie 'Right Half Open' en abrégé **RHO** est une topologie de dimension zéro, à intervalle semi-ouvert droit (un espace de dimension zéro est un espace qui a une base d'ensembles ouverts et fermés) [Albert, 2008].

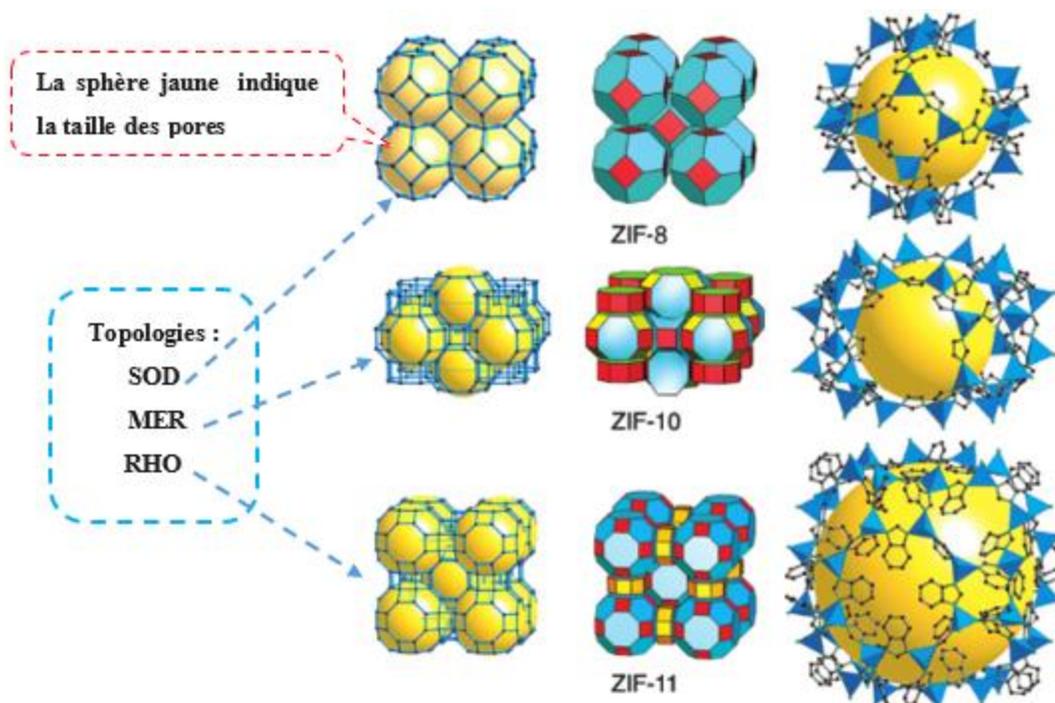


Fig. 1.6 : Représentation des réseaux cristallins des ZIF-8, ZIF-10 et ZIF-11 correspondant à chaque réseau cristallin (centre) et de la plus grande cage de chaque ZIF (droite) où les tétraèdres ZnN_4 sont représentés en bleu. Et de leurs topologies SOD, MER et RHO (gauche), Image adaptée de la référence (**Park, 2006**).

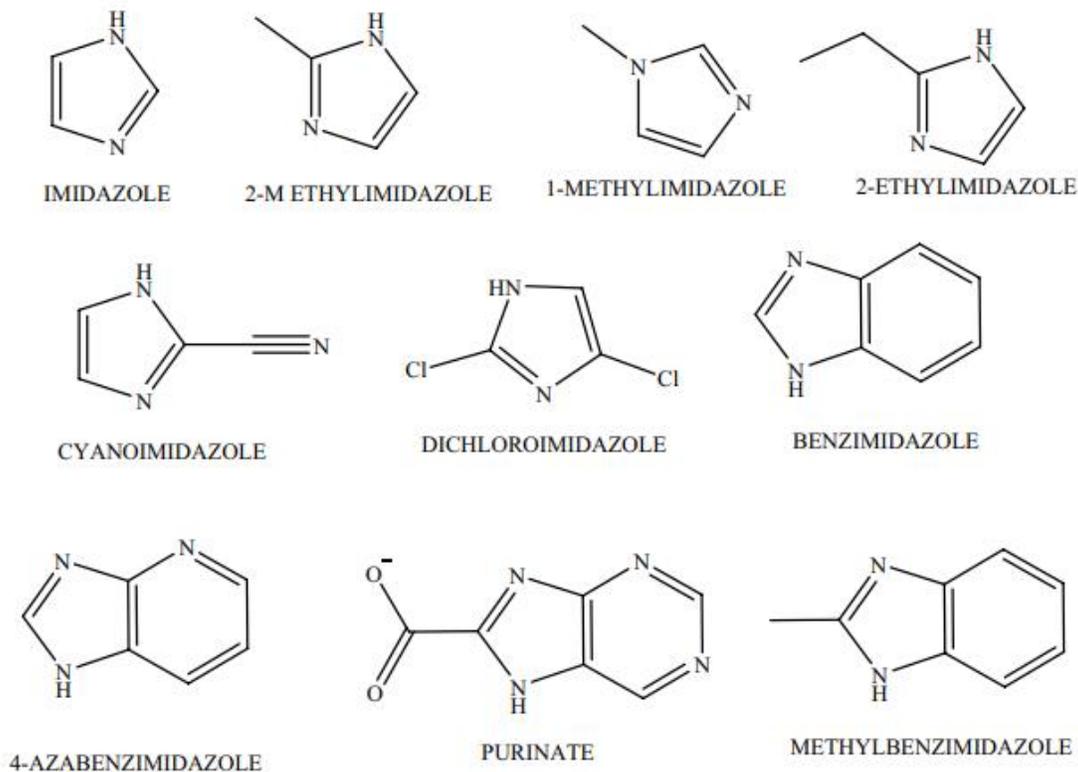


Fig.I.7: Quelques exemples de ligand Im [**Kouser, 2022**].

I.3.1.1.2 Composition

Le tableau I.2 montre une liste des structures ZIFs, leurs compositions et leurs propriétés.

Tableau I.2 : Liste des structures ZIF nommées et numérotées, leurs compositions et leurs propriétés.

Nom	Composition	Net	T/V (T/nm ³)	d _p (Å)	Réf.
ZIF-1	Zn(IM) ₂	CRB	3.64	6.94	[Park, 2006]
ZIF-2	Zn(IM) ₂	CRB	2.8	6	
ZIF-3	Zn(IM) ₂	DFT	2.66	8.02	
ZIF-4	Zn(IM) ₂	CAG	3.68	2.04	
ZIF-5	In ₂ Zn ₃ (IM) ₁₂	GAR	3.8	3.03	
ZIF-6	Zn(IM) ₂	GLS	2.31	8.8	
ZIF-7	Zn(bIM) ₂	SOD	2.5	4.31	
ZIF-8	Zn(MeIM) ₂	SOD	2.47	11.6	
ZIF-9	Co(bIM) ₂	SOD	2.51	4.31	
ZIF-10	Zn(IM) ₂	MER	2.25	12.12	
ZIF-11	Zn(bIM) ₂	RHO	2.01	14.64	
ZIF-12	Co(bIM) ₂	RHO	2.01	14.64	
ZIF-20	Zn(Purine) ₂	LTA	2.04	15.4	[Hayashi, 2007]

T/V est la densité des atomes de métal par unité de volume.

d_p est le diamètre de la plus grande sphère qui rentrera dans le Framework.

I.3.1.1.3 Morphologie

La morphologie étudie la forme (la structure physique), la texture et la distribution des matériaux sur une surface : un cristal parfait est un type de structure morphologique [Robbie, 2005]. La morphologie du cristal est également la clé pour affiner les MOFs pour une application particulière. Pour les mêmes blocs de construction, les chercheurs ont découvert que différentes morphologies d'hexagones allongés, d'ellipsoïdes et de bâtonnets ont des propriétés d'adsorption de gaz différentes, donc des affinités différentes pour l'hydrogène [LeeH, 2009]. Différentes formes de particules peuvent également affecter de manière significative la microstructure et les performances des membranes MOFs et leurs applications en tant que blocs de construction pour les nanostructures [Li, 2009; Jacobs, 2011]. Être capable de contrôler et d'ajuster la forme et la taille des particules MOFs se traduira par des matériaux MOFs sur mesure à des fins spécifiques, ce qui se traduira par de meilleures performances. Par exemple, en catalyse ou en optique où des sites actifs sont présents sur les bords et les coins, des formes non sphériques ou anisotropes peuvent être privilégiées. Dans l'ensemble, les connaissances nécessaires pour régler la taille et la morphologie des cristaux permettront également de développer une compréhension fondamentale

du mécanisme de cristallisation des matériaux poreux dans ce domaine de recherche en plein essor [Lestari, 2012].

I.3.1.1.4 Taille des pores

La taille des cristaux joue un rôle crucial dans les applications des MOFs dans l'industrie. Par exemple, la réduction de la taille au niveau nanométrique a donné aux MOFs une plus grande surface interne et une diminution de la résistance à la diffusion.

Les MOFs à l'échelle nanométrique ont des propriétés et une réactivité légèrement différente par rapport au matériau en vrac. Au fur et à mesure que la limitation du transfert de masse diminue à l'échelle nanométrique en raison de l'augmentation de la porosité texturale et des surfaces externes, l'activité du catalyseur ainsi que le temps de réponse du capteur augmentent. Il a également été rapporté que des cristaux de ZIF-8 plus petits entraînent des cycles d'oscillation de pression plus rapide pour la séparation C_3H_6/C_3H_8 [Lestari, 2012]. La flexibilité avec laquelle les pores peuvent être ajustés de manière contrôlable tout en conservant la topologie sous-jacente et les propriétés de surface du ZIFs rend ces ZIFs très attractifs pour de nombreuses applications, y compris les séparations de gaz et la récupération des bio-alcools en les utilisant comme adsorbants [Banerjee, 2009 ; Ruthusree, 2019].

Le tableau I.3 présente quelques ZIFs avec des tailles de pores différentes.

Tableau I.3 : La tailles de pores des différents ZIFs rapportés dans la littérature

Matériel	Nom moléculaire	Taille des pores (Å) Ouverture/ diamètre	Références
ZIF-7	Zn(benzimidazole) ₂	3.0/-	[Ruthusree, 2019]
ZIF-8	Zn(2-methylimidazole) ₂	3.4/11.6	[Park, 2006]
ZIF-9	Co(bIm) ₂	2.90/-	
ZIF-10	Zn(Im) ₂	8.2/-	[Phan, 2010]
ZIF-11	Zn(bIm) ₂	3.0/14.6	[Park, 2006]

I.3.1.1.5 Taille des particules

Les ZIFs adoptent des architectures cristallines analogues aux zéolithes, où typiquement les ions Zn^{2+} jouent le rôle du silicium et les anions imidazolate forment des ponts qui imitent le rôle de l'oxygène dans les zéolithes (Fig.I.8) [Lewis, 2009].

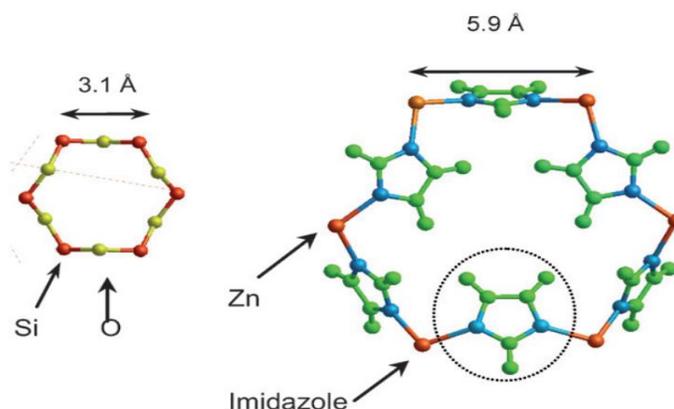


Fig.I.8 : Séquence des liaisons Si–O–Si dans les zéolithes (à gauche) et de Zn-IM-Zn dans les ZIFs (à droite) illustrée pour un cycle à 6 chaînons.

I.3.1.1.6 La surface spécifique

La surface spécifique est le paramètre majeur pour caractériser les matériaux poreux. Les ZIFs ont une surface élevée qui se mesure en utilisant la méthode de B.E.T. Parfois, une activation insuffisante ou partielle des échantillons de ZIFs entraîne une faible surface spécifique [Wang, 2019]. La surface spécifique la plus élevée enregistrée pour les ZIFs déterminée par la méthode B.E.T est $2490 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [Joshua, 2022]. Plus la taille des particules est fine, plus la surface est grande, donc plus la disponibilité de sites de liaison actifs pour les polluants est grande. Le diamètre des pores varie de 0,34 à 2350 nm. La méthode BET prévoit un échauffement des échantillons à une température élevée supérieure à 200°C pendant 4h pour éliminer les molécules piégées susceptibles de contaminer la surface et réduire sa capacité d'adsorption. Le tableau I.4 présente la surface spécifique BET et le volume des pores pour quelques ZIFs.

Tableau I.4 : Surface spécifique et volume de pores de différents ZIFs

ZIF	Surface spécifique	Volume de pores	Réf.
	B.E.T (m^2/g)	(cm^3/g)	
ZIF-8	1947	0.663	[Park, 2006]
ZIF-11	1676	0.582	
ZIF-67	1319		[Ma, 2013]
ZIF-68	1311	1.381	
ZIF-69	1171	0.725	[Pachfule, 2012]
ZIF-70	1510	1.749	
ZIF-71	996.4	0.332	[Yin, 2020]
ZIF-95	1050	/	[Phan, 2010]

I.3.1.2 Propriétés chimiques

La stabilité chimique des ZIFs dans les milieux aqueux et organiques fournit une base pour effectuer des modifications covalentes sur les ligands Im des Frameworks sans changer la topologie sous-jacente des structures ZIFs (fonctionnalisation covalente iso-réticulaire, **Fig.I.9**) [**Phan, 2010**]. ZIF-8 et ZIF-11 ont une stabilité thermique élevée (jusqu'à 550°C) et une résistance chimique remarquable à l'eau alcaline bouillante et aux solvants organiques.

Il existe des problèmes de stabilité du ZIF dans la phase aqueuse limitant son application en adsorption. Les interactions ZIF-eau ont été décrites par un champ de force classique comprenant l'énergie de répulsion-attraction, notamment les forces de dispersion, modélisée par les potentiels de Lennard-Jones et les interactions coulombiennes, modélisées par des charges ponctuelles sur tous les atomes des structures ZIFs. Il y a une étude de la stabilité de la ZIF-8 dans l'eau et les résultats montrent que la ZIF-8 présente une très bonne stabilité en atmosphère humide.

La topologie, la géométrie et la fonctionnalisation du ligand peuvent affecter considérablement les propriétés d'adsorption d'eau de ces matériaux, en modifiant les interactions Eau-ZIF d'hydrophobe à hydrophile, et même en présentant des matériaux amphiphiles doubles dont l'espace poreux présente à la fois des régions hydrophobes et hydrophiles [**Ortiz, 2014**]. La ZIF-90 présente un caractère amphiphile, certaines parties de sa surface interne étant hydrophiles (adsorption en phase gazeuse) et certaines parties hydrophobes (transition brusque de condensation) [**Calero, 2015**].

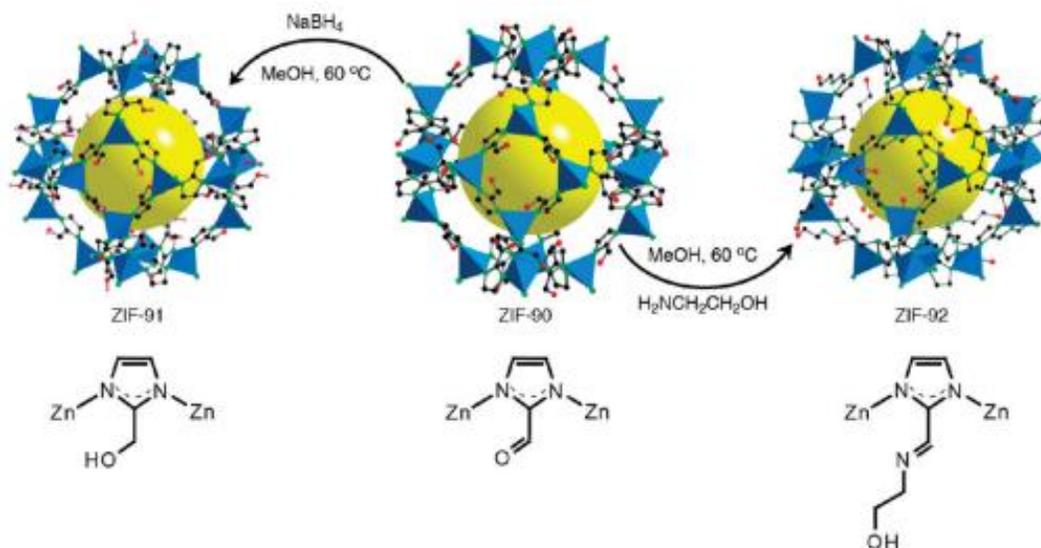


Fig.I.9 : Fonctionnalisation isoréticulaire des ZIF : structure cristalline du ZIF-90 transformé en ZIF-91 par réduction avec NaBH_4 et en ZIF-92 par réaction avec l'éthanolamine. La boule jaune indique l'espace dans la cage. Les atomes H sont omis pour plus de clarté, à l'exception du H d'un groupe alcool dans ZIF-91 (C, noir ; N, vert ; O, rouge ; Cl, rose).

La ZIF-90 hydrophile pourrait servir de support multi-enzymes en modifiant le type d'enzymes et en augmentant remarquablement l'efficacité catalytique des enzymes [Zou, 2021]. En revanche, la ZIF-90 fluorée présente une hydrophobie élevée et, de ce fait, elle constitue un candidat prometteur pour la récupération du bio-alcool [Ruthusree, 2019]. La ZIF-L hydrophile est un adsorbant hautement sélectif pour l'élimination rapide des phosphates des eaux usées [Huang, 2021]. Le rôle important des groupements fonctionnels des ZIFs hydrophiles (ZIF-90, -96 et -97) à groupements polaires permet de les utiliser dans la purification des biocarburants [Zhang, 2014]. Le matériau ZIF-94, dont la surface comporte un groupement hydrophile par rapport au ZIF-8, adsorbe de l'humidité dans ses pores de 0,7 nm quand le taux d'humidité dépasse 20 %. Si on augmente le diamètre des pores à 1,8 nm, en gardant la même propriété de surface (ZIF-93), la condensation se produit à un taux d'humidité plus élevé (40 %). Cela illustre les principes d'ingénierie moléculaire qu'offrent les possibilités de synthèse des ZIFs. Alors que la ZIF-8 présente une forte hydrophobicité avec un angle de contact avec l'eau de 142° combinée à des propriétés hautement hydrophobes et superoléophiles, les particules de ZIF-8 ont été efficaces dans l'élimination sélective des huiles de l'eau surface [Sann, 2018]. La grande surface spécifique et la nature hydrophobe du ZIF-71 et ZIF-71(ClBr)-solvent exchange (1120 et 969 m²/g respectivement) en font un matériau incontournable pour les applications de purification des biocarburants [Calero, 2015; Tiempos, 2022]. La figure I.10 représente les propriétés de confinement des réseaux zéolithiques leur permettant de condenser la vapeur d'eau à des taux d'humidité faibles. Ce phénomène dépend à la fois des caractéristiques de la surface du matériau et de la taille des pores [Usinenouvelle, 2023].

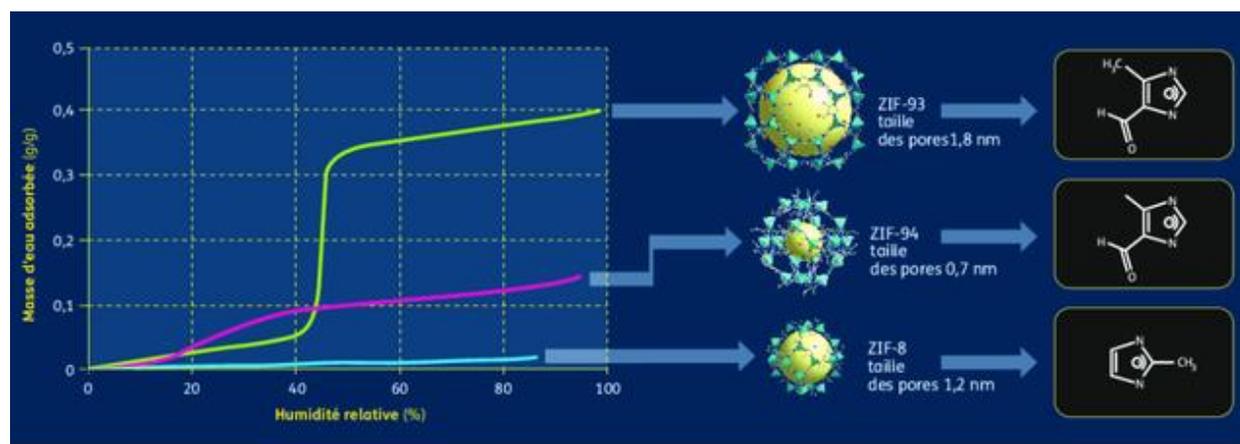


Fig. I.10 : Les propriétés de confinement des réseaux zéolithiques leur permettent de condenser la vapeur d'eau à des taux d'humidité faibles.

1.3.1.3 Propriétés mécaniques

Les principes fondamentaux des propriétés mécaniques des structures poreuses suscitent actuellement un grand intérêt. Plus précisément, l'anisotropie, la géométrie, la connectivité et la topologie de la structure ont été proposées pour influencer fortement le comportement mécanique des zéolithes et des MOFs. Les structures tétraédriques des ZIFs assurent une grande stabilité mécanique et architecturale. La densité électronique réduite résultante dans les tétraèdres ZnN_4 affaiblit la force des liaisons et des angles, diminuant ainsi la résistance mécanique des ZIFs [Zheng, 2017]. Ces propriétés, associées à la flexibilité chimique inhérente aux matériaux réticulaires, rendent les ZIFs intéressants dans le contexte de l'adsorption de gaz, de la séparation de gaz, la catalyse, la détection ou le filtrage de produits chimiques, où une réponse mécanique précise et une rigidité structurelle intransigeante sont requises. Des travaux récents ont suggéré que les motifs structurels de base peuvent jouer un rôle beaucoup plus important que la fonctionnalité chimique dans la détermination des propriétés physiques telles que la compressibilité, les modules élastiques et la rigidité structurelle dans des conditions de traitement (par exemple, broyage à billes) [Bennett, 2015 ; Yaghi, 2019].

1.3.2 Stabilité

La stabilité d'un MOF (ZIF) fait référence à la résistance de sa structure à la dégradation lors de l'exposition aux conditions de fonctionnement. Étant donné que la particularité de chaque MOF, pour une propriété ou une application donnée, découle de sa structure chimique cristalline unique et bien définie, il est attendu (et obligatoire) que sa structure poreuse soit conservée sans aucune altération au cours d'un processus. En d'autres termes, pour les applications pratiques, il faut soigneusement considérer la stabilité comme l'une des exigences les plus importantes à remplir [Wiley, 2018].

1.3.2.1 Stabilité chimique

La stabilité chimique, en général, est l'un des critères les plus élémentaires à prendre en compte pour synthétiser un MOF/ZIF résistant à l'atmosphère ambiante dans laquelle l'eau ou l'humidité peuvent constituer un risque considérable de dégradation. La stabilité chimique des ZIFs est examinée en suspendant des échantillons des ZIFs dans du benzène bouillant, du méthanol, de l'eau et de l'hydroxyde de sodium aqueux, des conditions qui reflètent les paramètres opérationnels extrêmes des processus chimiques industriels typiques. Dans la littérature scientifique on

mentionne que la résistance à l'hydrolyse des solides organométalliques est exceptionnelle. Deux explications plausibles peuvent être avancées : Premièrement, la structure hydrophobe des pores et de la surface des ZIFs repousse probablement les molécules d'eau, empêchant l'attaque des unités ZnN_4 et la dissolution de la structure ; et deuxièmement, la liaison entre IM et Zn (II), Co (II) est parmi les plus stables pour les ligands donneurs de N (à l'échelle des constantes de formation de complexes métalliques) [Wiley, 2018 ; Park, 2006].

1.3.2.2 Stabilité physique/mécanique

La littérature montre que certains MOFs (ZIFs) peuvent perdre leur cristallinité lorsque les molécules hôtes sont éliminées. Cela est principalement dû à la destruction par force capillaire, qui est généralement le problème de stabilité mécanique le plus courant des MOFs [Wiley, 2018]. La contrainte isotrope et la contrainte de cisaillement sont des applications pratiques pour voir la stabilité mécanique des ZIFs, elle dépend de manière plus complexe des détails de la topologie de la structure [Bouëssel, 2014].

1.3.2.3 Stabilité thermique

La stabilité thermique d'un composé est généralement définie comme sa capacité à éviter des modifications irréversibles de ses structures chimiques et physiques lors d'un chauffage à une température relativement élevée. Les matériaux thermiquement stables sont très demandés et importants dans les applications industrielles. Bien que des systèmes plus compliqués avec des coûts supplémentaires puissent être impliqués, il est toujours possible de mener des procédures industrielles dans des conditions de travail sèches. Dans la plupart des cas, seule la stabilité thermique des matériaux sans tenir compte de la présence de vapeurs d'eau ou d'eau liquide doit être considérée [Wiley, 2018]. Pour les ZIFs, l'analyse thermogravimétrique a montré des étapes de perte de poids progressive correspondant à des pertes partielles des espèces hôtes telles que le N, N, Diméthylformamide (DMF) et de l'eau (H_2O), le diéthylformamide (DEF), le méthanol, l'éthanol et les molécules de solvant piégées dans les pores. Les courbes ATG relatives aux ZIF-8 et ZIF-11 ont montré un long plateau dans la plage de température de 250 à 550 ° C, indiquant une stabilité thermique élevée en l'absence de molécules hôtes ou bien de molécules de solvants [Park, 2006].

1.3.3 Méthodes de synthèse

Il existe plusieurs méthodes pour la synthèse des ZIFs. On peut les classer en deux catégories : synthèse à base de solvant et synthèse sans solvant. Dans la synthèse à base de solvant, le méthanol, l'éthanol, l'eau, le diméthylformamide, le diéthylformamide, etc., sont utilisés comme solvants. En outre, en fonction du solvant utilisé, plusieurs procédés permettent la synthèse des ZIFs ; on peut citer la méthode solvothermale, hydrothermale, sonochimique, ionothermique et par micro-ondes.

Étant donné que les solvants ne sont pas respectueux de l'environnement et économiquement coûteux, les méthodes de synthèse sans solvant sont devenues des méthodes vertes et respectueuses de l'environnement avec des avantages potentiels tels qu'une élimination rapide et réduite des déchets ou des produits toxiques, une utilisation minimale de modèles et une formation ininterrompue de produits [Bhattacharjee, 2014 ; Kouser, 2022].

1.3.3.1 Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale peut être définie comme une méthode de synthèse de monocristaux qui dépend de la solubilité des minéraux dans l'eau chaude sous haute pression [Pan, 2015]. Les hautes pressions et températures peuvent être également utilisées pour faciliter la cinétique de cristallisation de phases difficilement cristallisables sous des conditions de température et d'atmosphère standard ou pour précipiter des phases qui ne sont pas stables dans ces mêmes conditions [Haussonne, 2015]. Dans la synthèse hydrothermale, la pureté chimique des matériaux en poudre est plus élevée en raison du démarrage avec des précurseurs de haute pureté. Les réactions chimiques des substances ont lieu dans une solution aqueuse scellée et chauffée à des températures élevées ($T > 25^{\circ}\text{C}$) et des pressions ($P > 100 \text{ kPa}$) pour former des matériaux cristallins directement à partir de la solution (Fig.I.11) [Suvaci, 2020].

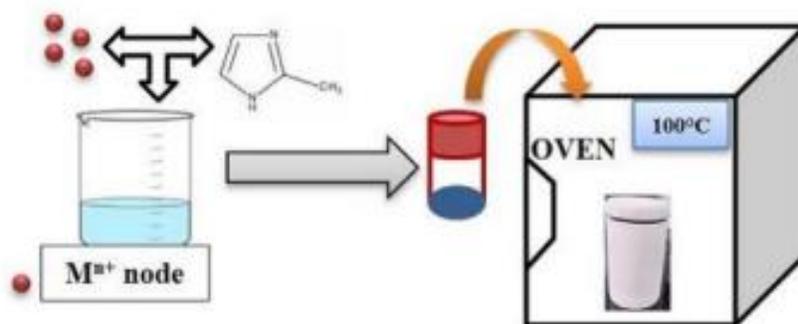


Fig.I.11 : Schéma d'une synthèse hydrothermale [Kukkar, 2021].

❖ Les avantages de la méthode hydrothermale :

- La nucléation et la croissance des particules dans le processus hydrothermique peuvent entraîner des particules d'oxyde, de non-oxyde ou métalliques de taille submicronique avec une forme contrôlée.
- La méthode hydrothermale convient à la croissance de gros cristaux de bonne qualité.
- Le processus hydrothermique peut être effectué à une température relativement basse, généralement entre 100 et 200°C, et certains réactifs impurs sont acceptables [Pan, 2015].
- La méthode hydrothermale peut transformer un alliage métallique en une poudre ultrafine dans certaines conditions et également faire réagir une solution contenant divers ions métalliques pour former une poudre cristalline à des températures et des pressions élevées [Yang, 2019].

Tableau I.5 : Résumé de quelques applications des ZIFs synthétisé par la méthode hydrothermale.

ZIF	Application	Réf.
ZIF-8	Support de catalyseur à base de platine pour l'électro-oxydation du méthanol	[Sui, 2018]
ZIF-8@TiO ₂	Absorption et activités photocatalytique dans la dégradation de la tétracycline	[Li, 2020]
ZIF-67	Séparation des gaz	[Feng, 2019]
ZIF-L	Captage du CO ₂	[Ding, 2018]

1.3.3.1 Synthèse à micro-ondes

La synthèse par micro-ondes fait référence à l'utilisation du rayonnement micro-ondes en utilisant des réacteurs micro-ondes pour synthèse chimique comme source de chaleur pour la synthèse de matériaux largement utilisé dans de nombreuses synthèses chimiques (**Fig.I.12**). Contrairement au transfert de chaleur conventionnel par convection thermique, les micro-ondes se couplent directement au matériau via plusieurs mécanismes possibles ; ainsi, la méthode est parfaitement adaptée pour transférer directement la chaleur aux réactifs. La méthode d'irradiation par micro-ondes est une méthode verte et plus prometteuse, qui peut remarquablement accélérer la vitesse de réaction. La méthode micro-ondes raccourcit notamment le temps de synthèse, produit un rendement plus élevé, réduit considérablement le nombre des ligands et supprime l'utilisation d'agents de déprotonation.

En raison de l'interaction directe du rayonnement avec la solution/les réactifs, le chauffage assisté par micro-ondes présente une méthode de chauffage très économe en énergie. Ainsi, des taux de chauffage élevés et un chauffage homogène dans tout l'échantillon sont possibles. Une attention particulière doit être portée au choix des solvants appropriés et à l'apport d'énergie

sélectif, car les matières premières peuvent fortement interagir avec le rayonnement micro-ondes [Stock, 2011 ; Kharisov, 2016; Kouser, 2022]. Le tableau I.5 résume quelques ZIFs synthétisés par micro-ondes.

❖ Les avantages de la *synthèse à micro-ondes* :

Dans le cadre d'une stratégie synthétique visant à préparer rapidement des ZIFs, la méthode basée sur les micro-ondes permet de réduire considérablement le temps de synthèse, d'augmenter le rendement, de diminuer de manière significative la quantité de ligands et de supprimer l'utilisation d'agents de déprotonation [Hillman, 2017].

Le chauffage par micro-ondes présente les avantages généraux suivants par rapport aux approches solvothermiques conventionnelles [LiY, 2008] :

- ❖ Des taux de chauffage plus élevés par rapport au chauffage conventionnel ;
- ❖ Pas d'effets de diffusion de la chaleur dans les parois ou le milieu ;
- ❖ Chauffage sélectif en raison de la présence des micro-ondes ;
- ❖ Chauffage plus uniforme en raison de l'absence de points chauds.

Tableau I.6 : Quelques ZIFs synthétisé par micro-ondes.

ZIF	BET surface area m ² /g	Réf.
ZIF-7	1150.10	[Hillman, 2017]
ZIF-8	771.80	
ZIF-11	745.0	[Lucero, 2020]
ZIF-67	1637.30	[TuN, 2019]

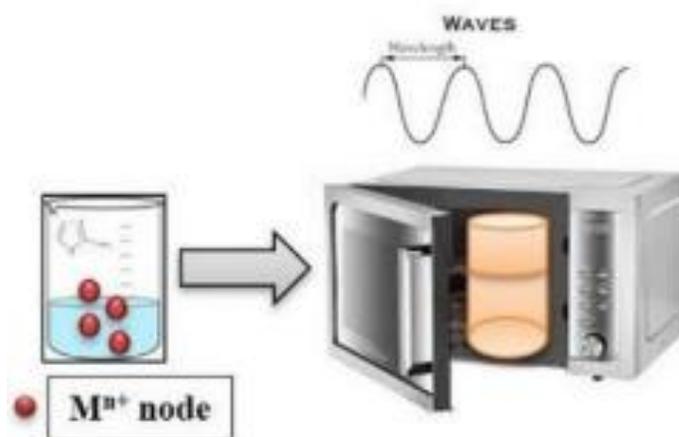


Fig.1.12 : Schéma de synthèse à partir de Micro-onde [Kukkar, 2021].

1.3.3.2 Synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes (HAMO)

Au cours du processus de développement continu de la science des matériaux, la recherche et le développement de nouveaux procédés de préparation et de synthèse des matériaux ont toujours joué un rôle important. Pendant longtemps, les chercheurs ont recherché une méthode de synthèse de matériaux avec une pollution limitée, une utilisation facile, d'excellentes performances du produit et un faible coût de production [Yang, 2019]. Les méthodes traditionnelles de synthèse des ZIFs telles que la méthode solvothermique et la méthode de précipitation présentent les inconvénients d'un faible rendement, d'un temps de synthèse long et d'un chauffage irrégulier, qui limitent les applications pratiques. Ces dernières années, la technique hydrothermale à micro-ondes a fait l'objet d'une attention considérable dans les domaines de la synthèse des nanomatériaux en raison de son chauffage rapide et plus uniforme. Les réactions sont accélérées, le rendement est élevé et cette technique peut également être utilisée pour modifier la morphologie ou la structure des matériaux, ce qui améliore les propriétés physico-chimiques des produits synthétisés et influence ses performances de détection de gaz. [Sun, 2019 ; LiY, 2020].

La méthode hydrothermique micro-ondes est une combinaison des méthodes hydrothermique et micro-ondes, rassemblant les avantages des micro-ondes et de la chaleur de l'eau (Fig.I.13). La synthèse hydrothermale assistée par micro-ondes a été appliquée sans aucune restriction avec succès pour une vaste gamme de matériaux. La synthèse de différents matériaux allant des oxydes métalliques binaires, des oxyhydroxydes et des oxydes ternaires à des matériaux et des structures plus complexes tels que des zéolithes ou d'autres matériaux mésoporeux est rapportée dans la littérature scientifique [Kharisov, 2016].

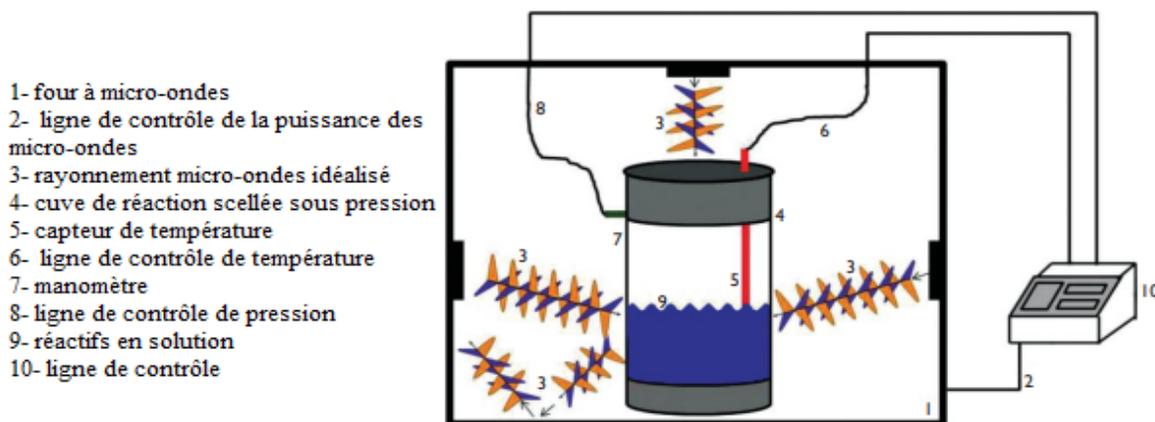


Fig. I.13: Schéma de principe d'un procédé de synthèse HAMO [Kharisov, 2016].

I.3.3.3 Synthèse solvothermale

Un procédé solvothermique peut être défini comme « une réaction chimique en système clos en présence d'un solvant (solution aqueuse et non aqueuse) à une température supérieure à celle de son point d'ébullition ». Par conséquent, un processus solvothermique implique des pressions élevées (supérieure à 1 bar). La température choisie (domaines sub- ou supercritiques) dépend des réactions requises pour obtenir le matériau cible par le processus impliqué [Demazeau, 2007; Nunes, 2019]. La synthèse solvothermique est la méthode la plus couramment utilisée pour la synthèse de ZIF-8. Fondamentalement, les méthodes solvothermiques et hydrothermiques reposent sur le chauffage des molécules précurseurs pour produire le ZIF-8. Le premier procédé utilise des solvants organiques pour préparer une suspension des précurseurs, tandis que le second implique l'utilisation d'eau pour mettre en suspension les précurseurs [Kukkar, 2021].

Le milieu utilisé dans une synthèse solvothermique peut être de l'eau (hydrothermique), de l'alcool ou un autre solvant organique ou inorganique [Nunes, 2019]. Les solvants préférés sont généralement l'eau, l'éthanol, le méthanol, l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique, l'ammoniac, le dioxyde de carbone [Raghvendra, 2021].

La synthèse solvothermique est généralement réalisée dans un autoclave avec des parois revêtues de téflon (le polytétrafluoroéthylène) pour le protéger de la corrosion et fournir un récipient chimiquement inerte pour la réaction (Fig. I.14) [Nunes, 2019].

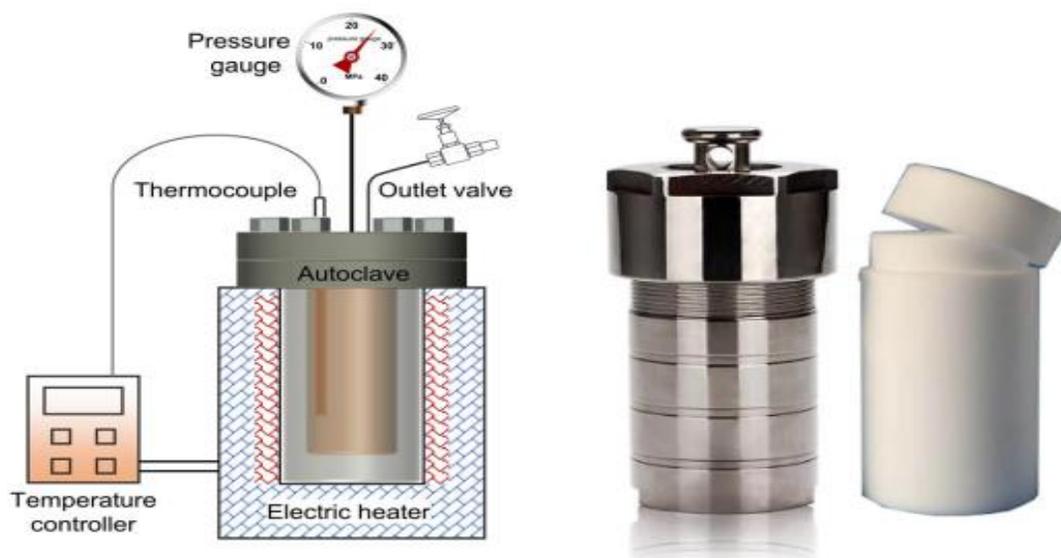


Fig.I.14 : Schéma de principe du réacteur autoclave [Yang, 2020].

I.3.3.4 Synthèse sonochimique 'Sono-synthèse'

La sonochimie fait référence à l'interaction de la matière avec les ondes sonores et s'est imposée comme une alternative efficace aux méthodes de synthèse conventionnelles. Le principe de base des ultrasons est la « cavitation acoustique » ; un phénomène dans lequel les ondes ultrasonores dans un milieu entraînent la formation, la croissance et l'effondrement de bulles produisant des effets physiques et chimiques pour la synthèse de nanomatériaux [Avtar, 2021] (Fig.I.15). La méthode sonochimique favorise la formation de nucléation due à la désintégration des cavitations acoustiques générées par les ondes ultrasonores. Par conséquent, le temps de cristallisation diminue accompagné d'une réduction significative de la taille des cristaux. Les produits de sonocrystallisation donnent également des cristaux plus petits avec une distribution de taille plus étroite que la cristallisation conventionnelle en raison de l'avancement du processus de nucléation en solution.

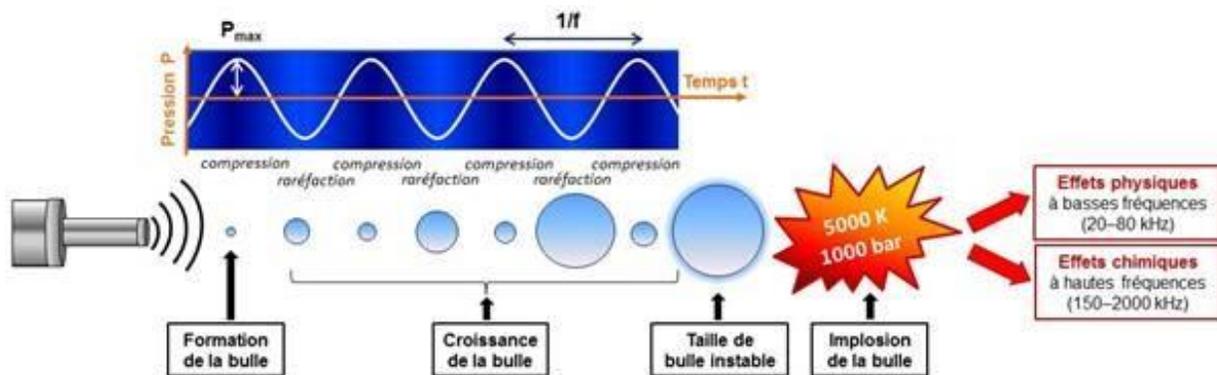


Fig.I.15 : Représentation schématique du phénomène de cavitation.

❖ L'avantage de la synthèse par sonocrystallisation :

L'avantage de la synthèse par sonocrystallisation réside dans la formation rapide de cristaux purs avec une grande surface spécifique en un laps de temps relativement court. Plus précisément :

- ✚ **Efficacité en temps** : La sonocrystallisation permet la synthèse de cristaux de ZIFs dans l'eau en seulement 5 secondes (le cas de la ZIF-8). Cela est nettement plus rapide que les méthodes de cristallisation traditionnelles et peut accélérer considérablement le processus de synthèse.
- ✚ **Grande surface spécifique BET** : Malgré la courte durée de synthèse, les cristaux obtenus par sonocrystallisation présentent une surface spécifique BET plus élevée. Cela est avantageux pour des applications où une grande surface est souhaitée, comme dans les processus de catalyse ou d'adsorption.

✚ **Contrôle de la taille des particules** : La sonocrystallisation permet également de contrôler la taille des cristaux. Dans ce cas, il est possible d'obtenir des cristaux encore plus petits ($\sim 0,08 \mu\text{m}$). Cette flexibilité dans la taille des particules peut être avantageuse pour adapter le matériau à des applications spécifiques.

Dans la littérature, plusieurs ZIFs ont été synthétisés avec succès par la méthode de sonocrystallisation. Les résultats obtenus ont démontré des avantages significatifs, notamment des temps de synthèse plus courts et des cristaux de haute qualité. Ces ZIFs sonocrystallographiés présentent souvent une surface spécifique élevée, ce qui les rend prometteurs pour diverses applications, de la catalyse à l'adsorption. Le tableau I.7 montre quelques exemples de ZIFs synthétisés par la méthode de sonocrystallisation et les résultats associés.

Tableau I.7 : Quelques ZIFs synthétisés par sonocrystallisation.

ZIF	BET surface area m^2/g	Réf.
Mg-MOF-74	1690	[Vaitsis, 2018]
Zn-MOF-177	4898	
ZIF-8@TiO ₂	1352.31	[MaZ, 2023]
ZIF-8	1500 – 2000	[Nalesso, 2021]
APTES@ZIF-8	750.40	[Abdi, 2017]
ZIF-8/Zeolite	887.50	[ZLiu, 2023]
ZIF-67	1410	[Beyer, 2016]
ZIF-11	1066.8	[Thanh, 2021]

I.3.3.5 Synthèse mécano-chimique

La synthèse mécano-chimique est un processus descendant qui utilise la force mécano-chimique ou le broyage dans des conditions sans solvant pour initier des réactions chimiques (**Fig.I.16**).

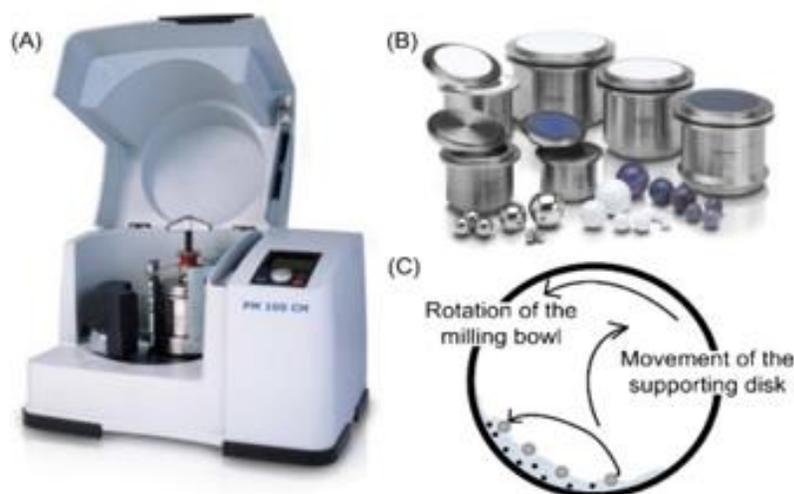


Fig.I.16 : (A) Exemple d'un broyeur à boulets de RETSCH, (B) conteneurs et billes typiques utilisés dans l'équipement, et (C) représentation schématique du processus de broyage à boulets. [Nunes, 2019].

L'énergie mécanique provoque la rupture des liaisons chimiques entre les composés, réduisant ainsi la taille des matériaux. Dans cette méthode, le sel métallique et le ligand sont broyés ensemble à l'aide d'un broyeur à boulets sans utiliser de solvant ni de chaleur. La réaction est initiée en minimisant la taille des particules pour faciliter l'interaction entre les unités de constructions primaires (ligand) et secondaires (Ion métallique). Les structures de pores d'un ZIF synthétisé sans solvant étaient comparables aux ZIF préparés à l'aide d'autres méthodes (solvothermiques, sonos chimiques et assistées par micro-ondes) [Stock, 2011; Kukkar, 2021]. Les réactions mécano-chimiques sont apparues comme d'excellentes alternatives, rapides et plus propres à la synthèse chimique conventionnelle dans un certain nombre de domaines, des nanomatériaux et alliages aux produits pharmaceutiques et aux structures organométalliques [Katsenis, 2015].

1.3.3.6 Synthèse par voie Sol-gel

Le procédé sol-gel transforme une solution de composés métalliques en un corps semi-rigide, le gel, en passant d'abord par une suspension stable de précipités très fins, le sol. Le sol est constitué de particules très fines en suspension, mais souvent ne gèle pas. Il est séparé, séché et transformé thermiquement en une poudre céramique. Le sol peut être formé d'entités polymériques comme des macromolécules ou de fines particules de précipités comme celles représentées schématiquement sur la figure I.17 [Haussonne, 2015]. La synthèse de conversion en sol-gel a été appliquée à la production de zéolites et de membranes de zéolite, dans lesquelles la conversion d'un gel d'aluminosilicate amorphe sec en une zéolite cristalline se produit par contact avec les vapeurs d'eau et d'amines volatiles. Récemment, Dong *et al.* (2015), ont rapporté la synthèse de ZIF-8 par conversion sol-gel. Le tableau I.8 résume quelques applications des ZIFs synthétisés par voie sol-gel.

Tableau I.8 : Résumé de quelques applications des ZIFs synthétisés par voie sol-gel.

ZIF	Application	Réf.
ZIF-8	Adsorption de vapeur	[Hunter, 2020]
ZIF-67	Capture de gas CO ₂ & Fluorocarbone dichlorodifluorométhane	[Das, 2016]
ZIF-67	Catalyse hétérogène	[Duan, 2020]

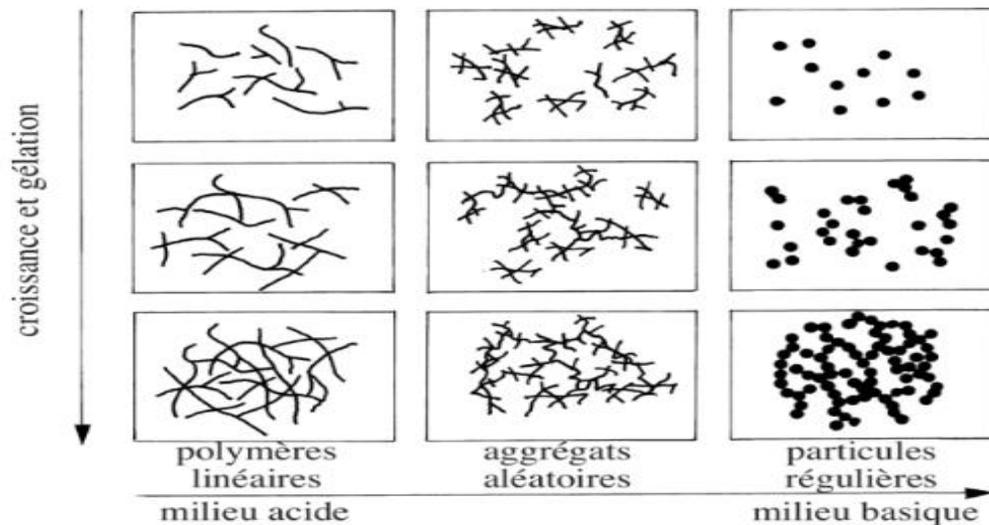


Fig.I.17 : Schéma du procédé sol-gel [Haussonne, 2015].

1.3.3.7 Synthèse électrochimique

Le premier exemple de synthèse électrochimique d'un matériau polymère de coordination poreux est le HKUST-1 (faisant référence à l'université de sciences et technologie de Hong Kong), qui a été rapporté pour la première fois en 2005 par des chercheurs de BASF. Depuis lors, cette voie de synthèse a été largement appliquée dans la chimie des MOFs, y compris la synthèse de MOF à base de Zn, de MOF à base de Cu et de MOF à base d'Al. [Sun, 2015]. L'objectif principal de BASF était l'exclusion des anions, tels que le nitrate, le perchlorate ou le chlorure, lors de la synthèse, qui inquiètent les processus de production à grande échelle. Plutôt que d'utiliser des sels métalliques, les ions métalliques sont introduits en continu par dissolution anodique dans le milieu réactionnel, qui contient les molécules de liaison dissoutes et un sel conducteur. Le dépôt de métal sur la cathode est évité en utilisant des solvants protiques, mais dans le procédé H_2 se forme. Une autre option est l'utilisation de composés tels que l'acrylonitrile, les esters acryliques ou maléiques préférentiellement réduits. D'autres avantages de la voie électrochimique pour les processus industriels sont la possibilité d'exécuter un processus continu et la possibilité d'obtenir une teneur en solides plus élevées par rapport aux réactions discontinues normales [Stock, 2011]. La figure I.18 illustre le mécanisme de dépôt électrochimique anodique et cathodique.

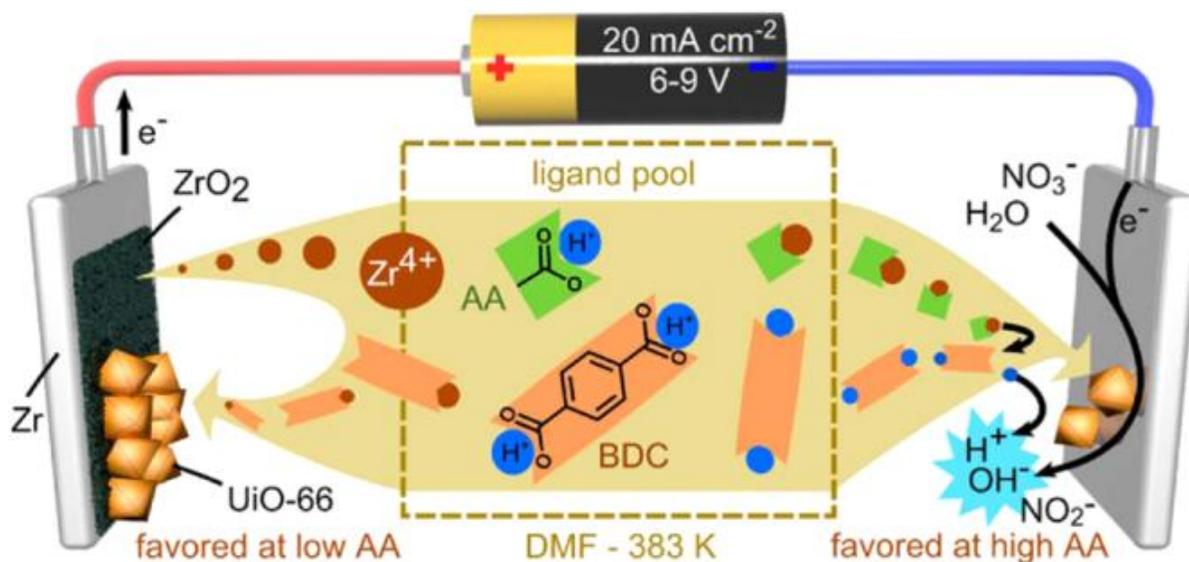


Fig.I.18 : Schéma des mécanismes de dépôt électrochimique anodique et cathodique [Stassen, 2015], BDC (acide 1,4-benzènedicarboxylique), AA (acide acétique).

1.3.4 Applications

En raison de leur haut degré de porosité, de leurs compositions modulables et de leurs structures contrôlables, les applications des matériaux ZIFs sont émergentes. Les ZIFs purs et les films/membranes à base de ZIF ont été développés en tant que matériaux multifonctionnels pour montrer d'excellentes performances polyvalentes au-delà des utilisations traditionnelles comme adsorbants et catalyseurs, et même contribuer aux développements dans les domaines allant de la détection et des dispositifs électriques à l'administration de médicaments [Chen, 2014].

1.3.4.1 La séparation/stockage des gaz

La séparation des gaz devient un sujet de recherche de plus en plus important avec l'augmentation des problèmes mondiaux tels que la purification du gaz naturel et la capture du dioxyde de carbone. Par conséquent, il est urgent et souhaitable de développer des moyens écologiques et économes en énergie pour réaliser efficacement la séparation des gaz. En tant que nouvelle classe de matériaux hautement poreux avec des structures similaires aux zéolithes, les matériaux ZIFs possèdent des tailles de pores réglables, des structures variables et de multiples fonctionnalités chimiques. En conséquence, ils présentent un grand potentiel dans les applications de séparation des gaz et le stockage de l'hydrogène et la capture du dioxyde de carbone [Tan, 2010; Chen, 2014].

Les ZIFs purs et les membranes à matrice mixte (MMMs) polymère à base de ZIF ont été largement explorés dans diverses séparations de gaz, qui sont résumées à la fig.I.19. Actuellement, les ZIFs sont les meilleurs matériaux poreux pour la capture sélective du CO₂ ; de plus, ils présentent une capacité d'adsorption du CO₂ exceptionnellement élevée par rapport aux adsorbants fonctionnant par physisorption [Phan, 2010 ; Chen, 2014].

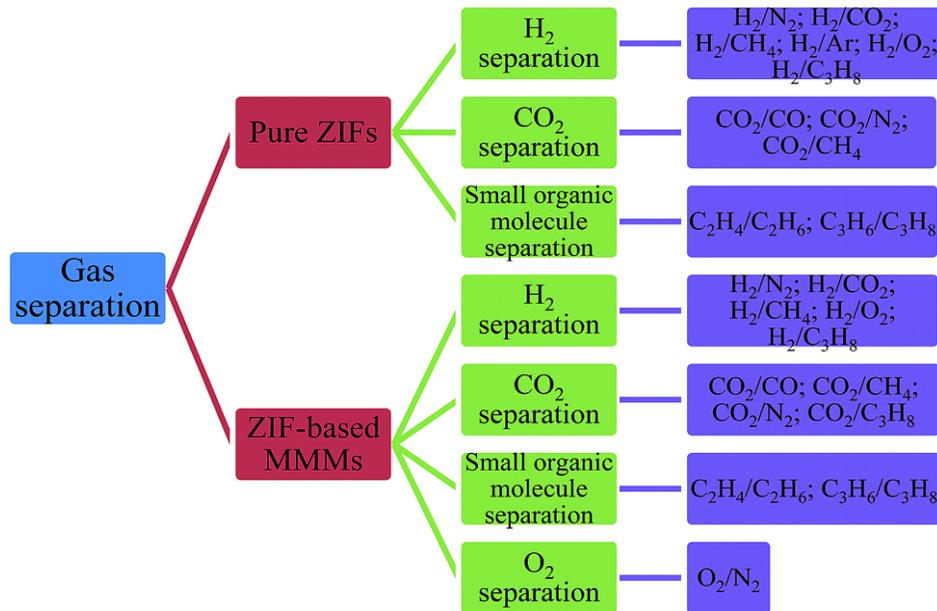


Fig.I.19 : Résumé de la séparation des gaz avec des ZIFs purs et des ZIFs modifiés [Chen, 2014].

1.3.4.2 La catalyse

Grâce à leur structure poreuse, qui offrent des sites actifs accessibles et favorise le transfert de masse, les ZIFs ont été efficaces dans plusieurs applications de catalyse hétérogène dont la photocatalyse pour la dégradation de certains colorants/organiques (par exemple, le bleu de méthylène et le carmin d'indigo), la synthèse catalytique de certains dérivés organiques (carbonates de styrène), la génération d'hydrogènes, la conversion du CO₂, la condensation de Knoevenagel, l'acylation de Friedel-Crafts (Fig.I.20), la trans-estérification et la synthèse de mono-glycérides. [Abuzalat, 2022].

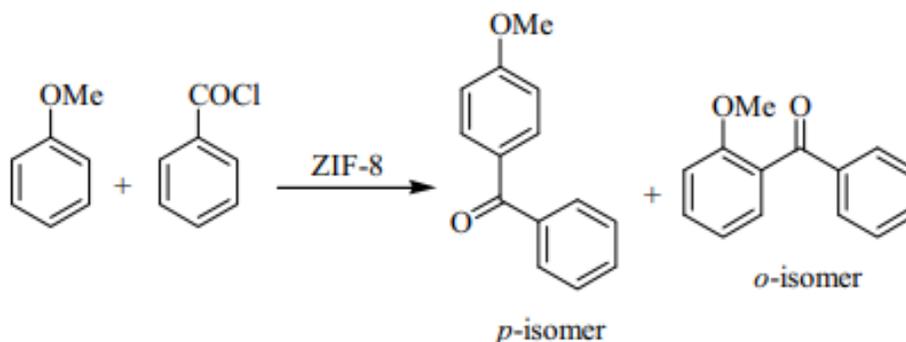


Fig.I.20 : Acylation de Friedel-Crafts de l'anisole avec du chlorure de benzoyle en utilisant un catalyseur ZIF-8 [Nguyen, 2012].

Le ZIF-67 a été utilisé comme catalyseur pour la préparation de carbonate d'éthyle et de méthyle (CEM) à partir de carbonate de diéthyle (CDE) et de carbonate de diméthyle (CDM) [YangL, 2014]. Le mécanisme de cette réaction a été proposé (Fig.I.21).

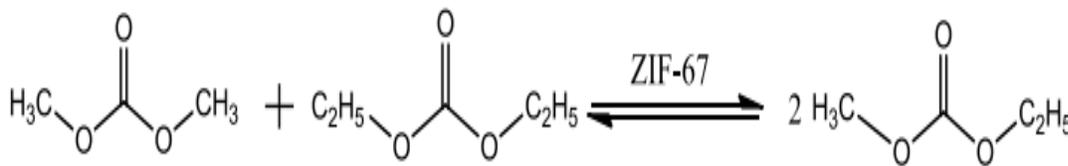


Fig.I.21 : La transestérification de CDM avec CDE pour produire CEM.

Les ZIFs sont également utilisés comme agents d'oxydation, notamment celle du cyclooctane (Fig. I.22 et tableau 1.9)

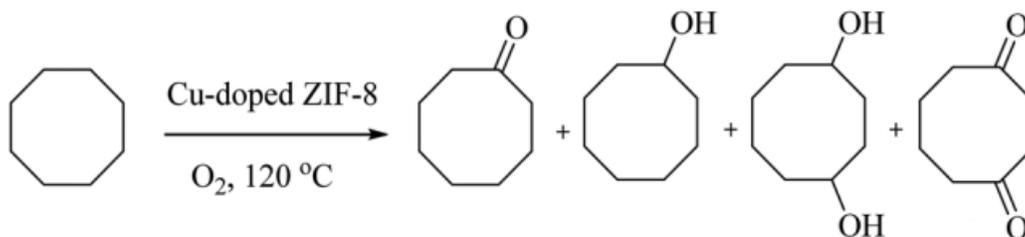


Fig.I.22 : Oxydation aérobie de cyclooctane en utilisant des ZIF-8 dopés au Cu comme catalyseurs.

Tableau I.9: Exemples d'utilisation des ZIFs comme un agent d'oxydation.

ZIF/Modificateur	Application	Réf.
ZIF-8/Au nanoparticules	Oxydation du CO	[JiangH, 2009]
ZIF-8/Au nanoparticules	Oxydation des groupes aldéhydes	[Esken, 2010]
	Oxydation de l'alcool benzylique	
ZIF-8/Au, Ag and Pt	Oxydation du CO, hydrogène du n-hexène	[Jiang, 2011]
ZIF-67	Oxydation d'éthylbenzène	[Li, 2014]
ZIF-8 dopé au Cu	Oxydation d'hydrocarbures benzyliques	[Nagarathinam, 2019]
Co-ZIF-9	Oxydation des composés oxygénés aromatiques	[Zakzeski, 2011]

Les catalyseurs dérivés des ZIFs font l'objet d'études approfondies pour la réaction de réduction de l'oxygène en raison de leur faible coût, de leur polyvalence et de leur fabrication facile. Quelques exemples d'utilisation des ZIFs comme un agent de réduction sont résumés sur le tableau I.10.

Tableau I.10 : Exemples d'utilisation des ZIFs comme un agent de réduction.

ZIF/Matériaux additionnels	Application	Réf.
ZIF-8 Au@Ag core-shell	Réduction du 4-nitrophenole	[Jiang, 2011]
ZIF-67	Réduction du bromate (BrO_3^-)	[Andrew, 2015]
PdAg/TiO ₂ @ZIF-8	Réduction du CO ₂	[Mehla, 2020]
ZIF-Derived Co-N-S	Réduction d'O ₂	[Yao, 2021]

La condensation de Knoevenagel d'aldéhydes avec des composés contenant des groupes méthylène activés est l'une des méthodes les plus utiles et les plus largement utilisées pour la formation de liaisons C – C avec un grand nombre d'applications telles que la synthèse de produits chimiques fins [Zhu, 2017]. Comparés aux catalyseurs hétérogènes traditionnels, y compris la silice mésoporeuse, les zéolithes et l'oxyde métallique, les ZIFs sont des catalyseurs prometteurs pour la condensation de Knoevenagel en raison de leur grande surface et de l'abondance de sites actifs [Tran, 2011]. Un nouveau catalyseur bifonctionnel avec des sites actifs séparés dans l'espace a été préparé par l'immobilisation de nanoparticules de palladium via une interaction covalente et la coordination du ZIF-8 à la surface de l'oxyde de graphène, a été utilisé dans la réaction en tandem condensation-réduction de Knoevenagel. D'excellentes performances catalytiques ont été observées dans le cas de la réaction en tandem avec une conversion de benzaldéhyde de 100 % et une sélectivité de 98,3 % en benzylmalononitrile (Fig.I.23).

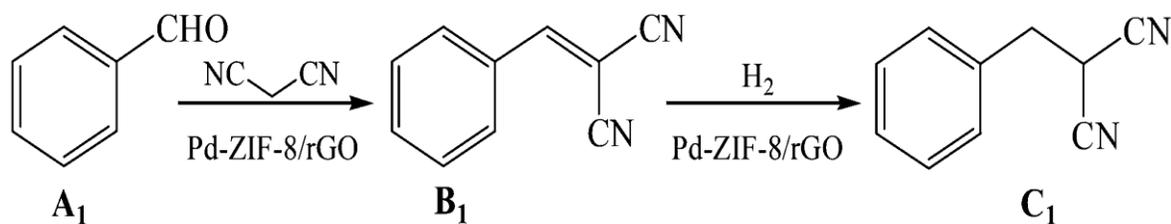


Fig.I.23 : Réaction de condensation-réduction de Knoevenagel en tandem en un seul pot sur ZIF-8 modifié ou (A₁) benzaldéhyde, (B₁) benzylidènemalononitrile et (C₁) benzylmalononitrile [Wang, 2017].

D'autres applications des ZIFs sont rapportées dans la littérature [Bhattacharjee, 2014]. La réaction de conversion du CO₂ en carbonate de chloropropène en utilisant le ZIF-8 comme catalyseur a été étudiée (Fig. I.24) [Miralda, 2011].

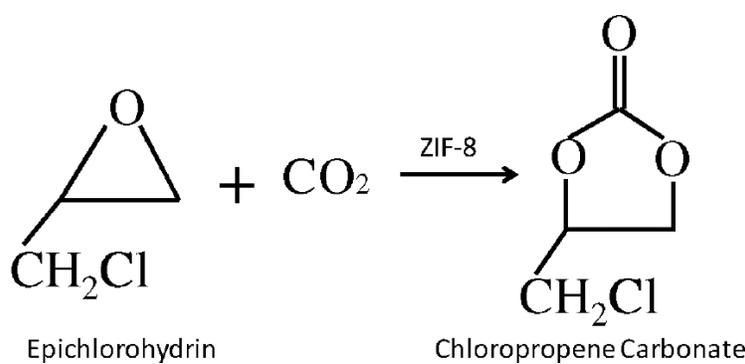


Fig.I.24 : La réaction de conversion du CO₂ en carbonate de chloropropène.

Les nanotubes de TiO₂ chargés de Pt-ZIF-8 ont été utilisés pour la photodégradation du phénol en solution aqueuse sous un éclairage de lumière visible après 2 h. [Bhattacharjee, 2014]. La figure I.25 présente la réaction du photodégradation du phénol et réduction photocatalytique du CO₂.

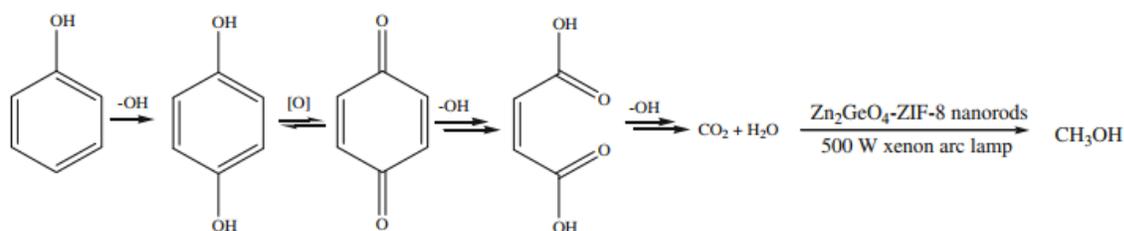


Fig.I.25 : Schéma de la réaction du photodégradation du phénol et réduction photocatalytique du CO₂. [Bhattacharjee, 2014]

I.3.4.3 L'adsorption

Les MOFs ont des propriétés d'adsorbants pertinentes, notamment une porosité ultra-élevée, une grande surface spécifique, une stabilité thermique et chimique remarquable [Shao, 2022]. Les ZIFs

sont également très utilisés comme adsorbants pour éliminer les polluants tels que les colorants, les aromatiques et les métaux lourds (**Tableau I.10**) [Nasir, 2018]. Les ZIFs gardent leur stabilité après utilisation en adsorption de gaz, et même lorsqu'ils sont soumis aux reflux de solvants organiques ou des solutions alcalines et de l'eau [Joshua, 2022].

Tableau I.11: Performance des ZIFs comme adsorbants.

Adsorbant	Adsorbat	Q_{\max} (mg/g)	pH	T (°C)	Réf.
ZIF-8	Acid Blue 92	633.4	2.1	20	[Abdi, 2017]
ZIF-67	As(III)	516.0	8.3	25	[Zhao, 2020]
ZIF-90/Fe ₃ O ₄	Hg(II)	900.0	4.0	25	[Nosike, 2020]
ZIF-L	As(III)	43.74	10.0	25	[Nasir, 2018]
ZIF-7		48 mL.g ⁻¹	/		
ZIF-8	CO ₂	18 mg.g ⁻¹	/	12	[Xie, 2013]
nZIF-8	CO ₂	7.9 mmol g ⁻¹	/	200	[Nune, 2010]

1.3.4.4 L'administration de médicaments

Grâce aux excellentes structures poreuses, aux stabilités thermiques et chimiques exceptionnelles, aux multifonctionnalités et aux propriétés de libération sensibles au pH, les ZIFs émergent comme des vecteurs pour la livraison des médicaments et/ou la libération contrôlée de molécules médicamenteuses [Sun, 2013]. En particulier, le ZIF-8 à base de Zn²⁺ a été largement étudié dans le domaine médical en raison de sa faible toxicité et de sa bonne biocompatibilité. Le ZIF-8 présente les avantages d'une porosité élevée, d'un taux de chargement de médicament élevé et d'une capacité de libération contrôlée du médicament en réponse au pH. La combinaison du ZIF-8 avec la technique d'imagerie produit un matériau nanocomposite multifonctionnel pour le diagnostic et le traitement intégrés du cancer [Bian, 2015].

1.3.4.5 Appareils de détection et électroniques

Les propriétés intrinsèques des matériaux ZIFs telles que des propriétés texturales élevées, des diamètres de pores variables et une fonctionnalisation facile, permettent une utilisation de ces matériaux dans des capteurs et des dispositifs électroniques. En particulier, les excellentes propriétés d'adsorption sélective des ZIFs en font de bons candidats pour la détection chimique, tandis que la grande microporosité et l'hydrophobicité des ZIFs sont attrayantes pour les applications à faible constante diélectrique [Chen, 2014].

I.3.5 Le ZIF-11

Le ZIF-11 est un polymère de coordination microporeux ayant une adsorption d'hydrogène plus élevée pour les basses pressions, en comparaison avec le ZIF-8. Il présente des ouvertures plus petites (3,0 Å) par rapport à celles du ZIF-8 (3,4 Å) ce qui en fait un choix encore plus attractif pour la séparation de substances de diamètre moléculaire très petit. En revanche, le ZIF-8 a montré une performance légèrement meilleure en ce qui concerne la stabilité thermique [Park, 2006], une des raisons pour lesquelles le ZIF-8 est devenu un sujet de recherche populaire [Schierz, 2015 ; Forman, 2017]. La figure I.26 présente la structure représentative du ZIF-11. Cette illustration offre un aperçu visuel de la disposition atomique de ce matériau, permettant une meilleure compréhension de sa structure cristalline.

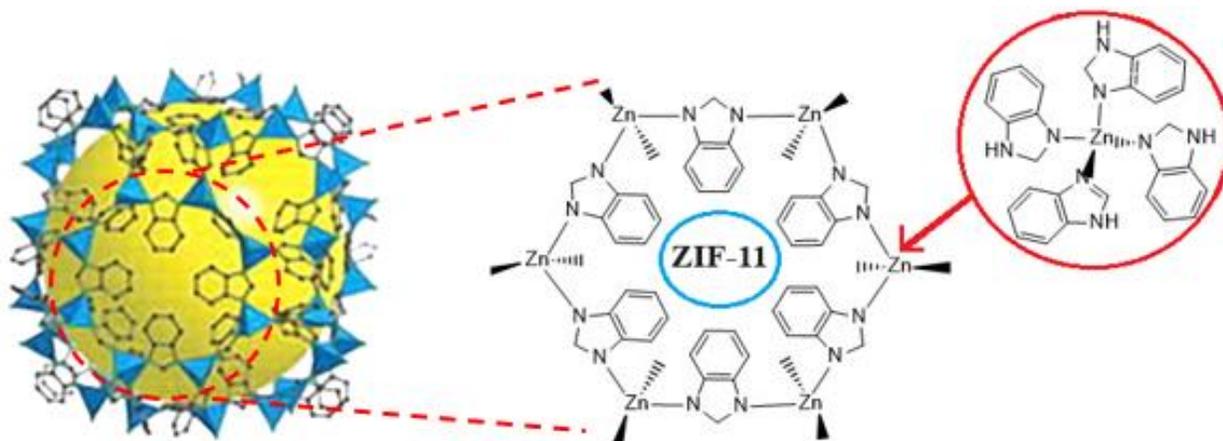


Fig.I.26 : La structure principale de la cage du ZIF-11. Les groupes ZnN_4 sont représentés par des tétraèdres bleus, et la connectivité du réseau est décrite à travers des ligands représentés comme des tiges fines reliant les coins des tétraèdres. Les espaces vides sont indiqués par des sphères jaunes. [Park, 2006 ; GaoM, 2016].

I.3.5.1 Composition et structure

Le ZIF-11 est composé d'ions de métaux de transition à coordination tétraédrique [généralement $Zn(II)$ ou $Co(II)$] relié par des ligands d'imidazole. Le ZIF-11 a une structure microporeuse de formule $C_{672}H_{480}N_{192}Zn_{48}$ [Uhl, 2019], avec une masse molaire $M = 14382.99 \text{ g.mol}^{-1}$ et comprenant 48 ions $Zn(II)$ dans une cellule unitaire où chaque ion $Zn(II)$ est coordonné de manière tétraédrique à quatre atomes d'azote de benzimidazole (bIm) pour former un réseau 3D étendu (RHO) (Figure I.27.a).

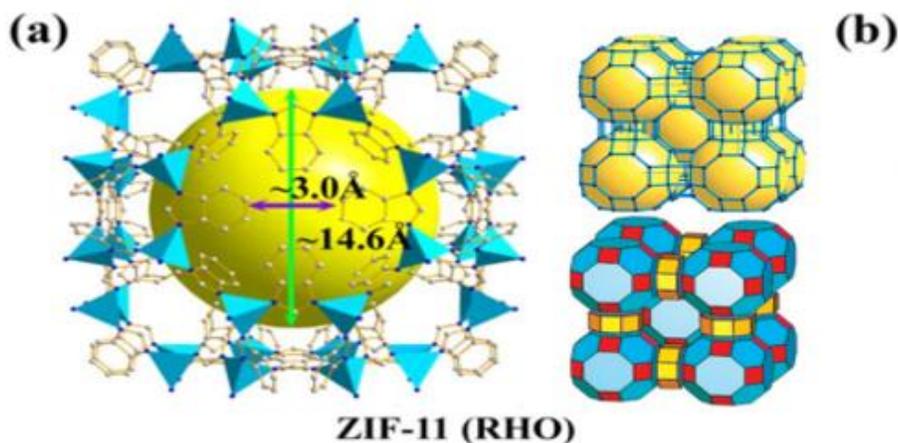


Fig.I.27 : Schémas de structure cristalline de ZIF-11. Les flèches des deux côtés indiquent le diamètre des pores et l'ouverture des pores [Park, 2006; He, 2013].

La structure de ZIF-11 est composée de cages de cuba-octaèdres tronquées avec des fenêtres annulaires à 8, 6 et 4 chaînons [$4^{12} \times 6^8 \times 8^6$] (Fig. 1.27.b) [Park, 2006 ; He, 2013].

1.3.5.2 Propriétés

Le ZIF-11 possède de plus grandes cages connectées par de petites ouvertures et présente une résistance thermique élevée (jusqu'à 550°C) et chimique exceptionnelle à l'eau et aux solvants organiques. En raison de ses propriétés, le ZIF-11, à côté du sont les plus prometteurs parmi les matériaux mis en évidence par Yaghi et ses collègues. De plus, la taille des petites ouvertures de ZIF-11 est similaire au diamètre cinétique de H_2 (2,9 Å), ce qui permettrait aux molécules de H_2 de pénétrer dans le grand pore de la structure et éventuellement d'exclure d'autres molécules plus grosses comme l'azote (3,6 Å). Très récemment, le ZIF-11 a été signalé comme le meilleur candidat pour le tamisage de H_2 en présence de ses homologues de plus grands diamètres moléculaires. Ils ont présenté des sélectivités remarquables H_2/CO_2 et H_2/N_2 , à température ambiante, de 262 et 487 respectivement, qui répondent aux objectifs de faisabilité industrielle pour la capture du carbone avant la combustion [Park, 2006 ; Thornton, 2012 ; Forman, 2017].

1.3.5.3 Synthèse du ZIF-11

Il existe plusieurs méthodes de synthèse permettant d'obtenir des ZIF-11 microporeux. Les méthodes les plus connues sont la méthode avec solvant à température ambiante, la méthode de synthèse solvothermique/hydrothermique et a micro-onde. Le tableau I.12 résume quelques méthodes de synthèse de ZIF-11 avec le solvant approprié.

Tableau I.12: Résumé de méthodes de synthèse de ZIF-11 avec le solvant approprié.

Méthode	Solvant	Réf.
Sonocristallisation	Diéthylformamide	[Seoane, 2012]
Solution a °C ambient	Toluène- (éthanol/méthanol)	[He, 2013]
Centrifugation	Toluène-méthanol	[Sánchez-L, 2015]
Condenseur à reflux	Diéthylformamide	[Reif, 2018]
Solvothermique	Méthanol	[Forman, 2019]
Micro-onde	Toluène-méthanol	[Lucero, 2020]
Hydrothermale assistée par ultrasons	Toluène-méthanol	[Thanh,2021]

Conclusion

L'analyse des différents aspects liés à l'emploi des ZIFs en adsorption permet de déceler les points importants suivants.

1. Les ZIFs sont des matériaux microporeux, caractérisés par leur porosité variable et leur grande surface spécifique, ce qui les rend idéaux pour l'adsorption d'une vaste gamme de substances gazeuses et liquides. Leur utilité s'étend à la capture du CO₂, au stockage de l'hydrogène, à la fixation d'ions de métaux lourds, ainsi qu'à l'adsorption de colorants.
2. Les ZIFs sont des matériaux thermiquement et chimiquement stables, d'où leur utilisation répétée avec régénération
3. Les méthodes de leur synthèse sont variées et permettent des rendements jugés élevés à l'échelle de laboratoire, ce qui reste à confirmer à l'échelle industrielle
4. La multitude d'applications des MOFs et des ZIFs ouvre la voie à un avenir prometteur pour ces matériaux dans le domaine industriel. Leur polyvalence et leurs propriétés uniques suggèrent un potentiel considérable pour des applications variées au sein de l'industrie. Ces avancées représentent une opportunité précieuse pour répondre aux besoins industriels actuels et futurs.

En conclusion de ce chapitre sur les méthodes de synthèse des ZIFs, il est pertinent de souligner que parmi les diverses approches disponibles, nous avons opté pour la méthode en solution aqueuse. Cette décision découle de plusieurs avantages significatifs associés à ce procédé, tels que sa continuité opérationnelle, une productivité notable de 10 *kg/h*, et la possibilité de récupérer une poudre calibrée et sèche, comme le souligne un rapport technique provenant d'**Usine Nouvelle (2023)**.

Il est également important de noter que les applications en laboratoire de cette méthode sont étendues, couvrant des domaines tels que la vectorisation de principes actifs, la fabrication de couches minces pour la microélectronique, le dessalement de l'eau de mer, et la purification de l'air. Cette diversité démontre la polyvalence et la pertinence pratique de la méthode en solution aqueuse dans des contextes variés de recherche appliquée.

De manière plus globale, la convergence vers des procédés "verts", développés par des start-ups innovantes, suggère une tendance prometteuse pour la généralisation de ces méthodes à l'échelle industrielle. Une illustration de cette orientation est fournie par des innovations telles qu'un système capable de produire de l'eau potable dans les déserts en exploitant l'énergie des radiations solaires. Ces avancées témoignent de l'impact potentiel et de la durabilité des méthodes de synthèse des ZIFs, ouvrant la voie à des applications plus larges et à des développements futurs dans le domaine.

Chapitre II

**Aspects théoriques de l'adsorption en
solution aqueuse – Revue
bibliographique de l'adsorption de
colorants et d'ions de métaux lourds**

Chapitre II : Aspects théoriques de l'adsorption en solution aqueuse – Revue bibliographique de l'adsorption de colorants et d'ions de métaux lourds

L'utilisation de solides pour éliminer des substances de solutions gazeuses ou liquides est largement répandue depuis les temps anciens. Ce procédé, connu sous le nom d'adsorption, est devenu un outil utile pour la purification et la séparation en raison de la souplesse de sa conception et de la simplicité de son fonctionnement. Le procédé d'adsorption a suscité un grand intérêt en raison de ses nombreuses applications dans des domaines très variés, tels que les industries pétrolières, chimiques et pharmaceutiques, l'environnement et la santé. L'élimination par adsorption des colorants et d'ions de métaux lourds présents dans les eaux industrielles est une voie privilégiée considérée comme l'un des procédés les plus courants, les plus efficaces et les plus économiques.

Dans ce chapitre nous allons présenter les aspects théoriques de l'adsorption, sa thermodynamique, sa cinétique et sa modélisation.

II.1 Aspects théoriques de l'adsorption

L'adsorption consiste à répartir préférentiellement des substances de la phase gazeuse ou liquide, appelées 'adsorbat' sur la surface d'un substrat solide appelé 'adsorbant'. Cette répartition est le résultat d'interactions moléculaires et/ou liaisons atomiques entre les molécules de l'adsorbat et celles de l'adsorbant. Lorsque les interactions moléculaires se produisent sur le compte de forces de van der Waals, l'adsorption est dite physique à l'inverse de l'adsorption chimique qui engage des liaisons chimiques généralement à caractère covalent mais aussi à caractère ionique et par transfert de charge. Comparativement à la chimisorption qui est irréversible engageant une énergie importante et s'effectuant en monocouche, la physisorption est réversible, de plus faible énergie et l'arrangement des molécules adsorbées peut être en une ou plusieurs couches moléculaires. Alors que la chimisorption permet de mieux comprendre le rôle des intermédiaires réactionnels responsables de l'activité et de la spécificité des catalyseurs solides qui jouent un rôle considérable

dans l'industrie chimique. La physisorption sur les solides est fréquemment mise à profit pour la séparation et la purification des gaz ou la séparation de solutés dans les liquides, ce qui est d'un très grand intérêt économique pour l'industrie pétrochimique.

Outre les charbons actifs, les plus couramment utilisés dans de nombreuses applications en phase liquide et en phase gazeuse grâce à leur porosité, il existe d'autres adsorbants comportant des pores de dimensions moléculaires qui leur confèrent une certaine sélectivité en fonction de la taille et de la forme des molécules. Ce sont principalement les zéolites et les polymères de coordination microporeux dont la structure est une charpente formée par des enchaînements tridimensionnels délimitant un espace vacant. Cet espace est organisé en un réseau complexe de pores, cages et cavités où peuvent se loger les molécules adsorbées. Ces matériaux, grâce à leur sélectivité, à leur structure cristalline peuvent être utilisés dans de nombreuses applications. Ils sont de véritables tamis moléculaires, des catalyseurs, des échangeurs d'ions, des séparateurs de gaz et peuvent être utilisés dans le stockage d'énergie, dans la dépollution et en biomédecine.

II.1.1 Facteurs influençant l'adsorption

L'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant est influencée par certains paramètres, parmi les plus importants, on peut citer ceux liés à l'adsorbant que sont la surface spécifique, la structure et la distribution de taille des pores, ceux liés à l'adsorbat que sont la nature de l'adsorbat, sa concentration ou pression, sa température, le pH de la solution pour les mélanges liquides et ceux liés au processus d'adsorption dont la durée de contact et la vitesse d'agitation pour les mélanges liquides [Syafiq, 2021].

II.1.1.1 Facteurs liés à l'adsorbant

II.1.1.1.1 Forme des pores

Les pores peuvent avoir différentes formes : cylindriques avec les deux extrémités ouvertes, de tubes à corps large ou de bouteille d'encre, de fente, de plaques parallèles étroites et de tubes coniques avec les deux extrémités ouvertes (**Fig. II.1**). À volume égal, le pore de type conique est plus avantageux car il permet l'adsorption simultanée de grandes et petites molécules. Le pore de type cylindrique est souvent inefficace lorsqu'une grosse molécule ou une particule colloïdale vient obstruer l'entrée du pore [Morin-Crini, 2017].

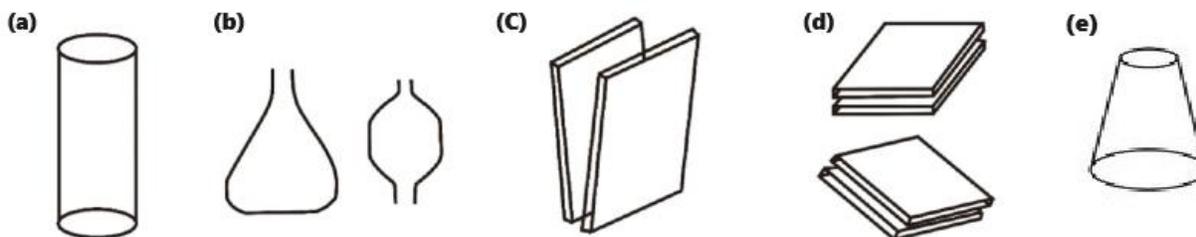


Fig.II.1 : Types de pores, (a) Pores cylindriques avec les deux extrémités ouvertes. (b) Tube à corps large ou pore en forme de bouteille d'encre. (c) Pores en forme de fente. (d) Pore étroit à plaques parallèles. (e) Pore de tube conique avec les deux extrémités d'ouverture. [XueB, 2016].

II.1.1.1.2 Surface spécifique

La propriété la plus importante affectant l'adsorption est la surface spécifique de l'adsorbant. Elle permet de mesurer la finesse des particules ; la capacité d'adsorption de l'adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique. Ainsi, plus le solide est finement divisé ou poreux, plus sa capacité d'adsorption sera grande. La connaissance de la surface spécifique présente une grande importance en catalyse et en adsorption gazeuse ou liquide. C'est une donnée essentielle permettant de caractériser les solides finement divisés et les matériaux poreux. Pour obtenir un critère de comparaison, les surfaces sont rapportées soit à l'unité de volume, soit à l'unité de masse [Henri, 2011 ; Florence, 2015].

II.1.1.1.3 Volume poreux et porosité

La porosité est définie comme le rapport du volume des pores au volume nominal total d'un corps poreux, et elle est généralement exprimée en pourcentage ou en nombre décimal. Il s'agit du paramètre de base des matériaux poreux et du facteur clé pour déterminer leurs propriétés physiques et mécaniques telles que la conductivité thermique et électrique [Liu, 2014]. Un volume poreux important évoque une plus forte capacité d'adsorption. Cependant, il peut être l'indice de pores à gros diamètre moins efficaces en adsorption. Les pores de petit diamètre privilégiés dans les procédés d'adsorption sont plus efficaces à condition d'être accessibles.

II.1.1.1.4 Distribution poreuse

Plus la taille des particules est petite, plus la surface par unité de masse est grande et plus la dissolution et l'absorption de la substance sont rapides. Une taille de particule plus grande signifie moins de surface par unité de masse, et donc, une dissolution plus lente, et une absorption plus lente ou même moins [Mackay, 2000].

II.1.1.1.5 Polarité de la surface de l'adsorbant

La polarité de la surface de l'adsorbant joue un rôle majeur vis-à-vis du type de composé pouvant être adsorbé. Les adsorbants polaires adsorberont préférentiellement l'eau et autres substances polaires. En revanche, les adsorbants apolaires dont le charbon actif sont utilisés pour l'adsorption de solvants organiques, d'odeurs, de gaz toxiques, de vapeurs acides, de phénols et de vapeurs d'hydrocarbures [Vassilis, 2006].

II.1.1.2 Facteurs liés à l'adsorbant

II.1.1.2.1 Nature de l'adsorbant

La quantité adsorbée par l'adsorbant solide dépend également de la nature de l'adsorbat. Les gaz qui se liquéfient plus facilement sont adsorbés plus facilement que les gaz qui ne se liquéfient pas facilement. La raison en est que les gaz facilement liquéfiables ont de plus grandes forces de van der Waals d'attraction [Bajpai, 1998].

II.1.1.2.2 Solubilité de l'adsorbant

La solubilité est un facteur important affectant l'adsorption. En général, le degré d'adsorption d'un soluté est inversement proportionnel à sa solubilité dans le solvant à partir duquel l'adsorption se produit. Cette règle empirique est appelée règle de « LUNDELIUS' ». Plus la solubilité est grande, plus les liaisons solutés-solvants sont fortes et donc plus l'étendue de l'adsorption est faible. Pour les séries homologues, l'adsorption de la solution augmente à mesure que la série monte et les molécules deviennent plus hydrophobes [Hudson, 2006 ; Florence, 2015].

II.1.1.3 Facteurs liés au processus d'adsorption

II.1.1.3.1 Température

Etant donné que l'adsorption est généralement un processus exothermique, selon le principe de Le-Chatelier, une augmentation de la température conduit normalement à une diminution de la quantité adsorbée. Les variations d'enthalpie d'adsorption sont généralement de l'ordre de celles de la condensation ou de la cristallisation. Ainsi, de petites variations de température ont tendance à ne pas altérer le processus d'adsorption de manière significative [Bajpai, 1998; Florence, 2015].

II.1.1.3.2 Quantité d'adsorbant

L'effet de la masse d'adsorbant détermine généralement la capacité d'un adsorbant solide pour une certaine concentration d'adsorbat dans une solution. La disponibilité des sites d'échange ou de

la surface peut contribuer à l'effet de la quantité d'adsorbant sur la capacité d'adsorption [Elsayed, 2019 ; Mahmudi, 2020].

II.1.1.3.3 Temps de contact

Le temps de contact est l'un des paramètres majeurs qui régissent les processus d'adsorption. La détermination du temps de contact optimal pour l'adsorption vise à déterminer le temps nécessaire à l'adsorbant pour absorber le maximum d'adsorbat. Le long temps de contact permet au processus de diffusion et à la fixation des molécules de soluté adsorbées de mieux se produire [Mahmudi, 2020 ; Syafiq, 2021].

II.1.1.3.4 pH du milieu

Le pH initial de la solution aqueuse a une influence sur la charge de surface de l'adsorbant d'une part et sur le degré d'ionisation ou de dissociation des groupements fonctionnels des molécules de l'adsorbat d'autre part. En effet, dans une solution acide la présence des H^+ favorise la protonation de la surface de l'adsorbant qui se charge alors positivement, à l'inverse d'une solution basique. Le point isoélectrique correspond alors au pH de la solution pour lequel la charge de la surface de l'adsorbant est nulle. Le pH affecte la spécification des ions métalliques ou des colorants et l'ionisation et la solubilité des groupes fonctionnels de surface. Pour les composés amphotères, l'adsorption est maximale au point isoélectrique [Florence, 2015 ; Elsayed, 2019].

II.1.2 Classification des isothermes d'adsorption

De nombreuses théories et modèles ont été développés pour interpréter les différents types d'isothermes, les équations résultantes pouvant être utilisées pour prédire les quantités adsorbées à partir d'un minimum d'expérimentations [Wauquier, 1998].

Comme nous venons de le voir, les phénomènes d'adsorption sont décrits par des isothermes d'adsorption, qui sont les représentations graphiques de la quantité d'adsorbat retenue par l'adsorbant en fonction de la concentration du même adsorbat en solution à l'équilibre avec l'adsorbat. La forme de ces isothermes suggère, mais ne confirment pas, le type d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les isothermes ont été classifiées en quatre types : type-C, type-L, type-H et type-S (Fig.II.2). Des isothermes plus complexes peuvent être obtenues, et sont considérés comme des isothermes hybrides des quatre types précédents [Giles, 1960 ; Ilyichev, 1992 ; Grégorio, 2006].

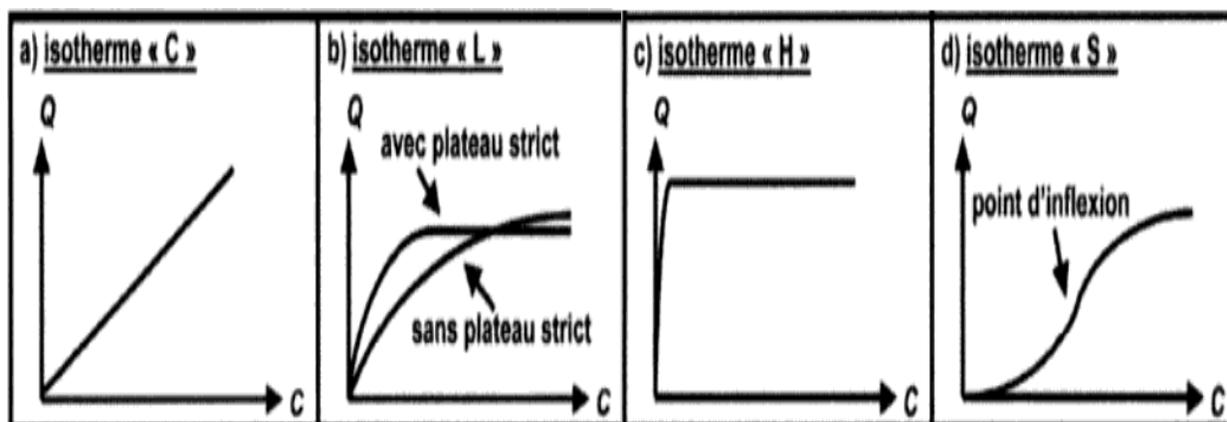


Fig.II.2 : Les quatre principaux types d'isothermes d'après Giles et Coll [Grégorio, 2006].

II.1.2.1 Isotherme de type C (“Constant partition”)

L'isotherme de type-C (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine (Fig. II.2.a). Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est le même pour n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé « coefficient de distribution » ou « coefficient de partage » : K_d ou K_p , ($L.kg^{-1}$).

Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer moins dans les pores pour déplacer le solvant.

II.1.2.2 Isotherme de type L (“Langmuir”)

L'isotherme de type L « Langmuir » indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelle. Le rapport entre la concentration retenue sur la phase solide et subsistant en solution décroît quand la concentration augmente : la courbe est donc concave (Fig. II.2.b). Ceci suggère une saturation progressive du solide. On distingue généralement deux sous-groupes (avec ou sans plateau strict de saturation). Mais il est souvent difficile de déterminer à quel sous-groupe appartient une isotherme « L » à partir de données expérimentales.

II.1.2.3 Isotherme de type H (“High affinity”)

L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente à l'origine est très élevée (Fig. II.2.c). Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situations où le composé a une si grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible.

II.1.2.4 Isotherme de type S (“Sigmoide”)

L'isotherme de type-S décrit la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbat-adsorbat est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbat. La courbe est sigmoïde et présente un point d'inflexion (**Fig. II.2.d**). Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les polluants organiques non polaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées. En effet, ils ont une faible affinité avec ces surfaces. Mais le peu de composé apolaire qui commence à être adsorbé induit la création d'une surface apolaire pour laquelle les autres molécules du même composé ont davantage d'affinité.

II.1.3 Modélisation de l'adsorption

II.1.3.1 Isotherme d'adsorption en phase liquide

L'isotherme d'adsorption est l'une des principales considérations dans la conception des systèmes d'adsorption. L'isotherme d'adsorption représente la relation entre l'adsorbat dans la phase ambiante et l'adsorbat adsorbé sur la surface de l'adsorbant à l'équilibre et à température constante. Les données expérimentales d'équilibre d'adsorption sont corrélées suivant des modèles qui mettent en relation la quantité adsorbée avec la concentration de l'adsorbat à l'équilibre et font intervenir des paramètres tenant compte de la capacité d'adsorption, comme le cas de l'isotherme de Langmuir, de l'isotherme de Freundlich, ou de l'énergie mise en jeu dans le processus d'adsorption comme le cas de l'isotherme de Temkin et de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich. Plusieurs modèles sont présentés dans la littérature ne facilitant pas le choix du meilleur d'entre eux. Le recours aux méthodes statistiques de vérification de l'adéquation du modèle apporte souvent une réponse à cette difficulté. Ainsi, l'analyse de régression linéaire et non linéaire est la méthode la plus souvent adoptée du fait qu'elle fournit un ou plusieurs critères permettant d'apprécier l'ajustement des résultats expérimentaux au modèle étudié. De plus, l'interprétation des résultats doit apporter des informations précieuses sur le mécanisme d'adsorption [**Nimibofa, Ayawei, 2017 ; Kocaoba, 2007 ; Lyu, Abdi, 2017**]. Le tableau II.1 montre les équations des modèles les plus utilisés en adsorption en phase liquide.

Tableau II.1 : Equations d'isothermes d'adsorption les plus utilisées en adsorption en phase liquide.

Modèles	Équations	Forme linéarisée	Tracé	N°
Langmuir	$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m C_e} + \frac{1}{Q_m}$	$\frac{1}{Q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$	10
Freundlich	$Q_e = K_F \sqrt[n]{C_e}$	$\ln(Q_e) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln Q_e$ vs $\ln C_e$	11
Temkin	$Q_e = \frac{RT}{B} \ln(K_T C_e)$	$Q_e = \frac{RT}{B} \ln K_T + \frac{RT}{B} \ln C_e$	Q_e vs $\ln C_e$	12
Dubinin-Radushkevich	$Q_e = q_s e^{-K_{ad} \varepsilon^2}$	$\ln(Q_e) = \ln Q_s - K_{ad} \varepsilon^2$	$\ln Q_e$ vs ε^2	13
Henry	$Q_e = K_{HE} \cdot C_e$	$Q_e = K_{HE} \cdot C_e$	Q_e vs C_e	14

II.1.3.1.1 Isotherme de type I : modèle de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit dans des sites d'adsorption énergiquement équivalents qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, et qu'il n'y pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir. Le modèle de Langmuir (**Eq.II.10**) suppose que la surface de l'adsorbant est uniforme et que l'adsorption est limitée à une seule couche moléculaire [Lyu, 2017]. L'équation isotherme de Langmuir comprend deux paramètres : une constante K_L , qui fait référence à l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant, et la quantité maximale d'adsorption Q_m .

Ces paramètres sont combinés dans une constante sans dimension nommée facteur de séparation conçue par R_L (**Eq.II.15**) indique que le type d'isotherme et donnée [Ajenifuja, 2016]

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq. II. 15}$$

Avec les fonctionnalités suivantes :

- Lorsque $R_L = 0$, le type d'isotherme est irréversible.
- Lorsque $R_L = 1$, l'adsorption est régulière (linéaire, Loi de Henry)
- Lorsque $R_L > 1$, l'affinité est faible (adsorption défavorable, désorption est préférée)
- Lorsque $0 < R_L < 1$ l'affinité est élevée (l'adsorption est favorable).

Avec :

Q_e : la quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg g^{-1}),

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg L^{-1}),

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

b : la constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption (L.mg^{-1}).

L'isotherme d'adsorption de Langmuir convient généralement pour décrire le processus de chimisorption qui s'effectue en monocouche mais sert également à décrire la physisorption notamment sur les adsorbants microporeux ne pouvant fixer plusieurs couches moléculaires.

II.1.3.1.2 Isotherme de type II : modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich (Eq.II.11) est basée sur une adsorption monocouche, non idéale et réversible qui peut être utilisée pour une adsorption multicouche sur une surface hétérogène avec une énergie et des affinités d'adsorption disparates [Mahmoodi, 2013]. Ce modèle introduit également deux paramètres : une constante K_f et un exposant de non-linéarité n (Fig.II.3) entre la concentration de la solution et l'adsorption avec les caractéristiques suivantes [Ajenifuja, 2016 ; Pimentel, 2019] :

- Si $n = 1$, alors l'adsorption est linéaire (la courbe est linéaire, loi de Henry);
- Si $n < 1$, alors l'adsorption est un processus chimique ;
- Si $n > 1$, alors l'adsorption est un processus physique.

$1/n$: est l'affinité du soluté pour l'adsorbant et représente la pente de droite et connue aussi sous le nom de facteur d'hétérogénéité et est comprise entre 0 et 1 ; plus la surface est hétérogène, plus la valeur $1/n$ est proche de 0. On distingue [Leng, 1995; Bilge, 2009]:

$1/n=1$: l'isotherme est linéaire de type C

$1/n > 1$: l'isotherme est concave de type S

$1/n < 1$: l'isotherme est convexe de type L

$1/n \ll 1$: l'isotherme est de type H

(Voir Fig.II.2)

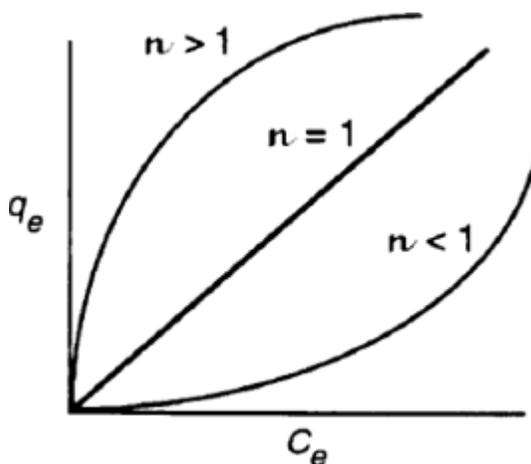


Fig.II.3 : Représentation graphique du modèle d'isotherme de Freundlich [Singh,2016].

Avec :

Q_e : la quantité d'adsorbant fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg g^{-1}),

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg L^{-1}),

K_f et $1/n$: les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité

II.1.3.1.3 Isotherme de Temkin

Le modèle isotherme de Temkin (**Eq.II.12**) suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue linéairement avec la couverture en raison des interactions adsorbant–adsorbat. De plus, l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison, jusqu'à une certaine énergie de liaison maximale [**Mahmoodi, 2013 ; Eletta, 2020**]. La diminution de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme l'implique l'équation de Freundlich. L'équation isotherme comprend également deux paramètres : la constante de liaison à l'équilibre K_T et la constante de Temkin B , qui est liée à la constante de chaleur de sorption B (**Éq. II.16**) [**Jayakumar, 2018**].

$$B = RTb^{-1} \quad \text{Éq. II. 16}$$

II.1.3.1.4 Isotherme de Dubinin-Radushkevich

L'isotherme Dubinin-Radushkevich a été appliquée pour déterminer la nature des processus d'adsorption physique ou chimique. L'équation de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (**Eq.II.13**) est plus générale, largement utilisée pour l'adsorption de surface homogène et hétérogène [**Vasudevan, 2012**]. Ce modèle contient deux paramètres : le coefficient d'activité K_{ad} utile pour obtenir l'énergie de sorption moyenne E et la capacité d'adsorption théorique Q_s de la saturation de la monocouche, alors que ε est le potentiel de Polanyi décrit comme :

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Éq. II. 17}$$

L'énergie libre moyenne de sorption par molécule d'adsorbat nécessaire pour transférer une mole d'ions de l'infini dans la solution à la surface de l'adsorbant peut être déterminée par l'équation :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{ad}}} \quad \text{Éq. II. 18}$$

II.1.3.1.5 Isotherme d'Henry

Il s'agit d'un modèle à un paramètre et de l'isotherme d'adsorption le plus élémentaire. Il propose une relation linéaire entre la quantité adsorbée et la concentration apparente de l'adsorbat, comme présenté par l'**Éq.II.14**, où Q_e est la quantité adsorbée à l'équilibre en mg/g, K_{HE} est la constante d'adsorption de Henry en L/g, et C_e est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en mg/L. Un tracé de Q_e en fonction de C_e produit une ligne droite, avec une pente égale à K_{HE} . Le modèle de Henry peut être utilisé lorsque le taux de couverture des sites d'adsorption est minimal. Il se rapproche de la tendance des données uniquement à de faibles concentrations de soluté. Par

conséquent, il montre une adsorption monocouche à des concentrations d'adsorbat initialement faibles [Shams, 2021].

II.1.3.2 Cinétique d'adsorption en phase liquide

La cinétique d'adsorption est exprimée comme le taux d'élimination de l'adsorbat de la phase fluide vers l'adsorbant où le temps impliquant le transfert de masse d'un ou plusieurs composants contenus dans un liquide vers l'adsorbant. Lorsque l'adsorption est étudiée, les aspects cinétiques doivent être évalués afin de connaître plus en détail ses mécanismes, ses caractéristiques et ses possibilités d'application. Ces données peuvent déterminer le temps de séjour pour atteindre la concentration requise de l'adsorbat, rendant possible la conception et le fonctionnement d'un équipement d'adsorption et définissant les performances dans les systèmes discontinus et continus [Dotto, 2017].

Afin de mieux comprendre la cinétique de sorption, les données cinétiques de sorption sont analysées à l'aide de différents modèles. Les modèle de pseudo-premier ordre de Lagergren [Lagergren, 1898], de pseudo-second ordre de Ho [Ho, 2000] et d'Elovich [Adeogun, 2015] ont été testés pour décrire la cinétique du processus d'adsorption.

Le tracé des courbes des équations linéaires des différents modèles cinétiques mentionnés, en fonction du temps permet de déterminer la constante de vitesse et de déduire la quantité adsorbée à l'équilibre Q_e (théorique) correspondant à chacun de ces modèles. La comparaison des quantités adsorbées théoriques et expérimentales à l'équilibre et la linéarité des graphes, nous informe sur le modèle qui correspond le mieux aux résultats expérimentaux.

II.1.3.2.1 Modèle cinétique de pseudo premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo premier ordre (PPO), également connu sous le nom de modèle de Lagergren, décrit l'adsorption d'un soluté sur un adsorbant en suivant le mécanisme du premier ordre. Dans ce modèle, on considère que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, Q_e , et la quantité Q_t adsorbée à cet instant. Cela se produit dans la première phase du processus, lorsque le nombre de sites libres disponibles est suffisant pour assurer un taux de couverture constant. Le modèle PPO s'exprime selon la forme différentielle suivante

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Eq: II. 19}$$

Dans cette équation, k_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse de la réaction. Il est fréquemment utilisé pour décrire la rapidité avec laquelle l'équilibre est atteint.

L'intégration de l'équation. (II.19) en utilisant les conditions initiales de $Q_t = 0$ à $t_0 = 0$ et $Q_t = Q_e$ à $t = t$ conduit à l'équation (II.20) :

$$\ln\left(\frac{Q_e}{Q_e - Q_t}\right) = k_1 t \quad \text{Eq: II. 20}$$

Qui peut être réécrite comme :

$$Q_t = Q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad \text{Eq: II. 21}$$

Plusieurs articles scientifiques présentent le modèle du pseudo-premier ordre comme le plus adapté pour représenter la cinétique d'adsorption.

La forme linéaire de ce modèle est donnée par :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad \text{Eq: II. 22}$$

II.1.3.2.2 Modèle cinétique de pseudo deuxième ordre

Le modèle du pseudo-second ordre (PSO) est couramment utilisé pour décrire la cinétique de fixation des polluants sur plusieurs types d'adsorbants [Kajjumba, 2018]. Dans ce modèle, on considère que la vitesse de la réaction est proportionnelle au nombre de sites actifs disponibles sur l'adsorbant qui proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, Q_e , et la quantité Q_t adsorbée à un instant donné.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq. II. 23}$$

Dans cette équation, k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) est la constante de vitesse de réaction.

Par intégration cette équation donne :

$$Q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}} \quad \text{Eq. II. 24}$$

La forme linéaire du modèle de PSO s'écrit :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad \text{Eq. II. 25}$$

II.1.3.2.3 Modèle cinétique d'Elovich

Bien que le modèle ait été initialement appliqué à des systèmes d'adsorption de vapeurs sur des solides, son applicabilité dans les procédés de traitement des eaux usées par adsorption a été redéfinie de manière significative [Kajjumba, 2018]. Le modèle Elovich est également utilisé pour décrire la cinétique du processus de chimisorption [Zeldowitsch, 1934; Alalwan, 2021]. Il est supposé que le taux d'adsorption du soluté diminue exponentiellement à mesure que la quantité de soluté adsorbé augmente. Son équation s'écrit [Pérez-Marín, 2007] :

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha e^{-\beta Q_t} \quad \text{Eq. II. 26}$$

Où α est le taux d'adsorption initiale ($mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$) et β est la constante de désorption liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption et à la chaleur d'adsorption ($\frac{g}{mg}$).

En intégrant cette équation aux conditions limites pour t de 0 à t et pour Q_t de 0 à Q_t , on obtient

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln \left[t + \frac{1}{\alpha\beta} \right] + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) \quad \text{Eq. II. 27}$$

Qui devient lorsque l'équilibre est atteint ($t \gg \frac{1}{\alpha\beta}$)

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad \text{Eq. II. 28}$$

La valeur de la quantité adsorbée lorsque $\ln t$ est égal à zéro est donné par $\frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta)$.

II.1.3.3 Modèles de diffusion

En général, lorsque l'on utilise les modèles cinétiques, tels que le PPO, PSO ou Elovich, on part du principe que la vitesse globale d'adsorption est exclusivement contrôlée par la vitesse d'adsorption de l'adsorbat à la surface de l'adsorbant. En outre, on considère que la vitesse d'adsorption de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant peut être représentée de la même manière que la vitesse des réactions chimiques [Ocampo-Pérez, 2012]. Il est bien établi que le processus global d'adsorption sur un solide poreux comprend les trois étapes simultanées suivantes (Fig. II.4) : [Claude, 1999 ; Saho, 2020] :

- **Diffusion externe** des molécules de l'adsorbat à travers les espaces interparticulaires en traversant le film liquide (couche limite) entourant les particules solides.

- **Diffusion intraparticulaire** (interne) de l'adsorbat depuis la couche limite externe jusqu'à la surface interne des particules ; la diffusion intraparticulaire peut être due à la diffusion dans le volume des pores, à la diffusion en surface ou à une combinaison des deux mécanismes. La porosité des particules (distribution, morphologie) et la tortuosité sont des facteurs clés qui influencent la diffusion dans les pores.

- **Adsorption sur un site actif** de l'adsorbant, soit par physisorption soit par chimisorption.

Dans le cas de l'adsorption réversible, il faut également inclure la désorption de l'adsorbat de la surface de l'adsorbant.

Des adsorbants différents possèdent des structures poreuses différentes et des compositions chimiques de surface différentes. Par conséquent, la vitesse d'adsorption globale peut être contrôlée par la diffusion dans les pores, à la surface ou dans la couche limite externe, ou par une combinaison de ces modes de diffusion qui s'avèrent plus lents. La 3^{ème} étape d'adsorption sur la surface de l'adsorbant étant la plus rapide n'est pas déterminante [WetM, 1963 ; Crini, 2011]. En général, la diffusion intraparticulaire contrôle le processus d'adsorption dans les systèmes caractérisés par des concentrations élevées d'adsorbat, une forte agitation et une grande taille des particules de l'adsorbant. En revanche, il a été observé que dans de nombreux systèmes la diffusion externe interparticulaire est l'étape dominante au début du processus d'adsorption (phase initiale), tandis que la diffusion intraparticulaire domine la phase de saturation de la surface d'adsorbant [Koumanova, 2003 ; Ray, 1996].

En outre, la vitesse de diffusion des molécules de l'adsorbat à travers la couche limite externe vers les pores internes et la capacité d'adsorption à l'équilibre de l'adsorbant sont fortement affectées par la température [Eletta, 2020]. En effet, la diffusion des molécules de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant étant favorisée, la dispersion et la mobilité des molécules permettent la réalisation des forces d'interaction entre les molécules de l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant et le processus d'adsorption (endothermique) est activé [Joshua, 2022].

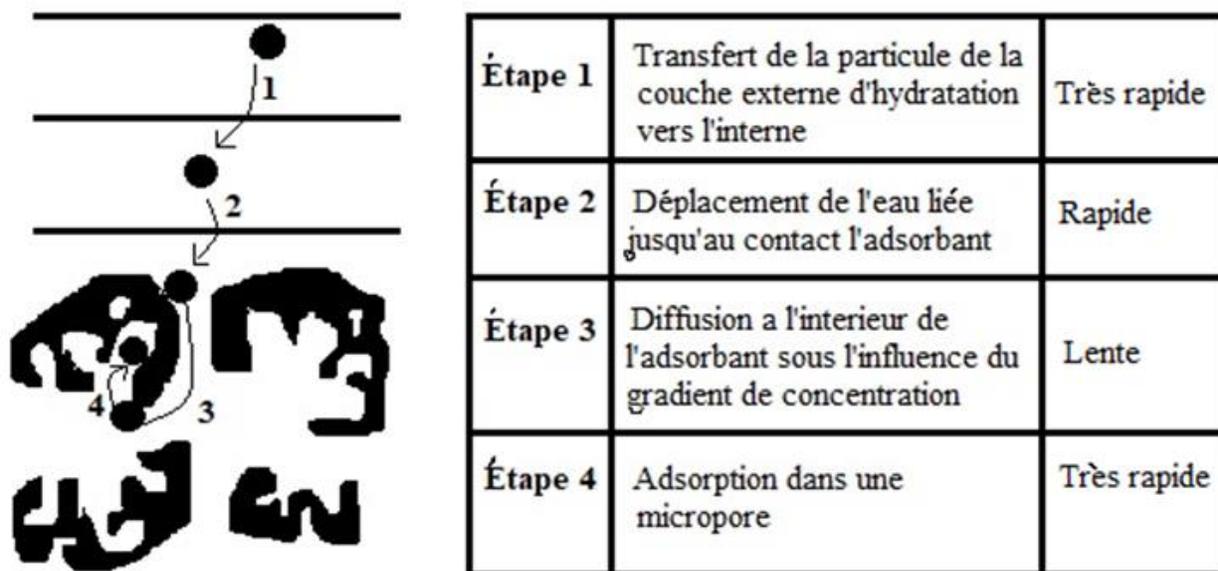


Fig.II.4 : Etapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption [Claude, 1999].

Pour identifier le mécanisme du processus d'adsorption les différents modèles de diffusion appliqués sont généralement basés sur les 3 étapes susmentionnées [Baup, 2000 ; Ocampo-Pérez, 2012]. À l'heure actuelle, les modèles de diffusion intraparticulaire de Boyd et de Weber sont les deux modèles les plus utilisés pour étudier le mécanisme d'adsorption [Malash, 2010].

II.1.3.3.1 Modèle de diffusion externe

La diffusion externe concerne le transfert du soluté de la phase liquide vers la phase solide en traversant la couche limite (film liquide) autour de l'adsorbant. Pour identifier le transfert de masse externe, on suppose que la diffusion de l'adsorbat est contrôlée par la couche limite enveloppant les particules. Spahn et Schlünder (1975) proposent l'équation suivante :

$$V \frac{dC_t}{dt} = -K_t A (C_t - C_0) \quad (\text{Éq. II. 38})$$

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation (Eq.II.39) qui permet d'identifier le transfert de masse externe [Belaid, 2011 ; An, 2020].

$$\ln \frac{C_0 - C_e}{C_t - C_e} = \left(-K_t \frac{A}{V} \right) t = K_f t \quad (\text{Eq.II.39})$$

Avec :

K_t : coefficient de diffusion externe ($cm. s^{-1}$) ;

A : aire de l'interface solide/liquide ; V : volume de solution

$\frac{A}{V}$: rapport entre la surface externe d'adsorption et le volume de la solution (cm^{-1}).

K_f : le coefficient de transfert de masse à travers le film externe.

C_0 est la concentration initiale, C_e est la concentration d'équilibre dans la phase liquide, t le temps et C_t la concentration dans la phase liquide à l'instant t.

Le tracé de $\ln \frac{C_0 - C_e}{C_t - C_e}$ en fonction du temps de réaction (t) devrait donc permettre d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble du processus d'adsorption.

II.1.3.3.2 Modèle de Boyd

Boyd et al. (1947) ont développé des modèles théoriques pour la cinétique d'échange d'ions qui vont s'appliquer également aux systèmes d'adsorption principalement pour déterminer l'étape contrôlant le processus global d'adsorption. Son expression est représentée dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Équations du modèle de Boyd

Équation	N°	
$F = \frac{Q_t}{Q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \times e^{-n^2 \times B_t}$	29	
$B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2}$	30	
$B_t = -\ln \frac{\pi^2}{6} - \ln(1 - F(t))$	31	Pour $F(t) > 0.85$
$B_t = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \frac{\pi^2 F(t)}{3}} \right)^2$	32	Pour $F(t) \leq 0.85$

Où : F est la fraction d'adsorbat adsorbée à tout moment.

B_t Une fonction mathématique de F

Q_e et Q_t ($\frac{mg}{g}$) sont la capacité d'adsorption à l'équilibre et au temps t.

D_i est le coefficient de diffusion intraparticulaire effectif d'adsorbat à la surface de l'adsorbant ($cm^2 \cdot min^{-1}$), r est le rayon de la particule d'adsorbant calculé par l'analyse par tamis et en supposant des particules sphériques et B est un paramètre [Tarun, 2018].

Selon ce modèle, si la diffusion intraparticulaire est l'étape qui contrôle le processus d'adsorption, le tracé de B_t (calculé par l'équation (31) ou l'équation (32)) en fonction du temps (diagramme de Boyd) donne une ligne droite qui passe par l'origine. Dans ce cas, les coefficients de Boyd peuvent être déterminés, par la pente de $B_t = f(t)$ et D_i ($\frac{m^2}{s}$), par l'équation (30). Si le tracé est non linéaire ou linéaire mais ne passant pas par l'origine, on peut alors conclure que la diffusion externe à travers la couche limite (1^{ère} étape) ou la réaction chimique (3^{ème} étape) sont les étapes qui contrôlent le processus d'adsorption [El-Khaiary, 2011 ; Eltaweila, 2020]. Selon Tarun et al. (2018) on peut calculer F en utilisant l'expression :

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-Bt} \quad (\text{Éq. II. 33})$$

Les diagrammes de Boyd sont souvent de nature multilinéaire. Par conséquent, des outils statistiques couplés à une analyse graphique conventionnelle sont nécessaires pour décider du nombre et de l'emplacement des points de rupture. L'analyse visuelle peut être utilisée mais elle reste subjective.

II.1.3.3.3 Modèle de Weber

Le modèle de diffusion intraparticulaire de Weber est un modèle dérivé de la deuxième loi de diffusion de Fick. Ce modèle est très largement appliqué pour explorer les systèmes d'adsorption. Pour ce modèle, on suppose que :

- La résistance à la diffusion externe de la couche limite n'est pas significative ou ne l'est que pendant une très courte période au début de la diffusion ;
- La direction de la diffusion est radiale et la concentration ne change pas avec la position angulaire ;
- La diffusivité intraparticulaire est constante et ne varie ni en fonction du temps ni en fonction de la position.

Le modèle de **Weber et Morris (1963)**. Il s'exprime

$$Q_t = K_p t^{0.5} + C \quad (\text{Éq. II. 34})$$

Où K_p est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($g^{-1}.mg.min^{-1/2}$) et C constante liée à l'épaisseur de la couche limite ($\frac{mg}{g}$), reflète l'effet de la couche limite ou l'adsorption de surface. Il a été observé que plus la valeur de C est grande, plus est importante la contribution de l'adsorption de surface dans l'étape de limitation de débit.

La représentation de Q_t en fonction de $t^{0.5}$ permet de calculer la constante de vitesse K_p et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

Urano et Tachikawa [**Lewinsky, 2007**] ont proposé un coefficient de diffusion intraparticulaire D basé sur la concentration en solides, en supposant que la vitesse de sorption est indépendante de la vitesse d'agitation, et que le transfert de masse externe n'est pas limitatif. Le coefficient de diffusion intraparticulaire D peut être déterminé en traçant la fonction :

$$f(t) = \log \left[1 - \left(\frac{Q_t}{Q_e} \right)^2 \right] \quad \text{Éq. II. 35 .}$$

La diffusivité des pores ou la diffusivité effective de l'adsorbant correspondant à la quatrième étape ou au mécanisme peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$D = 0.03 \frac{r_0^2}{t_{1/2}} \quad (\text{Éq. II. 36})$$

Où :

- $t_{\frac{1}{2}}$ (s) : temps de demi-réaction.
- r_0 (cm) : diamètre des grains de l'adsorbant.
- D ($cm^2.s^{-1}$) : coefficient de diffusion intraparticules.

Le coefficient de diffusion intraparticulaire se situant dans la plage comprise entre 10^{-11} et 10^{-13} indique que la diffusion intraparticulaire est la seule étape qui contrôle le processus d'adsorption. Le $t_{1/2}$ dans l'équation (II.36) peut être prédit à l'aide de l'équation (II.37) :

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{K_{ad}} \quad (\text{Éq. II. 37})$$

Où : K_{ad} dans l'équation (II.37) indique la constante de vitesse du premier ordre et peut être calculé pour le pseudo premier ordre de l'équation de Lagergren.

Le $t_{1/2}$ et le K_{ad} dans l'équation (II.37) ne sont valides que si le processus de sorption est du premier ordre [Yadava, 2003].

Les modèles de Boyd et de Webber, malgré leur simplicité manifeste, souffrent souvent d'incertitudes dues à la nature multilinéaire de leurs tracés. Cette multi-linéarité reflète généralement les étapes de diffusion déterminantes pour la vitesse d'adsorption : la diffusion externe (interparticulaire) pour la période initiale, puis la diffusion intraparticulaire pour le processus d'adsorption global.

II.1.3.4 Thermodynamique de l'adsorption

La thermodynamique de l'adsorption fait partie intégrante de l'étude de l'adsorption et joue un rôle essentiel dans l'estimation du mécanisme d'adsorption [Hai, 2021]. Dans la conception des systèmes d'adsorption, deux types de propriétés thermodynamiques sont nécessaires : les propriétés directement mesurables telles que la température et la concentration de l'adsorbat d'une part et la constante d'équilibre ainsi que les propriétés qui ne peuvent pas être mesurées directement telles que l'énergie d'activation, et la variation de l'enthalpie libre d'adsorption d'autre part. Ces paramètres sont des variables de conception critiques pour estimer les performances et prédire le mécanisme d'un processus de séparation par adsorption et sont également l'une des exigences de base pour la caractérisation et l'optimisation d'un processus d'adsorption [Saha, 2011].

II.1.3.4.1 Paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques que sont la variation d'enthalpie libre standard (ΔG°), la variation d'enthalpie standard (ΔH°) et la variation d'entropie standard (ΔS°) sont très importants pour vérifier la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption. Ils fournissent les informations nécessaires pour concevoir un procédé d'adsorption. ΔG° est définie par la relation bien connue en thermodynamique :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Éq.II.40})$$

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption physique est un processus spontané qui a tendance à un équilibre du système adsorbat/adsorbant pour atteindre un état plus stable. La

variation d'enthalpie libre ΔG° du système est alors négative. Cette relation suggère de considérer l'un des cas suivants [Saha, 2011] :

- ✚ ΔH° et ΔS° sont positifs et que la valeur de $T\Delta S^\circ$ est beaucoup plus grande que ΔH°
- ✚ ΔH° est négatif et ΔS° est positif
- ✚ ΔH° et ΔS° sont négatifs et que la valeur de ΔH° est plus grande que $T\Delta S^\circ$.

Une valeur négative de ΔH° implique que le phénomène d'adsorption est exothermique, tandis qu'une valeur positive implique que le processus d'adsorption est endothermique. Le processus d'adsorption dans le système solide-liquide est une combinaison de deux processus : la désorption des molécules de solvant (eau) précédemment adsorbées, et l'adsorption de l'espèce adsorbée.

Dans un processus endothermique, l'espèce adsorbée doit déplacer plus d'une molécule d'eau pour être adsorbée, ce qui entraîne le caractère endothermique du processus d'adsorption. Par conséquent, ΔH° sera positif. Dans un processus exothermique, l'énergie totale absorbée lors de la rupture de la liaison est inférieure à l'énergie totale libérée lors de la création de la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant, ce qui entraîne la libération d'énergie supplémentaire sous forme de chaleur. Par conséquent, ΔH° sera négatif. La valeur de ΔH° fournit un autre indicateur relatif au type du processus d'adsorption, physique ou chimique. La chaleur dégagée lors de l'adsorption physique est du même ordre de grandeur que les chaleurs de condensation, c'est-à-dire de 2,1 à 20,9 kJ mol⁻¹, tandis que les chaleurs de chimisorption se situent généralement dans une fourchette de 80 à 200 kJ mol⁻¹. Le tableau II.3 résume les scénarios de modifications de l'enthalpie et de l'entropie. Une valeur positive de ΔS° reflète l'affinité de l'adsorbant pour l'espèce adsorbée qui est davantage piégée sur la surface de l'adsorbant. De plus, une valeur positive de ΔS° suggère un caractère aléatoire accru à l'interface adsorbat/adsorbant avec certains changements structurels dans l'adsorbat et l'adsorbant. En effet, les molécules de solvant (eau) adsorbées au préalable seront, déplacées par les molécules de l'espèce adsorbée et gagnent plus d'entropie de translation que n'en perdent les molécules adsorbées, ce qui permet la prédominance du caractère aléatoire dans le système. La valeur positive de ΔS° correspond également à une augmentation du degré de liberté de l'espèce adsorbée. Une valeur négative de ΔS° suggère que le processus d'adsorption est régi par l'enthalpie. Une valeur négative de ΔS° implique également une diminution du désordre à l'interface solide/liquide au cours du processus d'adsorption, ce qui permet aux molécules adsorbées de fuir la phase solide vers la phase liquide. Par conséquent, la quantité d'adsorbat susceptible d'être adsorbée diminuera (désorption).

La variation d'enthalpie d'un processus d'adsorption est liée à la constante d'équilibre par l'équation [Rytwo, 2003 ; Bouberka, 2005 ; Raghav, 2018] :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{Éq.II.41})$$

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{Éq.II.42})$$

Où ΔG° est la variation d'enthalpie libre ($kJ.mol^{-1}$), R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$), T est la température absolue (K), et K_d est la constante d'équilibre (constante de distribution).

Les valeurs de ΔH° et ΔS° peuvent être calculées à partir de l'équation de Van't Hoff comme suit:

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{Éq.II.43})$$

En effet, le tracé de $\ln(K_d)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite de pente ($\Delta H^\circ/R$) et d'ordonnée à l'origine ($\Delta S^\circ/R$).

Tableau II.3 : Résumé des quatre scénarios de modifications de l'enthalpie et de l'entropie

	$\Delta H^\circ > 0$ (endothermique)	$\Delta H^\circ < 0$ (exothermique)
$\Delta S^\circ > 0$ (Augmentation de l'entropie)	$\Delta G^\circ < 0$ à haute température $\Delta G^\circ > 0$ à basse température Le processus est spontané à haute température	$\Delta G^\circ < 0$ à n'importe quelle température Le processus est spontané à n'importe quelle température
$\Delta S^\circ < 0$ (Diminution de l'entropie)	$\Delta G^\circ > 0$ à n'importe quelle température Le processus n'est pas spontané, quelle que soit la température	$\Delta G^\circ < 0$ à basse température $\Delta G^\circ > 0$ à haute température Le processus est spontané à basse température

II.1.3.4.2 Chaleur d'adsorption isostérique (ΔH_x)

La chaleur isostérique d'adsorption ($\Delta H_x, KJ.mol^{-1}$) représente la quantité de chaleur libérée au cours de l'adsorption. Elle dépend de la force d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant, de la structure et de la composition chimique des adsorbants notamment la distribution des pores et l'existence de centres métalliques ouverts insaturés [Hirscher, 2010]. Les adsorbants microporeux produisent préférentiellement de fortes interactions moléculaires avec l'adsorbat par rapport aux adsorbants méso- et macroporeux. D'autre part, l'existence de centres métalliques ouverts chez certaines familles d'adsorbants tel que les zéolites et MOFs favorise les interactions encore plus fortes avec l'adsorbat. La chaleur isostérique d'adsorption est d'une importance capitale pour la conception des équipements de procédés d'adsorption car elle peut augmenter la température du système de manière significative.

La chaleur isostérique d'adsorption est déterminée suivant deux méthodes essentielles : par calorimétrie ou à partir des isothermes d'adsorption. La calorimétrie permet de mesurer la chaleur différentielle d'adsorption qui sert de calculer la chaleur isostérique d'adsorption. En effet, La chaleur isostérique d'adsorption est définie comme la différence entre l'enthalpie de la phase gaz en équilibre et l'enthalpie de la phase adsorbée. Elle peut être calculée à partir de l'équation de Clausius – Clapeyron en adoptant l'hypothèse que le gaz (adsorbat) se comporte comme un gaz parfait et que le volume de la phase adsorbée est négligeable par rapport à celui de la phase gaz [Zukal, 2010]:

$$-\Delta H_x = q_d + RT \quad (\text{Éq. II. 44})$$

Où : q_d est la chaleur différentielle [Attard, 1998].

La chaleur isostérique d'adsorption peut être également calculée à partir de la mesure expérimentale des isothermes d'adsorption en appliquant l'équation thermodynamique de Van't Hoff [Saha, 2011 ; Gautam, 2016 ; Ghosal,2018] :

$$\frac{d(\ln C_e)}{dT} = -\frac{\Delta H_x}{RT^2} \quad (\text{Éq. II. 45})$$

L'intégration de cette expression donne lieu à l'expression suivante :

$$\ln C_e = -\left(\frac{\Delta H_x}{R}\right)\frac{1}{T} + K \quad (\text{Éq. II. 46})$$

Où C_e est la concentration d'adsorbat à l'équilibre dans la solution ($mg.L^{-1}$), ΔH_x est la chaleur isostérique d'adsorption ($kJ.mol^{-1}$), R est la constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}K^{-1}$), et T est la température (K), K est une constante. En traçant les courbes $\ln(C_e)$ en fonction de $1/T$ pour différentes valeurs de la quantité adsorbée, la pente de ces courbes est directement proportionnelle à la chaleur isostérique.

En effet la relation ci-dessus est une approximation obtenue en supposant que le gaz est parfait et que le volume spécifique du gaz est largement plus grand que celui de la phase adsorbée.

II.1.3.4.3 Énergie d'activation (E_a)

L'énergie d'activation fait référence à la quantité minimale d'énergie qui doit être surmontée pour qu'une interaction spécifique adsorbat-adsorbant ait lieu [Thanh, 2018]. Pour calculer l'énergie d'activation du processus en utilisant l'équation d'Arrhenius, nous utilisons :

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (\text{Éq. II. 47})$$

La forme log-linéaire de cette équation peut être écrite

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Éq. II. 48})$$

Pour de faibles valeurs de E_a (5 à 40 kJ/mol) l'adsorption est physique et pour des valeurs plus élevées (40 à 800 kJ/mol) l'adsorption est plutôt chimique [Raghav, 2018].

A est le facteur pré-exponentiel (appelé aussi facteur de fréquence) tenant compte de la fréquence des collisions et des effets stériques.

II.1.3.4.4 Probabilité d'adhésion à la surface (s^*)

La probabilité d'adhésion à la surface de l'adsorbant, notée s^* , est la probabilité que des molécules soient piégées sur des surfaces et adsorbées chimiquement ou physiquement. Sa valeur se situe dans la plage $0 < s^* < 1$ et dépend de la température du système. La probabilité que l'adsorbat adhère à la surface de l'adsorbant est très élevée si $s^* \ll 1$, cette valeur confirme le processus de sorption est la physisorption et l'inverse est vrai aussi [Najim, 2009; Zurayk, 2015]:

$$S^* = (1 - \theta)e^{-E_a/RT} \quad (\text{Éq. II. 49})$$

Où θ est le taux de couverture (recouvrement) de surface définie par

$$\theta = 1 - \frac{C_e}{C_o} \quad (\text{Éq. II. 50})$$

L'Equation II.49 peut s'écrire :

$$\ln(1 - \theta) = \ln S^* + \frac{E_a}{RT} \quad (\text{Éq. II. 51})$$

Le tracé de $\ln(1 - \theta)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ donne une droite de pente $\frac{E_a}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln S^*$. L'amplitude de l'énergie d'activation détermine le type d'adsorption, qui est principalement physique ou chimique.

II.1.3.4.5 Paramètres d'activation

Les paramètres d'activation thermodynamique du processus, telles que l'enthalpie d'activation (ΔH^*), l'entropie d'activation (ΔS^*) et l'enthalpie libre d'activation (ΔG^*) permettent de savoir si le processus d'adsorption suit un complexe activé, ils sont calculés par l'équation d'Eyring

$$\frac{\ln k}{T} = \ln \frac{k_b}{h} + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (\text{Éq. II. 52})$$

Où k est la constante de vitesse d'adsorption, k_b est la constante de Boltzman ($1,3807 \times 10^{-23} J.K^{-1}$), h est la constante de Plank ($6,6261 \times 10^{-34} J.s$), R est la constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$), et T est la température (K). Les valeurs de ΔH^* et ΔS^* peuvent être déterminées à

partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine d'un tracé de $\ln k/T$ par rapport à $1/T$. Ces valeurs peuvent être utilisées pour calculer ΔG^* à partir de la relation :

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (\text{Éq. II. 53})$$

Les valeurs positives de ΔG^* suggère que le phénomène d'adsorption nécessite une certaine énergie d'une source externe pour convertir les réactifs en produits. Une valeur négative de ΔH^* suggère que le phénomène d'adsorption est exothermique alors qu'une valeur positive implique que le processus d'adsorption est endothermique. Une valeur négative de ΔS^* suggère que le processus d'adsorption implique un mécanisme associatif. L'adsorption conduit à l'ordre par la formation d'un complexe activé entre l'adsorbat et l'adsorbant. De plus, il indique qu'aucun changement significatif ne se produit dans les structures internes de l'adsorbant pendant le processus d'adsorption. Alor qu'une valeur positive suggère que le processus d'adsorption implique un mécanisme dissociatif. De tels phénomènes d'adsorption ne sont pas favorables aux hautes températures [Saha, 2011].

II.1.4 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption de substances de différente nature sur des ZIFs impliquent souvent des interactions moléculaires de Van der Waals, des liaisons atomiques de type π et des réactions de complexation [Eletta, 2020]. Les différents mécanismes d'adsorption des polluants par les ZIFs sont résumés dans le tableau II.4. On peut observer que les ZIFs ont en général un pH_{pzc} élevé et possèdent pour la plupart une charge de surface nette positive à pH acide et neutre [Joshua, 2022].

Tableau II.4: Mécanisme d'adsorption des polluants par les ZIFs

Adsorbant	Adsorbat	pH optimal	pH_{pzc}	Mécanisme d'adsorption	Réf.
ZIF-8	Rouge Congo	7.8	10	Interactions π - π	[Jiang, 2016]
ZIF-67	Rouge Congo	6.0	9.0	Interactions électrostatiques, interactions π - π , complexes de coordination	[Thanh, 2018]
ZIF-L	As (III)	10.0	10.25	Interactions électrostatiques, complexation de la sphère interne	[Nasir, 2018]
ZIF-67	Vert malachite	Effet insignifiant du pH		Interactions π - π	[Lin, 2015]
ZIF-8	Cu (II)	Peu d'effet (3-6)		Echange d'ion	[Zhang, 2016]
ZIF-8	Cr (IV)	N'est pas nécessaire		Interaction électrostatique (interaction de van der Waals)	[Niknam, 2017]

La figure II.5 illustre les mécanismes proposés d'adsorption du Rouge Congo [Thanh, 2018] et du Vert Malachite [Lin, 2015] sur le ZIF-67.

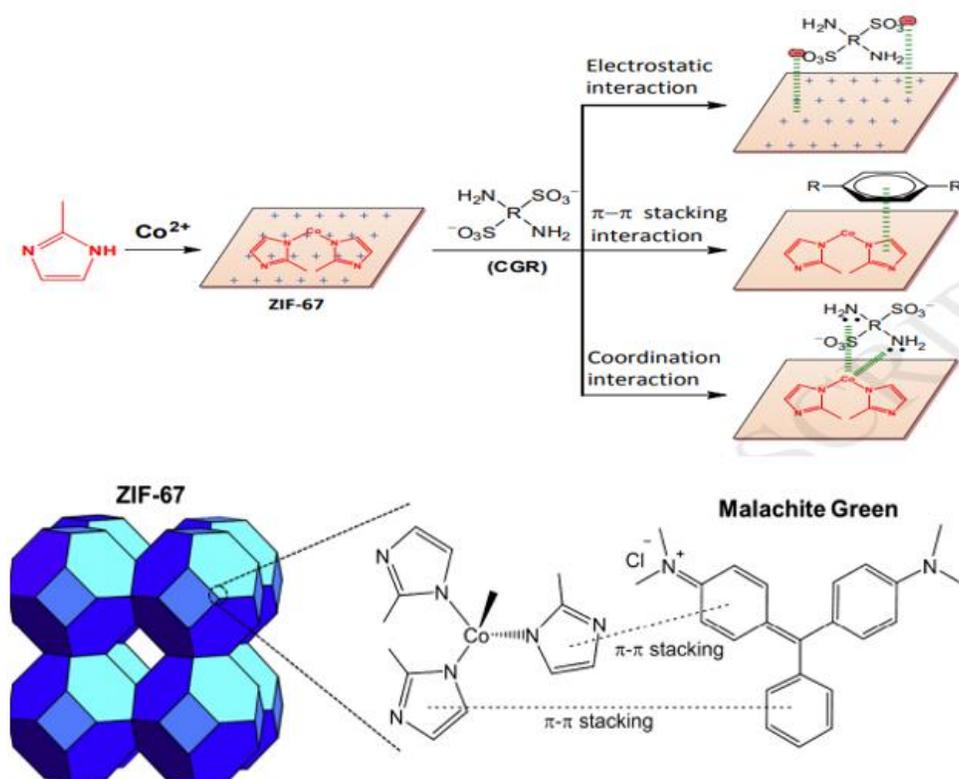


Fig.II.5 : Mécanismes proposés d'adsorption du rouge Congo et le Vert malachite sur le ZIF-67.

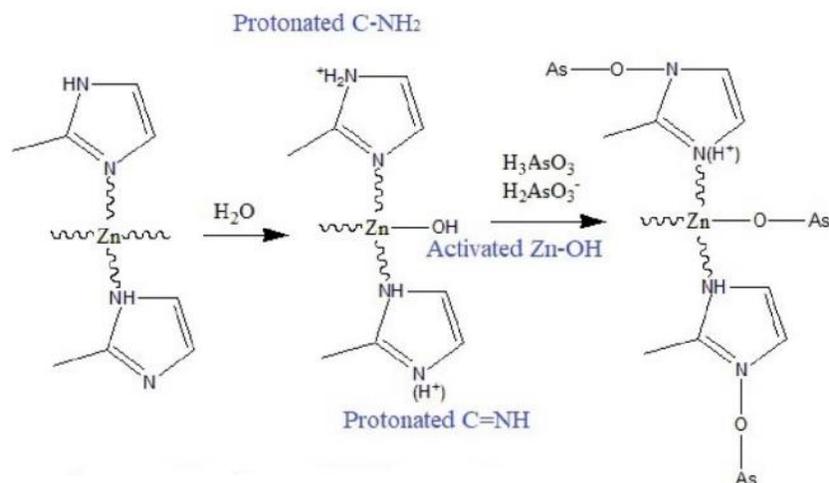


Fig.II.6: Mécanisme proposé d'adsorption d'arsénite par ZIF-L [Nasir, 2018].

La figure II.6 illustre les mécanismes proposés d'adsorption d'arsénite sur ZIF-L. L'adsorption d'arsénite sur ZIF-L implique la rupture d'une partie de Zn-N dans la structure de ZIF-L par la présence d'eau pour former de l'hydroxyle Zn activé (Zn-OH) et des atomes d'azote protonés tels que $C = NH^+$ et $C - NH_2^+$. Une fois l'arsénite introduit dans la solution, ce Zn-OH activé va subir un processus de substitution pour former une nouvelle liaison de Zn-O-As qui devrait devenir le principal groupe de transition pour l'adsorption de l'arsénite. En plus de cela, les atomes d'azote

protonés tels que $C = NH^+$ et $C - NH_2^+$ fournissent des sites positifs aux ZIF-L pouvant intervenir dans l'attraction électrostatique des ions arsénites négatifs tels que $H_2AsO_3^-$ [Nasir, 2018].

II.1.5 Désorption et réutilisation

Les études de désorption et de régénération sont importantes dans la conception de systèmes d'adsorption industriels. La désorption peut se produire soit par traitement thermique, soit par des agents désorbants appropriés. Ces agents de désorption/régénération de l'adsorbant sont utilisés à différentes concentrations et également testée sur plusieurs cycles. [Sorokhaibam, 2014]. Cette méthode peut être déterminée en lavant les adsorbants utilisés avec des éluants tels que l'éthanol acide, l'hydroxyde de sodium, l'éthanol, le méthanol, le chlorure de sodium, l'acide chlorhydrique, etc., puis en les récupérant par filtration et séchage. Les ZIFs peuvent être réutilisés pendant 3 à 4 cycles avec des performances allant jusqu'à plus de 70 % de rétention [Joshua, 2022]. Il a été rapporté que le ZIF mésoporeux utilisé pour adsorber les organo-arséniques et l'arséniate, peut être réutilisé après trois lavages à l'éthanol acide [Zhao, 2020]. Le ZIF-8 peut être régénéré avec de l'eau (4×20 ml) pendant douze heures, puis activé à 80°C sous vide pendant une nuit [Lyu, 2017]. Le ZIF-8 peut aussi être régénéré en utilisant une solution alcaline (pH=12) suivie d'un lavage à l'eau distillée et séchage sous vide à 50°C pendant une nuit [Abdi, 2017]. Le ZIF-67 peut également être régénéré de manière pratique par lavage à l'éthanol jusqu'à 4 cycles en gardant une efficacité de 95 % de rétention [Lin, 2015].

II.2 Adsorption des colorants industriels

II.2.1 Généralités sur les colorants

Les colorants ont généralement une origine synthétique et des structures moléculaires aromatiques complexes qui provoquent un changement permanent ou temporaire de couleur d'un matériau, ce qui les rend plus stables et leur biodégradation plus difficile. Les colorants sont largement utilisés dans les industries du cuir, de l'alimentation, du textile, du papier, du caoutchouc et du plastique. Les colorants, même à faible concentration, affectent la vie aquatique et le réseau trophique. De nombreux colorants industriels sont toxiques, cancérigènes et mutagènes, provoquant une sensibilité cutanée et des maladies oculaires. Par conséquent, leur élimination des eaux usées est d'un grand intérêt [William, 2019]. Environ 100 000 colorants disponibles dans le commerce sont produits, à raison de 7×10^5 tonnes par an et 2 % des colorants produits sont généralement rejetés dans les systèmes aquatiques sous forme d'effluents. Certains colorants sont

cancérogènes pour l'homme, causent des maladies aiguës ou chroniques et contiennent des substances toxiques dangereuses pour les poissons et autres organismes aquatiques [Hasan, 2015]. Les eaux usées, principalement rejetées par les industries du textile, de la tannerie, de l'impression et de l'alimentation, contiennent des colorants, qui sont une source de pollution grave en raison de leur non biodégradabilité. Les colorants basiques, acides, réactifs et dispersés largement utilisés affectent la nature de l'eau en réduisant les réactions photosynthétiques. De plus, certains colorants sont toxiques et même cancérigènes. C'est pour cette raison que le traitement des eaux résiduaires industrielles par élimination des colorants qui y sont contenus est une préoccupation majeure aussi bien des industriels concernés que celle des organisations environnementales.

II.2.1.1 Le vert de bromocrésol (VBC)

Le vert de bromocrésol est un colorant de la famille des triphénylméthanes (anioniques) avec une formule globale $C_{12}H_{14}Br_4O_5S$ et sa forme développée est illustré dans la figure II.7.A. Il est utilisé comme indicateur de pH et comme colorant de suivi pour l'électrophorèse sur gel d'agarose d'ADN et a d'autres utilisations notamment comme colorant textile (Tables. II.5) [Sabnis, 2008 ; Shokrollahi, 2011]. En milieu acide, il reste sous forme de solide marron clair ; tandis qu'en pH alcalin (sel de sodium), il paraît vert foncé. En solution aqueuse, il se dissocie en forme mono anionique (pKa de 4,8) et prend une couleur jaune et à un pH plus élevé, il devient di-anionique de couleur bleue [Shokrollahi, 2011]. En conséquence, à pH bas, les surfaces des adsorbants chargées positivement attirent les molécules de VBC et à pH élevé elles les repoussent. Ce cas de figure a été observé pour l'élimination du VBC de l'eau par sublimation au solvant [Lu, 2007] ou par adsorption sur différents adsorbants comme le charbon actif [Ghaedi, 2012 ; Özdemir, 2015], les composites de polyméthacrylate de chitosane [Liu, 2019], Ziziphus nummularia [Shokrollahi, 2011].

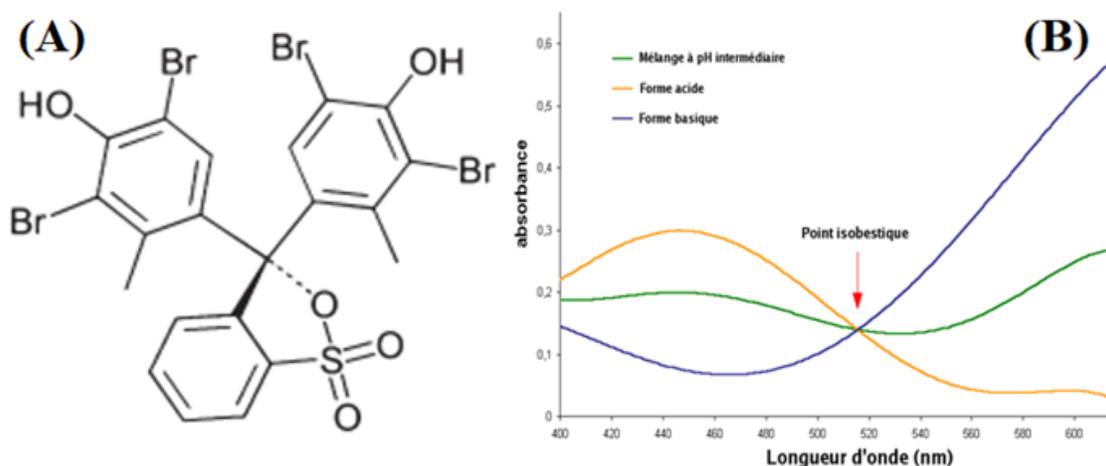


Fig.II.7: (A) Structure chimique, (B) point isobestique du vert de bromocrésol.

Les formes acides et basiques de ce colorant ont un point isobestique dans leur spectre autour de 515 nm (**Fig.II.7.B**). Cependant, il fait partie des colorants trouvés comme polluant de l'environnement affectant la vie aquatique, la santé humaine par la consommation d'eau et de nourriture [Ghaedi, 2012].

Tableau II.5: Propriétés et applications du VBC

Classe chimique/colorant	Sulfonephthaléine
Formule moléculaire	$C_{21}H_{14}Br_4O_5S$
Poids moléculaire	698,01
Poids moléculaire	3,8–5,4
Variation de couleur au pH	Jaune (3,8) à bleu-vert (5,4)
<i>pKa</i>	4,7 ; 4,6
Forme Physique	Cristaux légèrement jaunâtres-brunâtres
Solubilité	Peu soluble dans l'eau ; soluble dans l'éthanol, l'éther, l'acétate d'éthyle
UV-Visible (λ_{max})	423 nm, 444 nm, 617 nm
Point de fusion	218–219°C
Point d'ébullition (Calcd.)	626,0 ± 55,0°C Pression : 8.9326 10 ⁻² MPa
Synthèse	Méthodes synthétiques
Principales applications	Matrice sol-gel, piles à combustible, capteurs, dispositif d'affichage, encres, peintures, testeur d'ammoniac, système d'emballage, textiles, produits de nettoyage, détergents, cosmétiques, couches, identification du riz frais et rassis, surveillance de la détérioration du poisson, détection des glucides, bactéries lactiques, traitement des néoplasmes, cancer, méthode de test des infections vaginales, médicaments psychoactifs, matériaux dentaires
Innocuité/Toxicité	Effets dans l'environnement, cholestase, mutagénicité

II.2.1.2 L'orange de méthyle (MO)

L'orange de méthyle [(MO) diméthylaminoazobenzènesulfonate] est un colorant anionique azoïque acide. Il est couramment utilisé dans les Industries textiles, les expériences de laboratoire, les cosmétiques, les encres, le papier, les médicaments et les colorants. Ce colorant synthétique organique soluble dans l'eau a une très grande colorabilité et présente une couleur orange vif lorsqu'il est dissous dans l'eau. Comme le montre la figure II.8. Les colorants azoïques tels que le MO contiennent des groupes aromatiques et $-N=N-$ dans leurs molécules, qui sont hautement toxiques, cancérigènes et tératogènes [Bai, 2019 ; Darwish, 2019 ; Haque, 2020], et sont nocifs pour l'environnement et les organismes [Rita, 2012 ; Mittal, 2020], très toxique pour la vie aquatique et causent de nombreux problèmes pour la santé humaine [Ghaedi, 2015; Darwish, 2019]. Ainsi, les eaux usées contenant des colorants doivent être traitées de manière inoffensive et les composants de colorant doivent être éliminés afin de les rejeter dans le milieu aquatique naturel ou d'effectuer une utilisation secondaire [YangL, 2014 ; Shair, 2021].

Le méthyl orange présente un changement de couleur du rouge au jaune avec une basicité croissante suivant la réaction présentée dans la figure II.8.A [Barbosa, 2005]. Les formes acides et basiques de méthyl orange ont un point isobestique dans leur spectre autour de 469 nm (Fig.II.8.B) [Elmas, 2020]. Le tableau II.6 résume les propriétés et utilisation du MO [Sabnis, 2008].

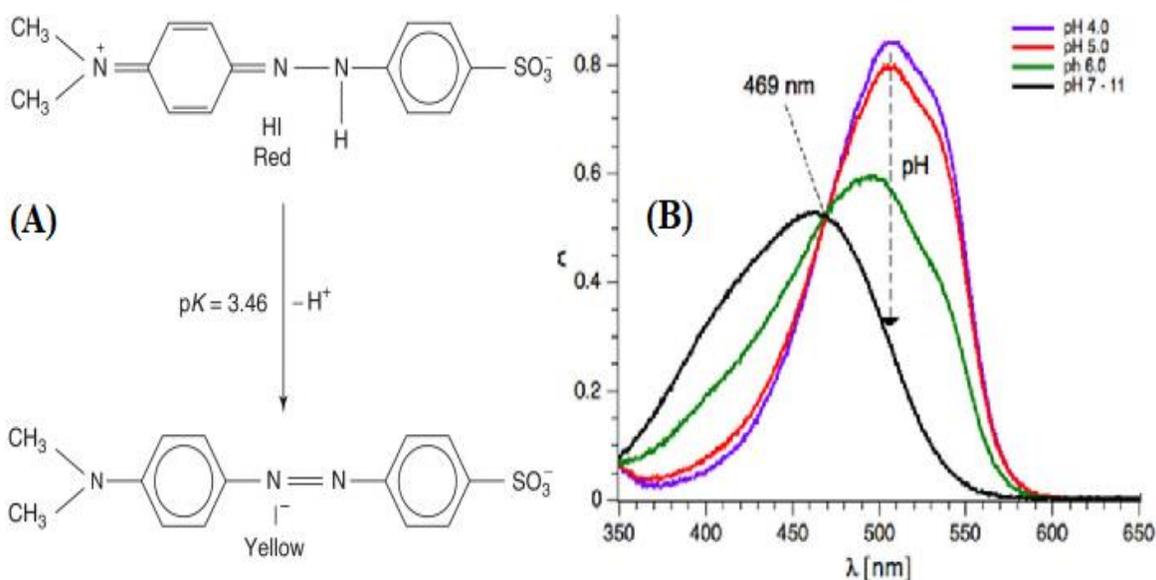


Fig.II.8: (A) Structure chimique et leur forme selon le pH, (B) point isobestique de MO.

Tableau II.6: Propriétés et applications du MO

CA Index Name	Acide benzènesulfonique, 4-[[4-(diméthylamino)phényl]azo]-, sel de sodium
Numéro de registre	CAS 547-58-0
Numéro d'index de Merck	6105
Formule moléculaire	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ O ₃ Na
Poids moléculaire	327,34
Classe chimique/colorant	Azoïque
Point de fusion	>300°C
Synthèse Méthodes	Synthétiques
UV-Visible (λ_{max})	507 nm, 522 nm, 464 nm
Plage de pH	3,0 à 4,4
Changement de couleur	Rouge (3,0) à jaune (4,4)
pKa	3,76, 3,40
Forme physique	Poudre d'orange
Solubilité	Légèrement soluble dans l'eau, plus soluble dans l'eau chaude ; pratiquement insoluble dans l'éthanol
Principales applications	Cristaux liquides, couches minces, capteurs, matrice sol-gel, guides d'ondes, chimie hôte-invité, dispositif d'affichage, inhibiteur de corrosion, revêtements de verre, peintures, matériaux de pansement, produits pharmaceutiques, matériaux dentaires, mesure de l'acide nucléique
Innocuité/Toxicité	Cancérogénicité, génotoxicité, mutagénicité

II.2.2 Elimination du VBC et du MO par adsorption

Plusieurs recherches ont été orientées sur l'élimination du vert de bromocrésol et du méthyle orange par adsorption (**Tableau II.7**). Cependant, les résultats disponibles ne concernent que les travaux menés aux laboratoires en utilisant le plus souvent le système batch. Bien que certains adsorbants aient montré leur efficacité dans l'élimination de ces polluants, à l'échelle industrielle l'emploi de ces adsorbants n'a pas été signalé. Les paramètres de coût sont plutôt prépondérants quant au choix des adsorbants qui tombent souvent sur les adsorbants courants tels que les charbons actifs ou les zéolites.

Tableau II.7: Quelques adsorbats utilisés pour l'élimination de VBC et le MO dans le milieu aqueux.

Adsorbant	q (mg.g ⁻¹)	Références	
Vert de bromocrésol	Ziziphus nummularia	6.21	[Shokrollahi, 2011]
	Cd(OH) ₂ nanowire loaded on AC	108.7	[Ghaedi, 2012]
	Bryophyllum pinnatum	195.13	[Junior, 2015]
	Tiges de coton activées	222.22	[Özdemir, 2015]
	Films électrofilés (acide polylactique + gélatine)	2.92	[Sokolova, 2018]
	Phragmites karka	392.3	[Murmu, 2018]
	Nanofibres de Chitine	18.02	[Salmalian, 2019]
	Fe ₃ O ₄ @MWCNT/CD	34.18	[Moghimi, 2021]
	ZIF-11	150.0	[LamariBCG, 2021]
	Epi de maïs	14.153	[Onu, 2022]
Méthyl orange	PED-MIL-101	187	[Haque, 2010]
	ED-MIL-101	130	
	MOF-235	477	[Haque, 2011]
	Amino-MIL-101(Al)	188	[Haque, 2014]
	Microparticules de chitosane monodispersées	182	[Dong, 2015]
	Fe ₃ O ₄ -PSS@ZIF-67	738	[Yang, 2018]
	MZIF-67	783	
	Microspheres creuses de bisulfure de molybdène	41.52	[Yanhong, 2019]
	MOFs à base de zirconium fonctionnalisé par des amines	148.4	[Lv, 2019]
	Nano particules d'oxyde de nickel	370.37	[Darwish, 2019]
	Nano particules d'oxyde de cuivre	217.39	
	ZIF8	19.4	[Tran, 2020]
	ZIF-11	178.57	[LamariMO, 2021]
	Nanotubes d'halloysite (HNT)	13.56	[Zhu, 2021]
	Nanotubes de chrysotile (ChNT)	31.46	
Charbon actif dérivé d'écorces d'orange et de citron	33	[Denga, 2022]	

II.3 Adsorption d'ions de métaux lourds

Les métaux lourds sont caractérisés par des propriétés chimiques particulières qui les rendent toxiques à la fois pour les êtres humains et pour les organismes vivants du règne animal et végétal. Parmi les ions métalliques, le chrome, le plomb, le cadmium et le manganèse se distinguent en tant que poisons cumulatifs toxiques, malheureusement largement exploités dans l'industrie. Leur présence même en petites quantités dans les eaux résiduaires industrielles constitue un danger pour l'environnement. Leur élimination peut s'effectuer en utilisant notamment divers matériaux d'origine synthétique, naturelle ou biologique qui ont montré une capacité de retenir des quantités significatives de ces métaux lourds en solution aqueuse.

II.3.1 Sources et toxicités des métaux lourds

Les métaux lourds qui se retrouvent dans les milieux aquatiques ont des origines variées, à la fois naturelles et d'origine humaine. Les sources naturelles incluent notamment l'activité volcanique. En revanche, les sources anthropogènes comprennent :

- Les rejets industriels.
- Les eaux usées domestiques ainsi que les écoulements d'eaux pluviales en milieu urbain.
- Le lessivage des métaux provenant des décharges d'ordures ménagères et des déchets solides.
- Les apports de métaux issus des zones rurales, tels que les métaux contenus dans les pesticides.
- Les sources atmosphériques, telles que la combustion de carburants fossiles, l'incinération des déchets et les émissions industrielles.
- Les activités pétrochimiques.
- Les rejets des opérations minières.

Les métaux lourds sont responsables de graves effets sur la santé, tels qu'un ralentissement de la croissance et du développement, le cancer, des dommages aux organes, des atteintes au système nerveux, et, dans des cas extrêmes, le décès. Une exposition à certains métaux, tels que le mercure et le plomb, peut également entraîner le développement de l'auto-immunité, où le système immunitaire de la personne attaque ses propres cellules. Cela peut conduire à des maladies articulaires telles que la polyarthrite rhumatoïde, ainsi qu'à des affections des reins, du système circulatoire, du système nerveux, et à des dommages au cerveau fœtal. Le tableau II.8 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où proviennent les métaux présents dans

l'environnement, leurs niveaux maximaux de contaminants (NMC) et leurs conséquences potentielles [Barakat, 2011 ; SGavhane, 2021].

Tableau II.8: Liste des métaux lourds les plus courants, leurs NMC, sources et conséquences potentielles.

Métal lourd	NMC (ppm)	Source	Conséquences potentielles
Arsenic (As)	0.05	Fonderies de métaux, pesticides, fongicides, peinture, industries textiles, combustibles fossiles	Bronchite, dermatite (irritation de la peau)
Cadmium (Cd)	0.01	Soudage, Galvanoplastie, Pesticides, Engrais, Batteries CdNi, Usine de fission nucléaire, Produits en PVC	Lésions rénales, Bronchite, Troubles gastro-intestinaux, Moelle osseuse, Cancer
Chrome (Cr)	0.05	Galvanoplastie, Industries métallurgiques, Textile, Tannerie, Caoutchouc, Photographie	Perte de cheveux rapide, Problème respiratoire
Cuivre (Cu)	0.25	Galvanoplastie, Déchets électroniques, Pesticides, Exploitation minière,	Défaillance du cerveau et des reins, Sévère, Irritation intestinale
Plomb (Pb)	0.006	Émissions automobiles, Exploitation minière, Combustion du charbon, Peinture, Pesticide, Tabagisme, Eaux usées	Atteintes au foie, aux reins, gastro-intestinales, retard mental chez les enfants
Mercure (Hg)	0.00003	Pesticides, piles, industrie papetière, eaux polluées, instruments scientifiques, industries chimiques	Dommmages au système nerveux
Nickel (Ni)	0.20	Galvanoplastie, Moulage à base de zinc, Industries des batteries, Industries sidérurgiques, Engrais	Immunotoxiques, Neurotoxiques, Génotoxiques, Hépatotoxiques, Cancers des poumons, de la gorge et de l'estomac, Chute rapide des cheveux
Zinc (Zn)	0.80	Raffineries, Fabrication de laiton, Placage de métaux, Immersion d'idoles peintes, Galvanisation	Les vapeurs de zinc ont un effet corrosif sur la peau, endommagent la membrane nerveuse

II.3.2 Méthodes d'Élimination et de Remédiation des métaux lourds

Les méthodes telles que l'adsorption, l'échange ionique, la séparation par membrane, la coagulation, la précipitation chimique, l'extraction, la dialyse et la séparation électrochimique ont été démontrées comme efficaces dans l'élimination des ions de métaux lourds à partir de milieux aqueux, y compris les ions de chrome hexavalent. Parmi ces différentes méthodes, l'adsorption est probablement le processus qui se distingue le plus par son efficacité en restant économiquement viable, respectueux de l'environnement et prometteur sur le plan technologique. Récemment, divers adsorbants tels que les charbons activés, les oxydes métalliques à base de fer, les structures métallo-organiques, les matériaux polymères et à base de biomasse ont été utilisés pour

l'élimination des métaux lourds. En particulier, les matériaux polymères se sont révélés très efficaces pour adsorber le $Cr(VI)$, et leurs structures hautement ramifiées peuvent être facilement fonctionnalisées pour adsorber sélectivement et éliminer différents ions de métaux lourds [Yadav, 2019 ; JangEH, 2020]. Le tableau II.9 montre quelques exemples des matériaux utilisés dans l'élimination des métaux lourds et leur mécanisme d'action.

Tableau II.9 : Des matériaux utilisés dans la décontamination de l'eau par les métaux lourds.

Nanomatériel	Mécanisme	Métal	Références
Fer à valent zéro	Catalyse	Cr^{6+}	[AbuShmeis, 2022]
	Réduction		
	Adsorption	As^{3+} and As^{4+}	
Oxydes de fer (Fe_3O_4 , $\gamma-Fe_2O_3$) et oxyhydroxydes ($FeOOH$)	Adsorption	As^{3+} and As^{4+}	
	Attractions électrostatiques		
Nanoparticules de Fe_3O_4	Adsorption	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} , U^{6+} , Hg^{2+}	
Oxydes métalliques (Al_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , ZrO_2 , ZnO , MgO , CeO_2)	Adsorption	Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} , U^{6+} , Hg^{2+}	
TiO_2	Photocatalyse	Pb^{2+} , Cu^{2+} , As^{3+} , Cr^{6+} , Se	
Nanotubes de carbone	Adsorption	Pb^{2+} , Cu^{2+} , Th^{4+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} , Sn^{2+}	
Oxyde de graphène	Adsorption	As^{3+} , As^{5+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}	
MgO	Échange cationique	Cd^{2+} , Pb^{2+}	
Chitosane, cellulose	Adsorption et chélation	Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+}	
ZIF-8	Adsorption	Pb^{2+} , Cr^{6+} , As^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+}	[AbuShmeis, 2022]
ZIF-60		Pb^{2+}	[IUM, 2023]
ZIF-67		Cr^{6+}	[FangY, 2020]

On peut remarquer que les ZIF-8, ZIF-60 et ZIF-67 ont montré une affinité vis-à-vis des ions de métaux lourds y compris les ions de $Cr(VI)$. Ces ZIFs présentent des structures cristallines distinctes. Cette diversité structurale peut influencer la sélectivité de l'adsorption des métaux lourds. Certains ZIFs peuvent montrer une affinité particulière pour certains métaux en raison de

leur arrangement spécifique d'ions métalliques et de ligands. La coordination entre les ions métalliques et les ligands organiques dans la structure des ZIFs joue un rôle crucial dans l'adsorption. Les sites actifs à la surface des ZIFs peuvent former des liaisons avec les métaux lourds, facilitant ainsi leur retenue (Voir **II.1.4 Mécanisme d'adsorption**).

II.3.3 Normes de rejet des métaux lourds

L'établissement de normes relatives aux niveaux de métaux lourds dans les rejets industriels est confronté à divers défis liés à l'évaluation, notamment l'absence de données sur les seuils de toxicité, la complexité de la mesure des éléments toxiques et de leurs différentes formes chimiques, ainsi que la question de l'unité de mesure (concentration, volume, etc.). Une approche plus judicieuse consisterait à évaluer l'impact des déversements plutôt que de se concentrer exclusivement sur les effluents eux-mêmes. Cet impact dépend de facteurs tels que le volume des déversements, le débit des cours d'eau récepteurs, le nombre et l'importance des rejets, ainsi que des variations temporelles de ces paramètres.

Dans cette perspective, L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a émis une directive stipulant des limites maximales acceptables pour les concentrations d'effluents provenant des activités de traitement de surface industrielles. Cette directive s'applique à la majorité des industries à travers le globe, visant à réduire le rejet de métaux toxiques. Le tableau II.10 synthétise les valeurs guides des métaux lourds présents dans l'eau de boisson selon l'Organisation Mondiale de la Santé [OMS, 2017 ; Vardhan, 2019].

Tableau II.10 Valeurs guides des métaux lourds (Organisation Mondiale de la Santé) [GDWQ, 2008].

Métal	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Co	U	Se	Sb	Mo	Mn	Ba
Seuil (ppm)	0.01	0.003	0.05	2.0	0.006	0.07	0.01	5.0	0.1	0.015	0.01	0.02	0.07	0.4	0.7

Par ailleurs, en date du 10 juillet 1993, l'Algérie a mis en vigueur un arrêté régissant les niveaux de métaux présents dans les eaux rejetées par les installations industrielles (confer **Tableau II.11**).

Tableau II.11: valeurs limites de rejets d'effluents liquides industriels. [Décret 06, 2006]

Métal	Al	Cd	Cr _{total}	Fe	Mn	Hg _{total}	Ni _{total}	Cu _{total}	Zn _{total}	Pb _{total}	Sn _{total}
Seuil (ppm)	5	0.2	0.3	3	1	0.01	0.5	0.5	3	0.5	2

II.3.4 Synthèse bibliographique sur le chrome hexavalent

Le chrome est le septième élément le plus abondant sur terre, la majeure partie du chrome se trouvant dans le noyau et le manteau de la planète. Dans la croûte terrestre, le chrome se classe au 21^e rang, avec une concentration moyenne estimée à 185 mg kg⁻¹, bien inférieure à la concentration moyenne de la terre dans son ensemble, estimée à 3700 mg kg⁻¹. Il existe naturellement dans le sol, les roches et les organismes vivants [Sperling, 2005]. Il peut également être généré dans diverses industries modernes, telles que la finition des métaux, la soudure, le placage, la préservation du bois, le refroidissement de l'eau, le tannage du cuir et la production de textiles, de colorants et de pigments. De plus, la fumée de cigarette et les émissions automobiles contribuent à l'exposition non professionnelle au chrome. L'exposition environnementale au chrome est une préoccupation majeure car les composés du chrome (VI) sont reconnus comme des agents cancérigènes humains puissants [Costa, 2019].

II.3.4.1 *Le chrome dans les milieux aqueux*

Dans les milieux aqueux, le chrome existe généralement sous forme d'ions trivalents ($Cr(III)$) ou hexavalents ($Cr(VI)$). Les espèces ioniques contenant du $Cr(VI)$, telles que CrO_4^{2-} ou $HCrO_4^-$, sont beaucoup plus solubles et mobiles que le $Cr(III)$ dans la nature. Par conséquent, les espèces contenant du $Cr(VI)$ traversent facilement les membranes cellulaires, tandis que le $Cr(III)$ a une faible perméabilité cellulaire [Zhitkovich, 2011]. En fait, il a été estimé que le $Cr(VI)$ est presque ~100 fois plus toxique que le $Cr(III)$ dans les milieux aqueux [Megharaj, 2003 ; Katz, 1994]. Les stratégies de séquestration visant l'adsorption et la réduction du $Cr(VI)$ en $Cr(III)$ moins nocif ont suscité beaucoup d'intérêt dans la recherche en raison de leurs avantages évidents par rapport aux stratégies visant la séparation du $Cr(VI)$.

II.3.4.2 *Élimination et de Remédiation de $Cr(VI)$ par les ZIFs*

Les matériaux polymères ont été utilisés pour l'élimination du $Cr(VI)$, se révélant être très efficaces dans l'adsorption du $Cr(VI)$. Leurs structures hautement ramifiées peuvent être facilement fonctionnalisées pour adsorber sélectivement et éliminer différents ions de métaux lourds [JangEH, 2020]. Le tableau II.12 présente quelques ZIFs utilisés dans l'élimination du $Cr(VI)$.

Tableau II.12. Exemples des ZIFs et des ZIFs modifiées utilisés dans la décontamination de l'eau par le $Cr(VI)$.

Nanomatérial	Q (mg. g ⁻¹)	Références
xFe-O@ZIF-L (photocatalytic)	/	[YZhang, 2023]
ZIF-8	1.22	[ZMo, 2022]
ZIF-8@CA	41.8	
ZIF-8-EGCG	136.96	[HuX, 2019]
ZIF-8/NH ₂	2.34	[Begum, 2020]
ZIF-8/NH ₂ /GO	2.68	
ZIF-8/Mg(OH) ₂ /GO	4.48	
ZIF-8/NH ₂ /Mg(OH) ₂ /GO	4.88	
ZIF-67	29.35	[FangY, 2020]
Fer à valence nulle nanométrique@ZIF-67	36.53	

Il est à noter que le ZIF-8 a été le plus souvent utilisé pour l'élimination des ions de chrome hexavalent. Cependant, sous sa forme brute, la capacité d'adsorption Q s'est avérée faible par rapport aux ZIFs modifiés. La ZIF-8-EGCG (ZIF-8 gallate d'épicatéchine) présente une efficacité notable dans l'adsorption du $Cr(VI)$ environ 137 mg. g⁻¹ de capacité d'adsorption où le taux de réduction du $Cr(VI)$ (96 %) était bien meilleur que celui du ZIF-8 d'origine (37 %), résultant de deux mécanismes clés. Tout d'abord, l'attraction électrostatique entre la ZIF-8 et les ions $Cr(VI)$ joue un rôle essentiel. La ZIF-8, avec sa structure métallo-organique, exhibe des sites chargés qui interagissent favorablement avec les groupes fonctionnels de l'EGCG. Ces forces électrostatiques favorisent la captation des ions $Cr(VI)$ en surmontant la répulsion entre les espèces chargées en solution. De plus, la formation de complexes de coordination entre l'EGCG et la ZIF-8 amplifie la capacité d'adsorption. En agissant en tant que ligand, l'EGCG crée des sites de coordination supplémentaires au sein de la structure de la ZIF-8, renforçant ainsi l'efficacité globale du processus d'adsorption. Ces interactions spécifiques entre la ZIF-8, l'EGCG et le $Cr(VI)$ contribuent à la sélectivité et à l'efficacité du composite ZIF-8-EGCG dans l'élimination des ions de chrome de la solution [HuX, 2019].

II.4 Conclusion

Les différents aspects théoriques de l'adsorption en solution aqueuse développés au cours de ce chapitre mettent en évidence les paramètres mis en jeu dans le processus d'adsorption d'une part et la modélisation de la quantité adsorbée en tant que fonction de la concentration de la solution et la modélisation de la cinétique d'adsorption d'autre part. L'exploitation des modèles relatifs aux isothermes d'adsorption permettent de définir si l'adsorption s'effectue en mono ou plusieurs couches sur des surfaces homogènes ou hétérogènes. Les paramètres énergétiques, en particulier la chaleur isostérique d'adsorption qui peut être calculée en utilisant les isothermes d'adsorption est indicateur de la nature du processus d'adsorption. Alors que les modèles cinétiques de l'adsorption peuvent apporter une autre indication de plus sur la nature du processus d'adsorption, les modèles de diffusion servent pour l'interprétation des mécanismes mis en jeu entre molécules de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Tous ces aspects vont servir par la suite à l'étude de l'adsorption par le ZIF-11 de deux types de colorants (le VBC et le MO) et des ions de chrome hexavalent.

Chapitre III

Matériels et méthodes

Chapitre III: Matériels et méthodes

Ce chapitre expose les méthodes et les techniques expérimentales employées pour la synthèse, caractérisation des ZIFs et leur emploi en adsorption à partir de solutions aqueuses. Les méthodes statistiques d'analyse de régressions linéaire et non linéaire sont également présentées. Elles ont pour objectif la vérification de l'adéquation des modèles mathématiques d'adsorption adoptés vis-à-vis des résultats expérimentaux.

III.1 Synthèse du ZIF-11

Le ZIF-11 a été synthétisé en milieu aqueux par la méthode d'agitation telle que rapportée dans la littérature [He, 2013 ; Hu, 2014 ; Forman, 2017]. Les produits chimiques utilisés pour la synthèse sont de qualité analytique et adéquats pour être manipulés sans purification supplémentaire. La synthèse a été réalisée à température ambiante (20 ± 2 °C), sous agitation douce (200 trn.min^{-1}) dans un flacon (100 ml) pendant deux heures. Une quantité équivalente à 2,5 mmoles d'acétate de zinc dihydraté (ZnAc), de formule $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à $> 99,99$ %, provenant de E. MERCK, (Allemagne), a été dissoute dans un mélange formé de 524 mmoles de méthanol (CH_3OH , 99,8 %) provenant de Sigma– Aldrich (INDE) et de 141 mmoles de toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, 98,8 %, Panreac). De même, une quantité (5 mmol) de benzimidazole (bIM) ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$, 98 % de Sigma– Aldrich (INDE)) a été dissoute dans 523 mmol de méthanol et 107 mmol d'ammoniaque (NH_3 , 25% en solution aqueuse de BIOCHEM Chemopharma). Les deux solutions ont été agitées jusqu'à dissolution totale des solutés, le bIM et ZnAc, et ensuite mélangées sous agitation. Un précipité blanc, le ZIF-11, s'est formé et a été recueilli par centrifugation, lavé avec du méthanol et séché au four à 120 °C pendant une nuit pour évaporer le toluène et le méthanol piégés. Le rendement de cette synthèse a été évalué à 89,70 % avec 0,142 g de ZIF-11 obtenus. Pour être utilisé en adsorption, la poudre de ZIF-11 synthétisé a été lavée quatre fois à l'éthanol et dégazée à 150 °C pendant 12 h pour éliminer les résidus de solvants.

III.1.1 *Test de relargage*

Pour vérifier si le ZIF-11 qui a été préparé libère des protons dans le milieu réactionnel, un test est effectué en prenant un bécher contenant un volume de 50 mL d'eau distillée de pH égal à 6.44 dans lequel, une quantité de 10 mg de ZIF-11 est introduite. Le mélange est soumis à une agitation magnétique (500 trs.mn^{-1}) à la température de $26 \text{ }^{\circ}\text{C}$ durant 4 heures. Le tracé du graphe pH en fonction du temps permet de savoir, si le ZIF-11 libère ou non les protons en solution.

III.2 Méthodes d'analyse et de caractérisation du ZIF-11

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour caractériser les matériaux poreux et en cas particulier les ZIFs. Ces caractérisations permettent de bien comprendre les propriétés physiques et chimiques de ces matériaux, qui sont utilisés pour différentes applications. Les techniques utilisées pour la caractérisation physicochimique et morphologique du ZIF-11 sont :

- La spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF),
- L'analyse thermogravimétrique couplée à la Calorimétrie Différentielle à Balayage (ARG/DSC),
- L'analyse par microscopie électronique à balayage associée à la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (MEB-EDX)
- La diffraction des rayons X (DRX).
- La méthode de Brunauer Emmett Teller (BET).

III.2.1 *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier*

Les analyses de la structure du ZIF-11 ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier modèle 'Thermo Scientific Nicolet™ iS™' équipé du module ATR. La poudre du ZIF-11 (5 mg) a été finement broyée et mélangée avec du KBr puis pressée sous haute pression (4500 psi) pour former un disque mince. Le spectre IR a été acquis entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

III.2.2 *Microscopie électronique à balayage*

La microstructure du ZIF-11 a été observée en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) (QUANTA 650) couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS /EDAX). Cet appareil permet, par la même occasion, de faire une analyse qualitative par rayons X des divers éléments présents dans l'échantillon et donne une information semi-quantitative sur la composition

chimique de l'échantillon analysé (ZIF-11). Le matériau a été déposé sur un support d'observation adhésif et conducteur, puis a été métallisé par plasma d'argon. L'observation a été réalisée sous vide à une tension d'accélération de 5 kV.

III.2.3 Analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage

La thermogravimétrie (TG) est une analyse quantitative qui consiste à mesurer la variation de poids d'un échantillon soumis à un traitement thermique en fonction de la température ou du temps. Elle permet d'étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico-chimiques qui se traduisent, sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlée, par une variation du poids [John, 2001 ; Barnes, 2005].

Pour évaluer la stabilité thermique des particules du ZIF-11, l'analyse calorimétrique à balayage différentiel (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) ont été réalisées dans une atmosphère de N₂ à une vitesse de balayage de 10 K/min de 50°C à 700°C sur l'appareil NETZSCH STA 409PC/P.

III.2.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est la principale technique utilisée pour étudier les structures cristallines des matériaux poreux de manière non destructive. La DRX donne des informations sur la composition chimique, la structure cristallographique et les propriétés physiques des matériaux et des couches minces. La loi de Bragg ($\lambda = 2d \sin \theta$) est le principe de DRX et décrit la relation entre les angles de diffusion cohérente et incohérente à partir d'un réseau cristallin [Polini, 2017; Selvan, 2021].

La structure cristallographique du ZIF-11 synthétisé a été analysée à l'aide d'un diffractomètre de marque « PANalytical's X'Pert Pro, Empyrean, Cu LFF HR (9430 033 7310x) DK417340, Bulgaria » avec un rayonnement CuK α à une vitesse de balayage de 2°/min avec une taille de pas de 0,00 de 4,99 à 90 et $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. La tension d'accélération et le courant appliqué étaient respectivement de 45 kV et 40 mA. L'identification des phases de l'échantillon se fait par comparaison aux fiches indexées dans la banque de données.

III.2.5 Technique de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La méthode de Brunauer Emmett Teller (BET) est couramment appliquée pour calculer la surface spécifique sur la base des mesures d'isothermes d'adsorption d'azote à 77 K. La surface spécifique, le volume et le diamètre moyen des pores du ZIF-11 avant et après activation ont été

déterminés par cette technique. L'appareil utilisé est de type « Autosorb iQ3 Automated gas sorption analyzer - USA », et a permis d'obtenir des courbes de sorption et de désorption de l'azote sur le ZIF-11 avec douze points de mesure effectués dans des conditions expérimentales de température et de temps de dégazage bien définis. L'interprétation des résultats d'adsorption et de désorption suivant des modèles théoriques connus permet de déterminer la surface spécifique, le volume et le diamètre moyen des pores du ZIF-11. Le modèle de l'isotherme de BET est couramment utilisé pour la détermination de la surface spécifique des solides poreux, et a été par conséquent employé dans le cas du ZIF-11 dans le domaine de pression ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) correspondant à la formation de la monocouche [John, 2001].

L'expression linéarisée de l'équation de BET s'écrit :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_{mono}C} + \frac{C - 1}{V_{mono}C} \frac{P}{P_0} \quad \text{Éq. III. 1}$$

où P est la pression d'équilibre de l'azote, P_0 est la pression de saturation de l'azote et P/P_0 représente la pression relative à l'équilibre de l'adsorption ; V est la quantité d'azote adsorbée par gramme d'adsorbant exprimée en $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{adsorbant}}$; V_{mono} est la quantité d'azote adsorbée en monocouche par gramme d'adsorbant ou capacité d'une monocouche exprimée en $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{adsorbant}}$; C est une constante, $C = \exp[(\Delta H_L - \Delta H_1)/RT]$ avec ΔH_1 désignant la chaleur d'adsorption de la monocouche et ΔH_L la chaleur de liquéfaction des couches subséquentes.

Le tracé de $P/V(P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 est une droite de pente $\alpha = \frac{C-1}{V_{mono}C}$ et d'ordonnée à l'origine $\beta = \frac{1}{V_{mono}C}$

$$\text{d'où } V_{mono} = 1/(\alpha + \beta) \quad \text{et} \quad C = (\alpha/\beta) + 1.$$

La surface spécifique, S_{BET} , est alors déduite à l'aide de la formule :

$$S_{BET} (\text{m}^2/\text{g}) = \frac{V_{mono}}{22414} A_{mono} 10^{-20} N_A \quad \text{Éq. III. 2}$$

Avec : $22\,414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ est le volume molaire d'azote ramené aux conditions STP ; A_{mono} est l'aire occupée par une molécule d'azote ; $A_{mono} = 0,162 \text{ \AA}^2$ et N_A est le nombre d'Avogadro.

L'équation (III.2) peut dans ce cas s'écrire :

$$S_{BET} (m^2/g) = \frac{V_{mono} \left(\frac{cm^3}{g} \right)}{22414 \left(\frac{cm^3}{mol} \right)} \times 0.162 (m^2) \cdot 10^{-20} \times 6.22 \cdot 10^{23} \left(\frac{1}{mol} \right)$$

$$S_{BET} = (m^2/g) = 4,35 V_{mono} \quad \text{Éq. III. 3}$$

III.3 Méthodologie d'expérimentation pour l'étude de l'adsorption de colorants et d'ions de chrome (VI) en système batch

III.3.1 Procédure expérimentale de l'adsorption de colorants

Les expériences d'adsorption de colorants, le vert de bromocrésol (VBC) et l'orange de méthyle (MO), sur le ZIF-11 ont été réalisées en système batch sous différentes conditions expérimentales, en faisant varier notamment le pH, la concentration initiale et la température de la solution, le temps de contact et la vitesse d'agitation. Des solutions de concentration initiale C_0 VBC et de MO ont été préparées en utilisant l'eau bidistillée à température ambiante dans un système agité sans écoulement. Le VBC et le MO ont été fournis par National Pharmaceutical Group Chemical Reagent Co., Ltd. (Chine). Des quantités de ZIF-11 pesées, m , ont été ajoutées au mélange réactionnel utilisé pour l'adsorption ($V = 50 \text{ ml}$ de solution dans chaque bécher). Les mélanges ont été placés dans un incubateur à agitation (IKA® RCT basic safety control) jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint, après le temps de contact requis. Les particules chargées de ZIF-11 ont été séparées de la solution par décantation par gravité ou par centrifugation à 4000 $\text{trs} \cdot \text{mn}^{-1}$ pendant 15 min à l'aide d'une centrifugeuse de marque «HERMLE Z 300» et ensuite par filtration à travers une membrane de 0,45 μm . Les concentrations à l'équilibre C_e de colorant dans les solutions après séparation ont été mesurées en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible de marque « PG Instruments T60 ». Les valeurs acquises ont été utilisées pour la détermination des paramètres d'adsorption.

Pour l'étude de l'effet du pH du milieu de suspension sur le processus d'adsorption, les valeurs de pH ont été ajustées par ajout de HCl 0,1 N ou de NaOH 0,1 N (Sigma–Aldrich, INDIA) selon le besoin.

Le taux d'élimination $R(\%)$ et la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e ($mg.g^{-1}$) ont été calculés à partir des équations suivantes :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad \text{Éq. III. 4}$$

$$R(\%)_t = \left[\frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \right] \cdot 100 \quad \text{Éq. III. 5}$$

Où C_0 ($mg.L^{-1}$) est la concentration initiale de la solution ; C_e ($mg.L^{-1}$) est la concentration à l'équilibre de la solution ; V (L) est le volume de la solution ; et m (mg) est la masse du ZIF-11.

III.3.2 Procédure expérimentale de l'adsorption d'ions de chrome (VI)

Les expériences d'adsorption d'ions de chrome *VI* sur le ZIF-11 ont été réalisées en système batch sous différentes conditions expérimentales, en faisant varier notamment le pH, la concentration initiale et la température de la solution, la dose d'adsorbant, le temps de contact et la vitesse d'agitation. Le bichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$, à 99,5 % par E. MERCK (Allemagne) a été utilisé pour préparer une solution mère de *Cr(VI)* en dissolvant 2,826 g de ce réactif dans de l'eau bidistillée avec un ajustement du volume à 1000 ml dans un ballon standard. Le pH de la solution de *Cr(VI)* a été ajusté à 3 sur la base du diagramme de spéciation du chrome. Les solutions standards, avec des concentrations en *Cr(VI)* allant de 1 à 12 ppm, ont été préparées en diluant des parties aliquotes de cette solution mère avec de l'eau déminéralisée. Le pH a été ajusté en ajoutant des solutions de NaOH ou de HCl 0,1M selon le besoin. En ajoutant à ces solutions standards des quantités finies de ZIF-11, l'adsorption du *Cr(VI)* s'est produite jusqu'à l'équilibre après le temps de contact requis. Les particules chargées de ZIF-11 ont été séparées de la solution par filtration à travers une membrane de 0,45 μm .

Le dosage du *Cr(VI)* en solution aqueuse a été effectué par spectrométrie UV-visible directe et par la méthode colorimétrique au 1,5 diphénylcarbazine (DPC) qui présente toutefois une fenêtre de mesure très étroite, de 0 à 0,8 mg *Cr(VI)*/L [Sanchez, 2018]. Ainsi, les deux méthodes ont été utilisées. Pour préparer la solution de DPC, 40 mg de 1,5-diphénylcarbazine ont été dissous pendant 48 heures dans un mélange de 20 ml d'éthanol et 80 ml d'acide sulfurique concentré à 176 g/L. Vingt ml de la solution obtenue après filtration et séparation des particules de ZIF-11 chargées ont été additionnés de 1,2 ml de solution de DPC et de 0,1 ml d'acide nitrique concentré pour déterminer la concentration à l'équilibre du *Cr(VI)*. La réaction d'oxydoréduction entre le

DPC et le $Cr(VI)$ a donné un complexe violet intensément coloré : le $Cr(III)$ -diphénylcarbazone. L'absorption de ce produit a été mesurée pour un spectre allant de 190 à 1100 nm. En revanche, pour les échantillons aqueux dont la concentration en $Cr(VI)$ est supérieure à 1 mg/L, la méthode de spectrophotométrie directe UV-vis a été fortement recommandée [Arnaud, 2018]. Sur la base de ces constatations, nous avons effectué un balayage de spectres allant de 190 à 1100 nm en utilisant les deux méthodes et nous avons vérifié la linéarité entre l'absorbance et la concentration (Tableaux III.1 et III.2).

Les courbes d'étalonnage correspondantes sont présentées dans la figure III.1.

Tableau III.1 : Résultats de mesure d'absorbance par la méthode colorimétrique DPC

pH	2.04	4.07	6.04	8.03	10.06	12.05
λ_{max}	545					
Droite	A = 0.0421 C , R ² = 0.987					

Tableau III.2 : Résultats de mesure d'absorbance par la méthode directe UV-visible

pH	2.04	4.07	6.04	8.03	10.06	12.05
λ_{max}	350	350	370	375	375	375
Droite	A = 0.0329 C , R ² = 0.994					

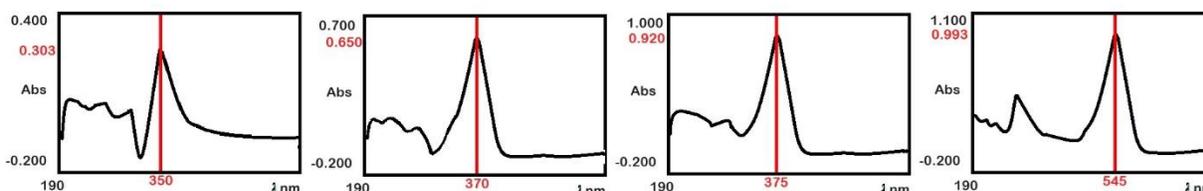


Fig.III.1 : Spectres d'absorption de solutions aqueuses de $Cr(VI)$ de différents pH par mesure directe (sur les 3 premiers graphes à droite) et par colorimétrie DPC (sur le 4^{ème} graphe)

Le taux d'élimination $R(\%)$ et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e ($mg\ g^{-1}$) du $Cr(VI)$ ont été calculés à partir des équations III.4 et III.5 respectivement.

III.3.3 Détermination du point de charge nulle du ZIF-11 synthétisé

Le point de charge nulle (pH_{PZC}) correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface d'adsorbant est nulle. Cela correspond à un équilibre de charge entre les sites de surface positifs avec les sites négatifs. En adsorption en milieu aqueux, la présence dans une solution d'ions H^+ ou OH^- influe sur le potentiel de charge de la surface de l'adsorbant. De ce fait, il est important de savoir à quel point se situe l'équilibre des charges (pH_{PZC}) pour déterminer

dans quel sens doit – on agir sur le pH pour favoriser le déplacement d'ions ou molécules de l'adsorbat vers la surface de l'adsorbant.

Le pH_{PZC} pour le ZIF-11 a été déterminé par une méthode électrochimique simple, en ajoutant dans une série de 6 fioles erlenmeyer 50 ml d'une solution de NaCl à 0.01M, et dont on ajuste le pH initial (pH_i) à des valeurs précises de 2 à 12 par addition de HCl ou de NaOH à 0.1M. Ensuite 0.15g de poudre de ZIF-11 sont ajoutés à chaque fiole qui sont maintenues en agitation constante à température ambiante pendant 24 h. Le pH final (pH_f) a été mesuré après centrifugation (400 $trs.min^{-1}$). Le pH_{PZC} correspond au point de la courbe portant pH_f en fonction du pH_i pour lequel les valeurs du pH_i et du pH_f sont identiques.

III.4 Techniques de régression linéaire et non linéaire pour le traitement des résultats expérimentaux

L'étude d'équilibre d'adsorption implique l'utilisation de modèles d'isothermes et de cinétique d'adsorption connus et que l'on ajuste aux données expérimentales par les techniques de régression linéaire ou non linéaire. Les modèles relatifs à l'adsorption étant principalement non linéaires, l'utilisation de la technique de régression linéaire nécessite la linéarisation de ces modèles pour faciliter leur utilisation et leur exploitation. Dans ce cas, l'analyse de régression linéaire est effectuée à l'aide du coefficient de détermination. Cependant l'utilisation des modèles sous leur forme originelle (non linéaire) impliquant les techniques de régression non linéaire est plus judicieuse. Cette technique consiste généralement à minimiser la distribution des erreurs entre les données expérimentales et celles calculées par le modèle théorique en réduisant la somme des carrés de l'erreur résiduelle (SCE). Elle emploie pour cela des algorithmes itératifs d'estimation qui calculent les coefficients du modèle en ajustant systématiquement les estimations de ces coefficients de sorte à réduire la somme des carrés de l'erreur résiduelle. La 1^{ère} itération de l'algorithme consiste à attribuer une valeur de début pour chaque coefficient. L'algorithme utilise ces valeurs de début pour calculer la somme initiale des carrés de l'erreur résiduelle. Le choix des valeurs de début peut être orienté par des résultats expérimentaux connus de la littérature ou encore à partir des données expérimentales modélisés par la régression linéaire. Pour chaque itération ultérieure, l'algorithme ajuste les estimations de coefficients de sorte à prévoir la réduction de la valeur SCE par rapport à l'itération précédente. Les itérations se poursuivent jusqu'à ce que l'algorithme converge vers la plus petite somme des carrés de l'erreur résiduelle. Cette opération

nécessite des programmes informatiques faciles à utiliser tels que le programme complémentaire solveur de Microsoft Excel ou l'outil 'régression non linéaire' de Minitab. En général deux algorithmes sont utilisés au choix : celui de Gauss-Newton ou de Levenberg–Marquardt.

4.1.1 Analyse de régression

Les régression linéaire et non linéaire utilisent en général la méthode des moindres carrés pour ajuster les valeurs expérimentales à un modèle défini. L'analyse de régression a pour objet la vérification statistique de l'adéquation du modèle aux données expérimentales. Pour une régression linéaire, le test statistique permettra de conclure si la droite des moindres carrés (obtenue à partir de valeurs expérimentales) est adéquate à la droite de régression (théorique). Dans le cas favorable, la droite des moindres carrés est un bon estimateur de la droite de régression. Cette vérification statistique devient encore importante lorsque le processus d'adsorption peut être décrit par plusieurs modèles tels les équations des isothermes d'adsorption ou les modèles cinétiques d'adsorption.

À cet égard, les fonctions et statistiques impliquées dans cette analyse de régression sont décrites ci-dessous.

Dans ces équations, $Q_{e,exp}$, indique les valeurs expérimentales (mesurées) de la quantité adsorbée à l'équilibre et $\overline{Q_{e,exp}}$ est sa valeur moyenne, tandis que $Q_{e,cal}$ est sa valeur calculée par le modèle, qui est obtenue à partir du modèle isotherme ajusté et $Q_{t,exp}$ et $Q_{t,cal}$ sont respectivement les valeurs expérimentales et calculées de Q_t , N est le nombre de tests et p est le nombre de paramètres dans l'équation isotherme.

III.4.1 Somme des erreurs quadratiques ou somme des carrés des résidus

La somme des erreurs quadratiques (*SSE*) mesure l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. La minimisation de *SSE* est l'objectif à atteindre lors de l'ajustement d'un modèle aux données. *SSE* est déterminée par l'équation :

$$SSE = \sum_{i=1}^N [(Q_{e,exp} - Q_{e,cal})^2]_i \quad \text{Éq. III. 6}$$

III.4.2 Racine de l'erreur quadratique moyenne

L'erreur quadratique moyenne (RMSE) est une mesure standard de l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Un RMSE plus petit signifie une meilleure adéquation,

indiquant que le modèle se rapproche étroitement des résultats expérimentaux. $RMSE$ est déterminée par l'équation :

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [(Q_{e,exp} - Q_{e,cal})^2]_i}{N}} \quad \text{Éq. III. 7}$$

III.4.3 'Fonction fractionnaire d'erreur' : *HYBRID*

HYBRID appelée 'fonction fractionnaire d'erreur' est un hybride de l'erreur quadratique moyenne relative incluant les degrés de liberté du système (adsorbat/adsorbant). *HYBRID* a été développée pour améliorer l'ajustement de la SSE à de faibles concentrations [AKapoor, 1989]. Elle est définie par

$$HYBRID = \frac{100}{N - p} \sum_{i=1}^N \left[\frac{(Q_{e,exp} - Q_{e,cal})^2}{Q_{e,exp}} \right]_i \quad \text{Éq. III. 8}$$

III.4.4 Statistique du chi-deux (χ^2)

La statistique du chi-deux (χ^2), permet de tester la qualité d'ajustement des données expérimentales avec le modèle de prédiction. χ^2 est donnée par:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(Q_{exp} - Q_{cal})^2}{Q_{exp}} \quad \text{Éq. III. 9}$$

III.4.5 Le coefficient de détermination

Le coefficient de détermination R^2 est le rapport de la variance expliquée par la régression, SSE , sur la variance totale, SST . Une valeur R^2 plus élevée indique une meilleure adéquation des valeurs expérimentales avec celles de la droite de régression. R^2 est défini par l'équation

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N [(Q_{e,exp} - Q_{e,cal})^2]_i}{\sum_{i=1}^N [(Q_{e,exp} - \overline{Q_{e,exp}})^2]_i} \quad \text{Éq. III. 10}$$

Chapitre IV

Résultats et discussions

Chapitre IV: Résultats et discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de caractérisation physico-chimique et morphologique du ZIF-11 synthétisé et de son application en qualité d'adsorbant vis-à-vis de deux colorants : le vert de bromocrésol et l'orange de méthyle et d'ions de chrome (VI).

IV.1 Caractérisation du ZIF-11

La poudre du ZIF-11 préparé au laboratoire a été caractérisée par différentes techniques d'analyse :

- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF),
- La mesure de surface spécifique en utilisant l'appareillage BET,
- L'analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage (ATG/DSC),
- La diffraction des rayons X (DRX),
- L'analyse morphologique par microscope électronique à balayage (MEB).
- La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDAX)

IV.1.1 *Test de relargage*

Le test de relargage permet de savoir si le ZIF-11 libère ou non des protons en solution. La figure IV.1.1 représente la variation du pH en fonction du temps à 26.3 °C. La variation du pH ne dépassant pas 1.45% est considérée insignifiante ce qui laisse dire que le ZIF-11 ne libère pas de protons en solution aqueuse.

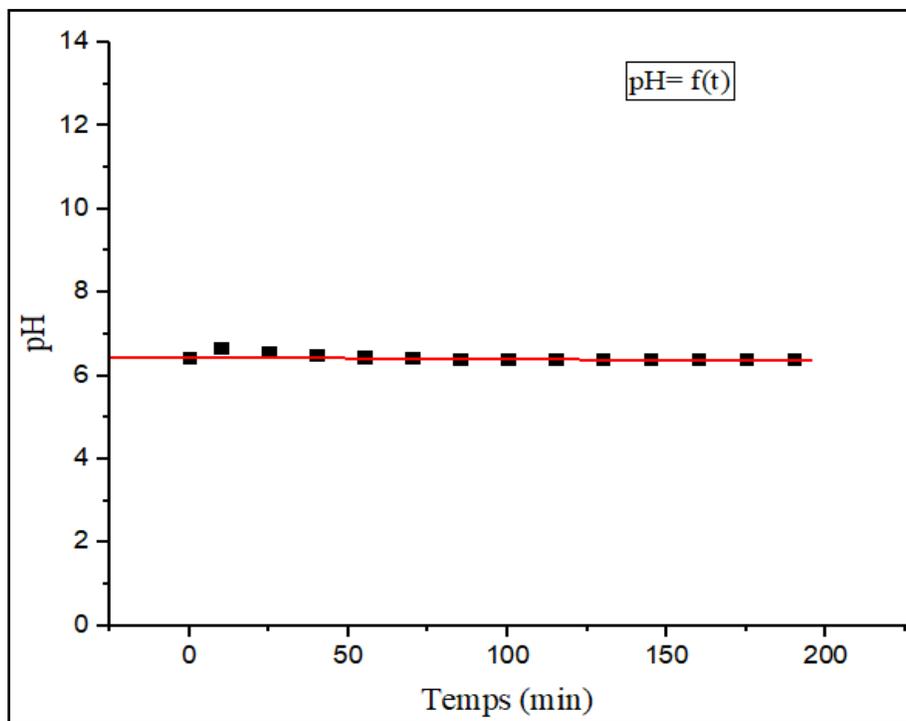


Fig. IV.1.1: Test de relargage de l'adsorbant ZIF-11 dans l'eau distillée.

IV.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier du ZIF-11

Le spectre infrarouge du ZIF-11 synthétisé, montre les principaux groupes fonctionnels des noyaux benzimidazole ainsi que les liaisons avec les atomes de zinc qui composent la structure de ce matériau (Fig. IV.1.2). En effet, la bande située à 3449 cm^{-1} correspond aux élongations de NH et CH. Les déformations dans le plan et hors-plan des liaisons NH sont attribuées aux bandes 1547 et 650 cm^{-1} . Les déformations hors-plan des liaisons CH (des benzimidazoles) sont identifiables par quatre bandes situées généralement entre 600 et 1000 cm^{-1} [MOHANS, 1991]. Il s'agit de la bande très intense à 745 cm^{-1} caractéristique d'un noyau benzénique, et des trois autres bandes 908 , 955 et 864 cm^{-1} . Ces deux dernières paraissant inactives sur le spectre. Les déformations dans le plan des liaisons CH sont attribuées aux bandes 1020 , 1111 , 1186 et 1281 cm^{-1} . Les bandes à 1606 et 1465 cm^{-1} sont attribuées à l'étirement des liaisons C – C dans le noyau imidazole et les bandes à 3088 , 3057 et 3032 cm^{-1} correspondent aux étirements des liaisons =C-H dans le noyau benzimidazole. D'autre part, les bandes apparaissant à environ $530\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux empreintes digitales de ZnO. En particulier, la bande à 427 cm^{-1} correspond à l'étirement de la liaison Zn-N mettant en évidence la réaction des atomes de zinc avec l'imidazole. Il convient de noter que la structure de ZIF-11 contient à la fois des groupes benzyle comme accepteurs d'électrons (acide de Lewis) et des groupes imidazole comme donneurs d'électrons (base de

Lewis), se prêtant ainsi à des interactions électrostatiques avec différentes molécules, notamment de colorants. [Hu, 2014 ; Cheng, 2020 ; Hosseini, 2023].

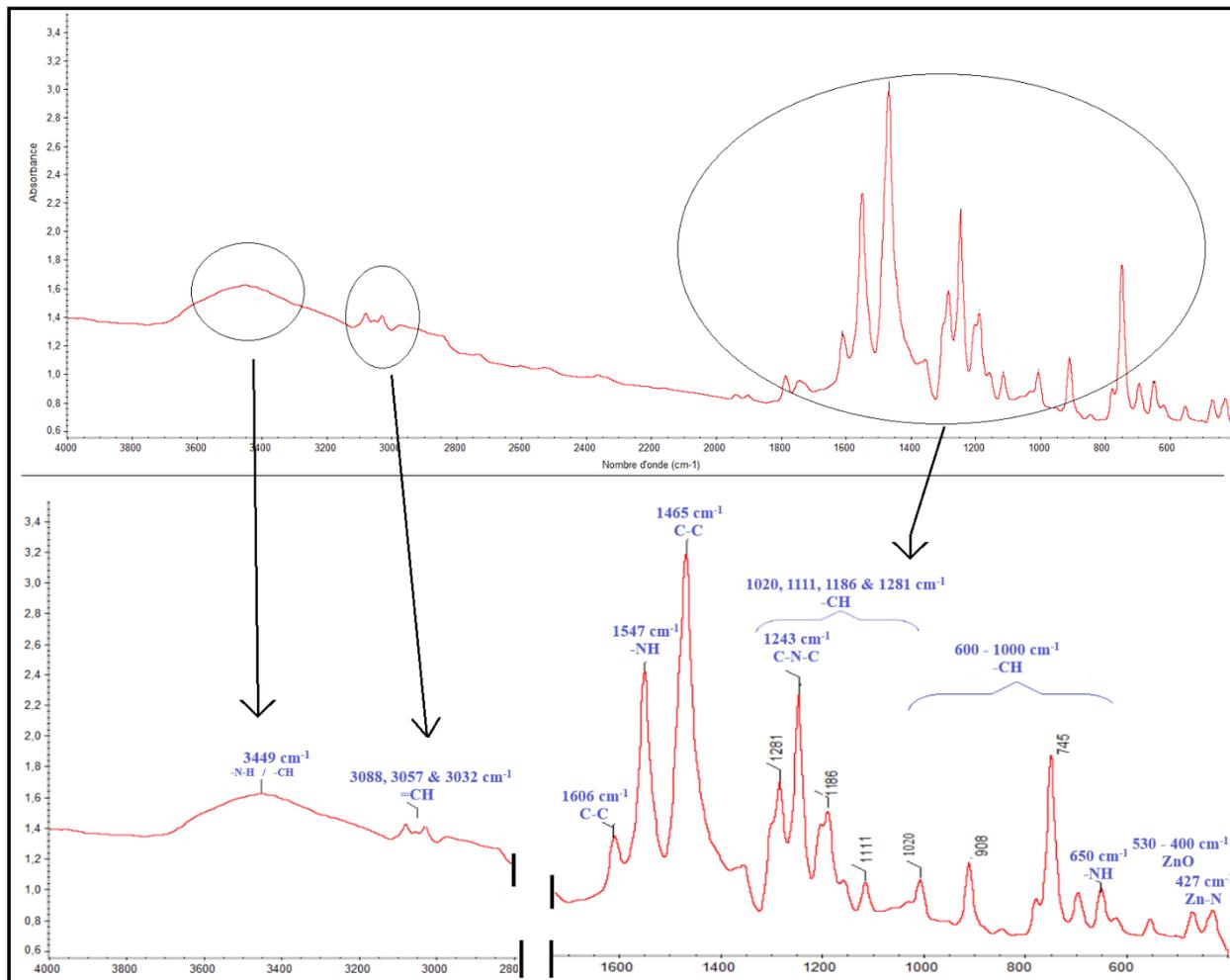


Fig. IV.1.2: Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) de l'adsorbant « ZIF-11 ».

IV.1.3 Analyse morphologique par Microscopie électronique à balayage du ZIF-11

Les micrographies MEB de la surface des particules du ZIF-11 synthétisé (des tailles allant de 50 à 5 μm) sont présentées sur la figure IV.1.3. On constate que l'échantillon de ZIF-11 observé montre une structure cristalline avec des formes très poreuses, irrégulières et inhomogènes et une taille variable. Les micrographies du ZIF-11 synthétisé dans cette étude montrent une structure qui, bien que moins homogène, est similaire à celle du ZIF-11 synthétisé par Cliffe et al. [CliffeM, 2012] par la méthode sonocrystallisation (Fig.IV.1.4).

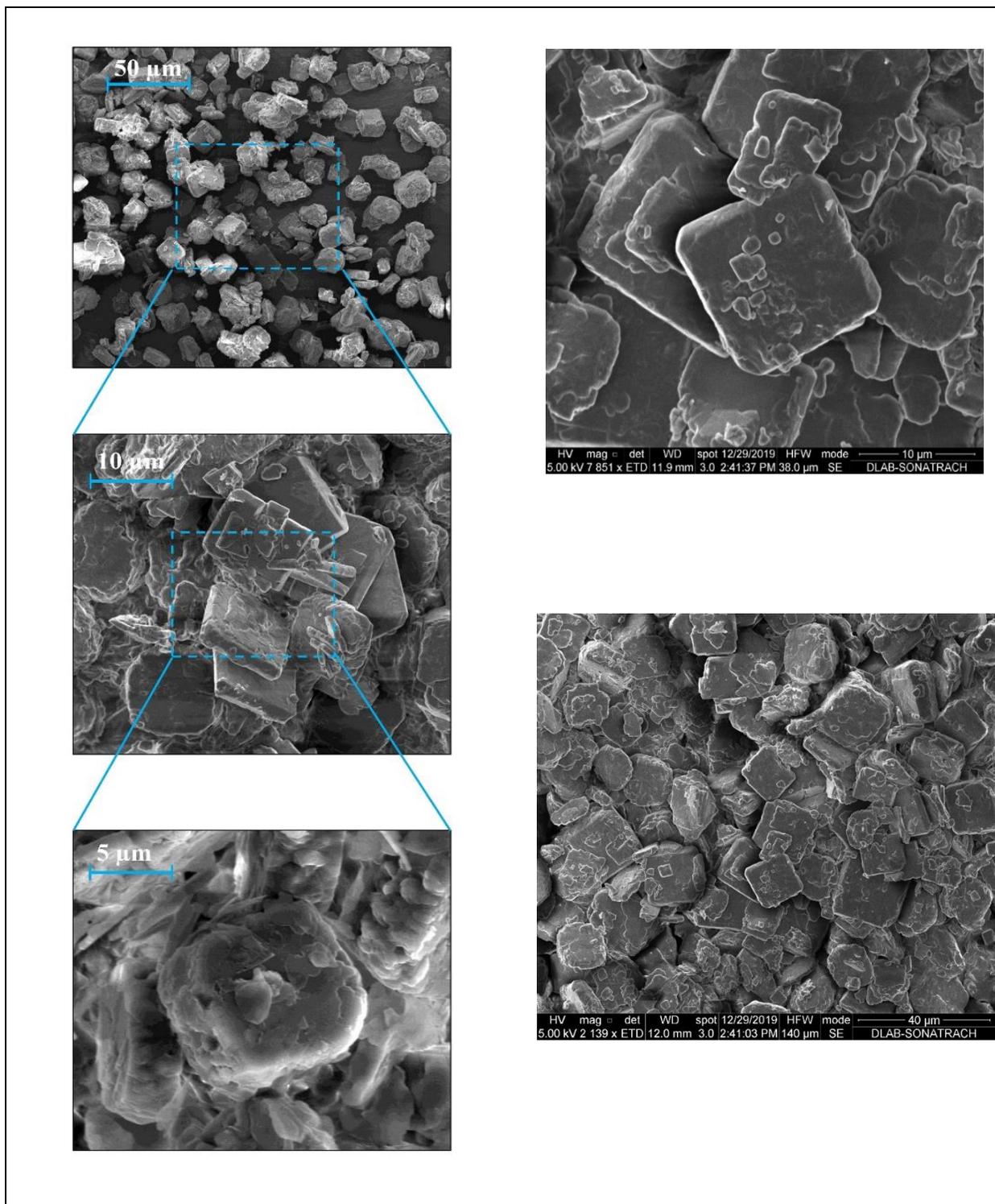


Fig.IV.1.3 : Micrographies MEB des particules ZIF-11 avec différents grossissements (de 50 à 5 μm).

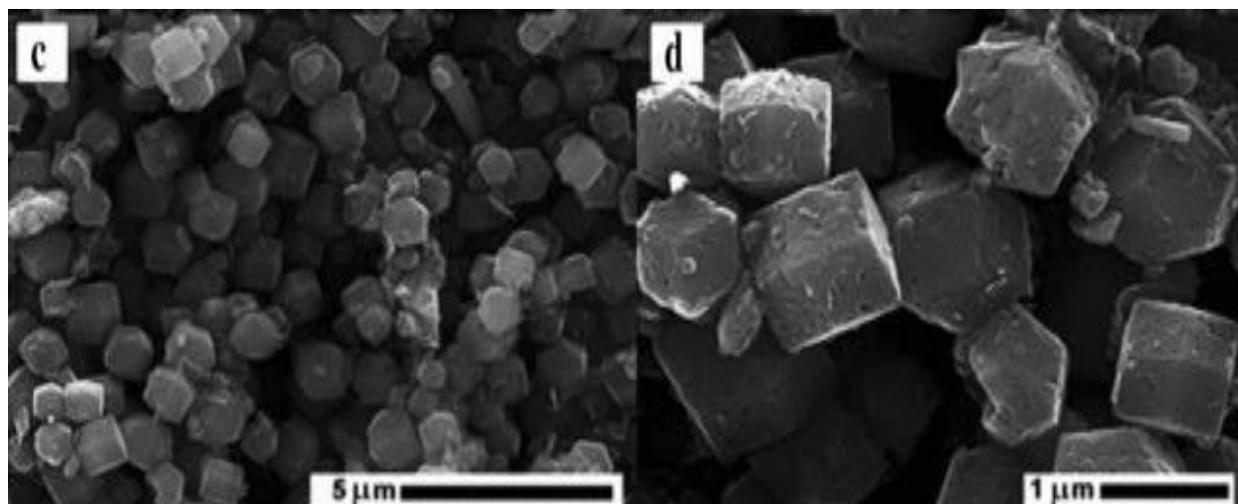


Fig.IV.1.4 : Micrographies MEB de particules ZIF-11 synthétisé par sonocristallisation [CliffeM, 2012].

IV.1.4 Analyse élémentaire du ZIF-11

Le spectre EDAX et l'analyse élémentaire du ZIF-11 sont présentés à la figure IV.1.5 et au tableau IV.1 respectivement. Les pics distinctifs du spectre incluent les atomes C, N et Zn. L'analyse élémentaire obtenue à partir d'EDAX est proche de la composition initiale de la synthèse (valeurs théoriques attendues). Le pic faible pour l'atome O provient probablement de l'acétate de zinc di-hydraté et du méthanol utilisé dans la synthèse de ZIF-11. Cependant, il existe des écarts entre les valeurs données par l'analyse EDAX pour le ZIF-11 synthétisé et les valeurs obtenues par d'autres auteurs [Chandra, 2020]; la cristallinité imparfaite de surface des particules peut influencer les résultats de l'analyse EDAX.

Tableau IV.1: Fractions atomiques et en pourcentage pondéral des éléments chimiques obtenus par EDAX.

Élément	% en masse	% atomique	% en masse (calculé)
C	49.71	64.6	56.12
N	18.77	23.32	18.71
Zn	27.04	7.2	21.84
O	4.48	4.88	0.00

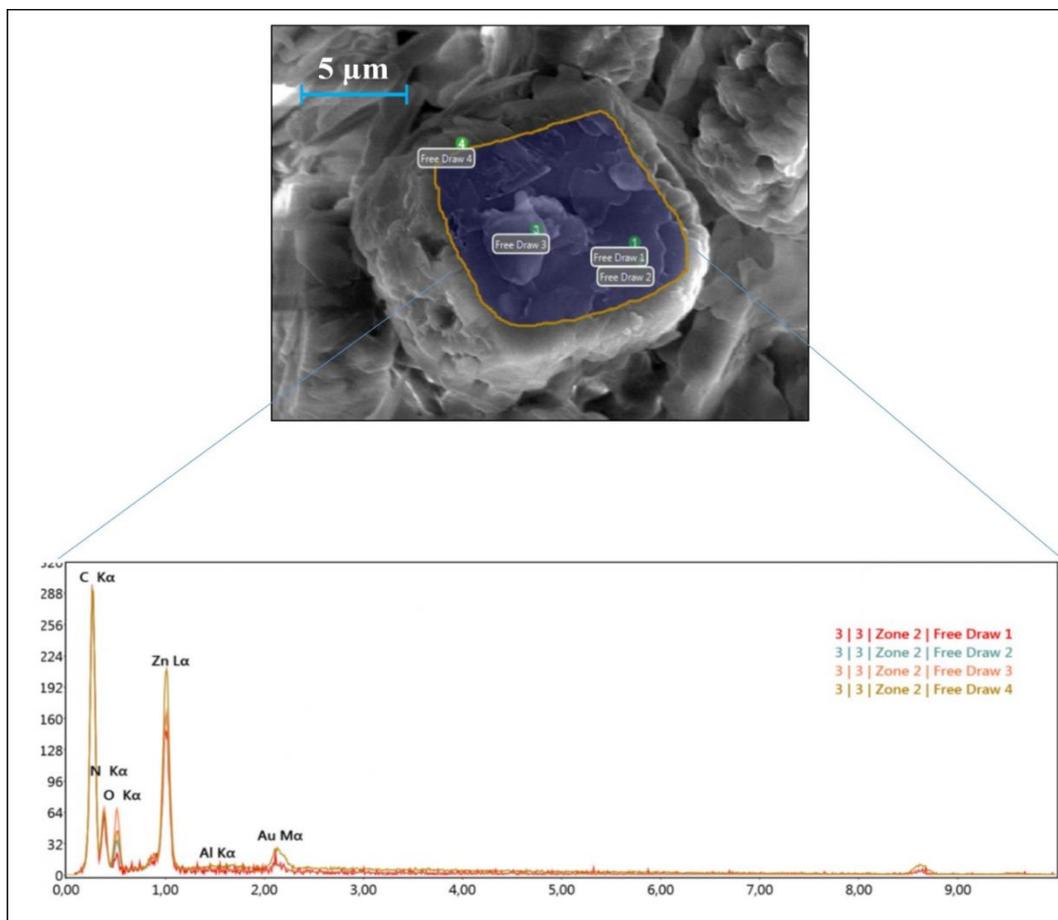


Fig.IV.1.5 : Spectre EDAX et la distribution élémentaire du ZIF-11 synthétisé.

IV.1.5 Analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage du ZIF-11

La figure IV.1.6 montre le diagramme d'analyse thermogravimétrique (ATG) et le diagramme d'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) du ZIF-11. Comme le montre la courbe ATG, à une température inférieure à 170 °C, le ZIF-11 n'est pas affecté. A une température comprise entre 170°C et 240°C, le ZIF-11 perd une très faible quantité (environ 2%) de substances organiques nécessairement des molécules hôtes comme le méthanol de synthèse et le toluène retenu dans les cages. La courbe ATG présente un plateau qui s'étale sur l'étendue de température 240°C – 540°C indiquant une stabilité thermique élevée de la structure du ZIF-11. Relativement à ce plateau, notamment dans la plage de température 480 °C à 540 °C, une perte de poids de 6 % s'est produite qui traduit le processus de décomposition des ligands organiques que sont le bIM et qui aboutit au début d'effondrement de la structure. A 640 °C, la perte de poids est déjà importante (71 %) correspondant à la ruine totale de la structure et dont le résidu, l'oxyde de zinc (ZnO), représente 29 % de poids. La courbe DSC (**Fig.IV.1.6**) présente deux pics exothermiques, proches l'un de l'autre, à 558°C et à 643°C, correspondant à une décomposition de l'architecture du ZIF-

11 en deux temps. Le premier pic est lié à la décomposition des particules de petite taille et de forme irrégulière, le second à la décomposition des cristaux plus réguliers et de taille plus importante. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans différentes études [Park, 2006; He, 2013; Hu, 2014 et Safak, 2016].

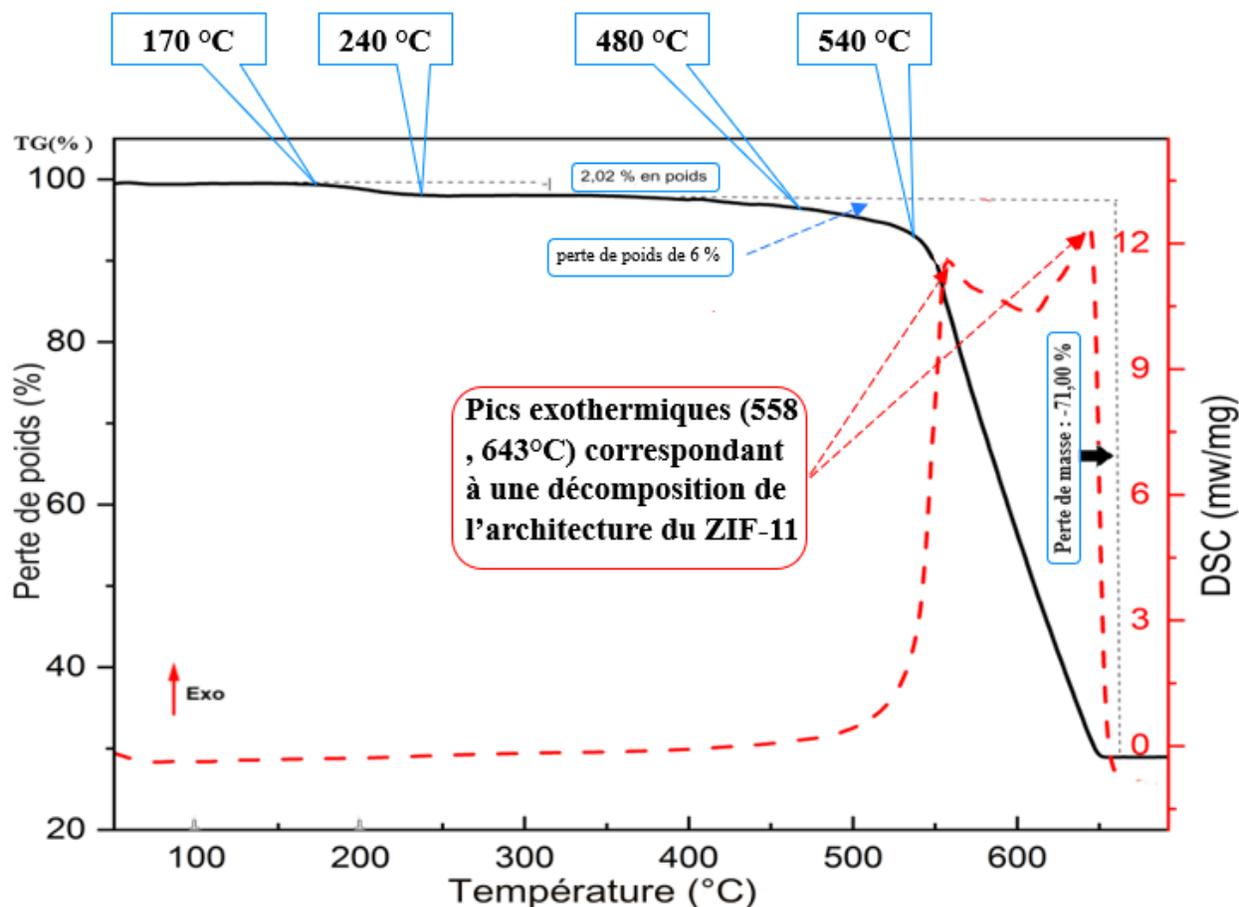


Fig.IV.1.6 : Courbes ATG et DSC données par l'analyse thermique de ZIF-11 préparés.

IV.1.6 Analyse par Diffraction des rayons X du ZIF-11

La structure cristalline du ZIF-11 a été révélée par les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) pour les échantillons propres (Fig.IV.1.7a). Afin de mener une comparaison entre différents diagrammes relatifs au ZIF-11 nous avons reporté sur la figure IV.1.7 b, c les diagrammes des ZIF-11 synthétisé par méthode solvothermale et simulé indiquant les pics de diffraction à $2\theta = 3,07^\circ, 4,34^\circ, 6,14^\circ, 7,52^\circ, 8,69^\circ, 12,30^\circ, 13,76^\circ, 15,70^\circ, 17,42^\circ$ et $18,50^\circ$ qui correspondent aux plans (100), (110), (200), (211), (220), (400), (420), (510), (440) et (600), respectivement [Park, 2006]. Par rapport au ZIF-11 simulé, les échantillons synthétisés ont montré une similitude globale dans les pics de DRX mais ont également affiché un léger décalage de pic vers des angles deux thêta élevés à $2\theta = 6,21^\circ$ et $7,62^\circ$ correspondant respectivement aux plans

(200) et (211). Cela déplacement peut être dû à la diminution de l'espacement inter-planaire, en raison de la flexibilité de la structure du ZIF-11. En effet, ce constat caractérise pratiquement plusieurs cristaux microporeux, y compris les ZIFs [Feng, 2016 ; Du, 2017]. En outre, les pics principaux correspondant aux plans (200) et (211) se sont avérés plus intenses pour les échantillons synthétisés. Cela suggère un degré de cristallinité plus élevé avec un désordre structurel local dû aux formes variables et irrégulières des échantillons synthétisés par rapport au motif simulé. Il convient de noter également que les pics caractéristiques des motifs ZIF-11 correspondent bien à ceux mentionnés dans la littérature, indiquant une structure hautement cristalline [He, 2013 ; Kim, 2019 ; Lucero, 2020].

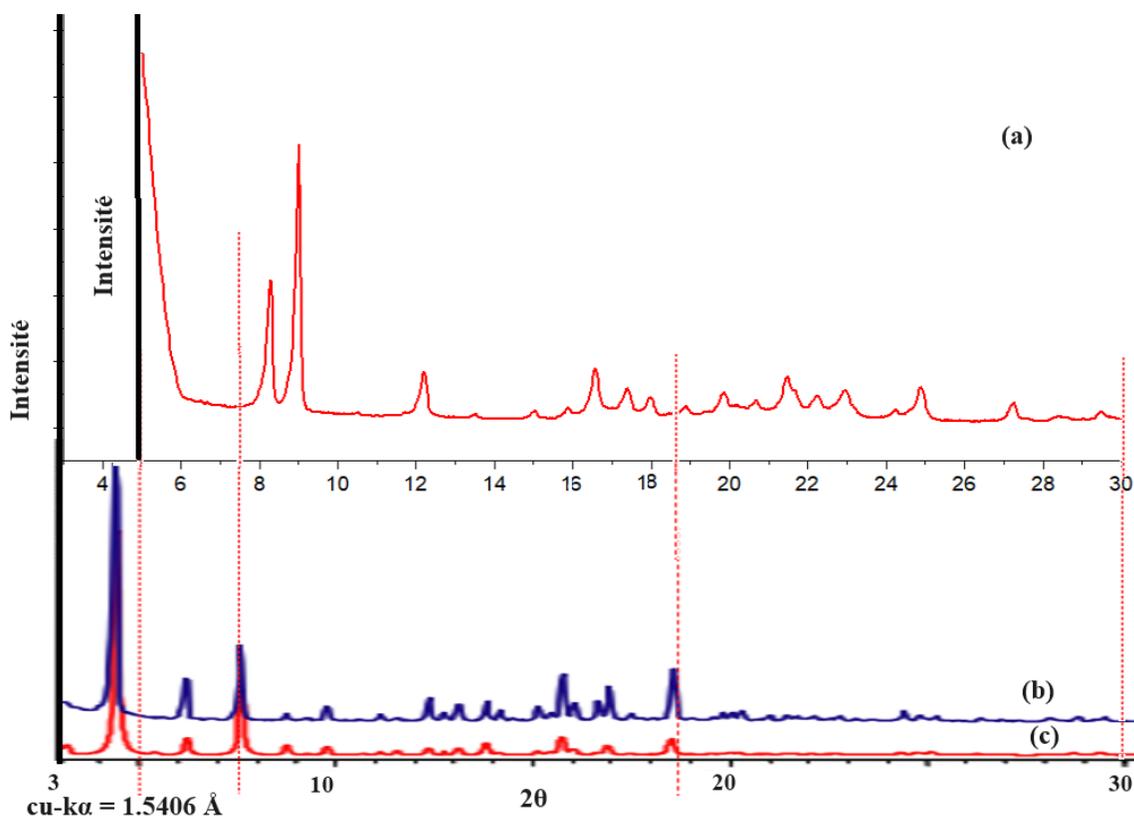


Fig.IV.1.7 : Diagrammes de DRX des échantillons de : ZIF-11 synthétisé propre (a), et des ZIF-11 synthétisé par méthode solvothermale (b) et simulé (c) d'après la référence [Park, 2006].

IV.1.7 Point de charge nulle du ZIF-11

Le graphique du pH final en fonction du pH initial des solutions de NaCl de différents pH contenant du ZIF-11 montre deux parties. Pour des valeurs de pH_i inférieures à 8, $pH_f > pH_i$, alors que pour des valeurs au-delà de ce seuil $pH_f \approx pH_i$. Le pH_{pzc} déduit est alors égal à 8.1 et indique une légère basicité de la surface des particules du ZIF-11. Cela signifie également que la surface

du ZIF-11 est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à 8.1 et elle est chargée négativement lorsque le pH de la solution est supérieur à 8.1 (Fig. VI.1.8).

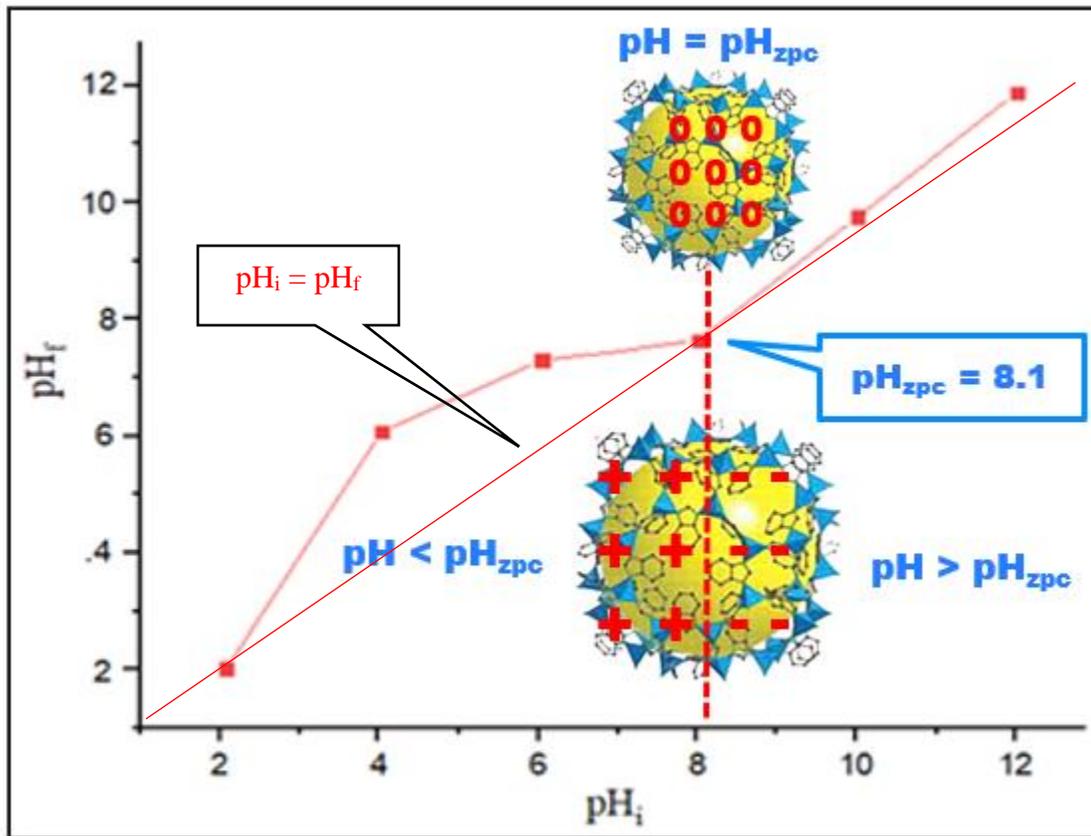


Fig.IV.1.8 : Variation de pH_f en fonction de pH_i de la solutions NaCl contenant du ZIF-11 – Détermination point de charge nulle pH_{zpc} .

IV.2 Etude de l'adsorption de colorants et d'ions de chrome (VI) par le ZIF-11

L'étude expérimentale de l'adsorption de vert de bromocrésol (VBC), de l'orange de méthyle (MO) et des ions de chrome VI par l'adsorbant, le ZIF-11, a été menée en système batch. Les différents paramètres d'adsorptions qui ont été considérés sont : le pH de la solution, la dose de l'adsorbant, la vitesse d'agitation, la concentration initiale de la solution, le temps de contact et la température de la solution. Les données expérimentales ont été ajustées aux différents modèles en usage dans la théorie d'adsorption et ce en vue d'avoir une représentation des aspects thermodynamiques et cinétiques du processus d'adsorption en milieu aqueux de différents adsorbats par le ZIF-11.

IV.2.1 Adsorption de vert de bromocrésol par le ZIF-11

IV.2.1.1 Effet du pH sur la capacité d'adsorption et taux d'élimination de VBC

Les résultats de la variation de la capacité d'adsorption Q_e de VBC par le ZIF-11 en fonction du pH de la solution sont représentés sur la figure IV.2.1. Le pH du milieu, VBC + ZIF-11, influe sur les propriétés électriques de surface du ZIF-11 d'une part, et sur l'ionisation/dissociation de VBC d'autre part. En effet, pour un $pH \ll pKa$ de VBC ($pKa = 4.7$), les groupes phénols du VBC ont tendance à s'ioniser agissant comme un acide et parallèlement la surface du ZIF-11 au-dessous de la valeur du $pH_{pzc} = 8.1$ acquiert une charge globale positive grâce notamment à la présence d'atomes de zinc dans la structure du ZIF-11. Cette situation est plutôt favorable aux forces de répulsion entre les molécules de VBC et la surface du ZIF-11 qui ont tendance à freiner les attractions entre les groupes phénols de VBC et les groupes -NH des liaisons imidazolate du ZIF-11, d'où une faible quantité adsorbée pour les valeurs du $pH < 4.4$. Au-delà de cette valeur, le VBC vire vers le comportement basique alors que la surface du ZIF-11 possède une charge globale positive ($pH < 8.1$), ce qui est favorable aux forces d'attraction entre les groupes fonctionnels SO_3 ou OH dont dispose le VBC et les atomes de zinc essentiellement pour former des complexes de paires d'ions ($[ZIF]^+[VBC]^-$). La quantité adsorbée atteint alors le maximum, $Q_e = 89 \text{ mg. g}^{-1}$ pour un pH de 6.8. Pour des valeurs de pH supérieures à ce seuil, Q_e reste quasiment constante sans diminuer pour maintenir l'équilibre entre les molécules de VBC adsorbées en surface du ZIF-11 et celles en solution. Dans ces conditions, la surface du ZIF-11 ayant une charge globale négative et le milieu de VBC étant basique, ce sont les interactions physiques de forme de $\pi - \pi$ et anion - π qui peuvent avoir lieu entre les cycles aromatiques des molécules de VBC et de ZIF-11. Le mécanisme de ces interactions est représenté sur la figure IV.2.2. Les résultats de cette étude sont en accord avec ceux obtenus dans la littérature [Lin, 2017 ; Yumru, 2018]. Par conséquent, la valeur du pH = 6,8 a été choisie comme optimale et a servi pour la suite de l'étude expérimentale. L'évolution du pourcentage d'élimination de VBC en fonction de temps à un $pH = 6.8$ confirme la valeur maximum obtenue pour Q_e (Fig. IV.2.1.b).

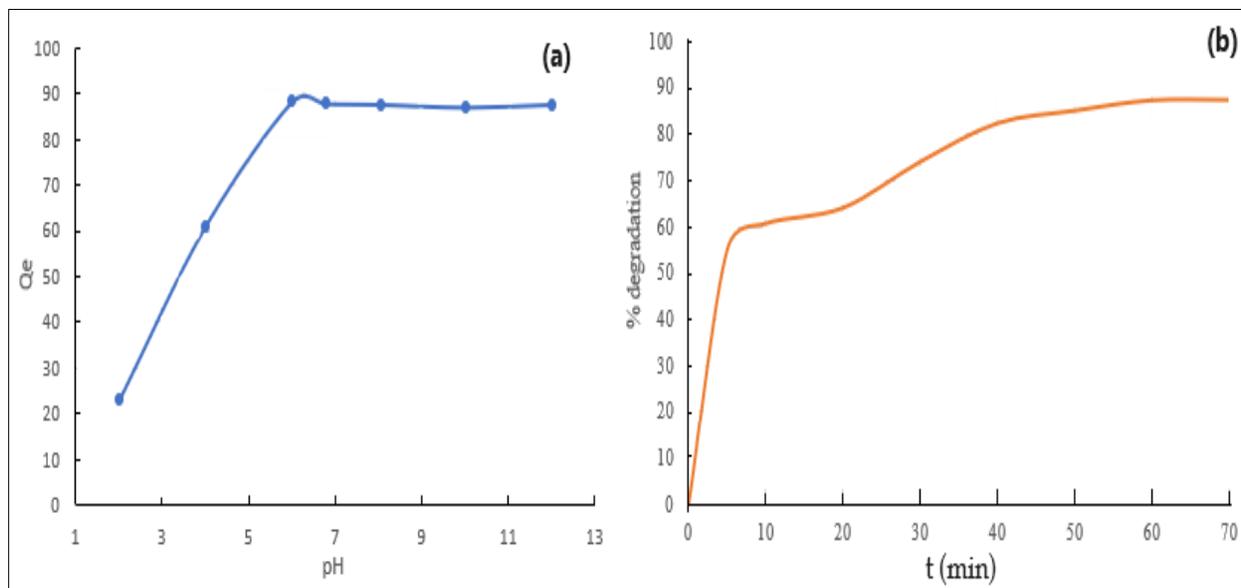


Fig.IV.2.1 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption Q_e (a) et évolution du taux d'élimination (R%) en fonction du temps (b) pour l'adsorption de VBC sur le ZIF-11 ($m = 10$ mg, $V = 50$ ml, $C_0 = 20$ mg/l, $t = 70$ min).

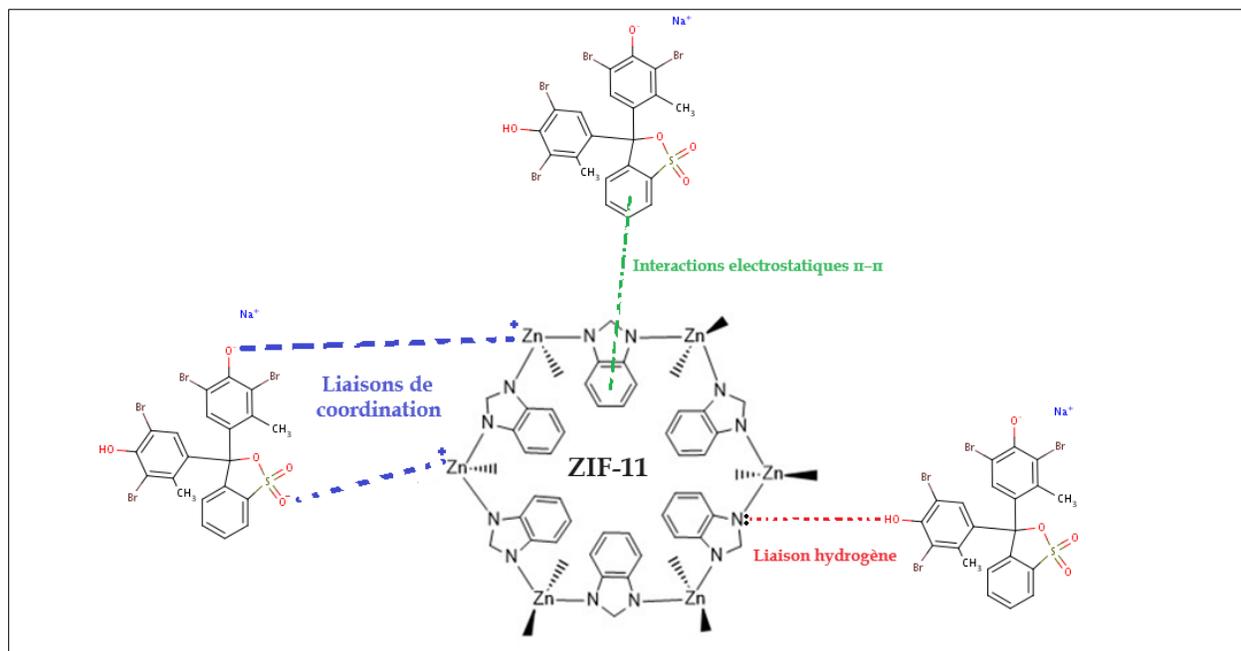


Fig. IV.2.2 Mécanisme d'interactions possibles entre les molécules de VBC et du ZIF-11.

IV.2.1.2 Effet de la masse de ZIF-11 sur la capacité d'adsorption et taux d'élimination de VBC

L'influence de la masse de ZIF-11 sur la capacité d'adsorption et taux d'élimination de VBC a été étudiée avec les conditions suivantes : $pH = 6.8$, $V = 50$ ml, $C_0 = 20$ mg. l^{-1} et temps de contact de 70 min. Les résultats révèlent une augmentation du taux d'élimination de VBC (de 65.1% à 87.30%) pour une variation de la masse de ZIF-11 de 10 à 70 mg (**Fig. IV. 2.3.A**). En augmentant

la quantité de ZIF-11 de 7 fois, l'effet sur l'élimination de VBC reste faible ($\Delta R(\%) = 87.3 - 65.1 = 22.2\%$). En effet, cette faible augmentation du taux d'élimination de VBC s'est également traduite par une diminution de la capacité d'adsorption de VBC (**Fig. IV.3.B**). Ceci peut être attribué un effet stérique dû à une agglomération des particules provoquant une réduction de la surface active [Aljeboree, 2014 ; Khelifi, 2016]. La signification pratique de ce résultat réside dans la délimitation de la quantité de ZIF-11 nécessaire à l'élimination d'un pourcentage donné de VBC. Au-delà de 20 mg, une augmentation supplémentaire de la masse n'a plus d'effet significatif sur l'élimination de VBC. Par conséquent, la masse d'adsorbant optimale est déterminée comme étant égale à 10 mg.

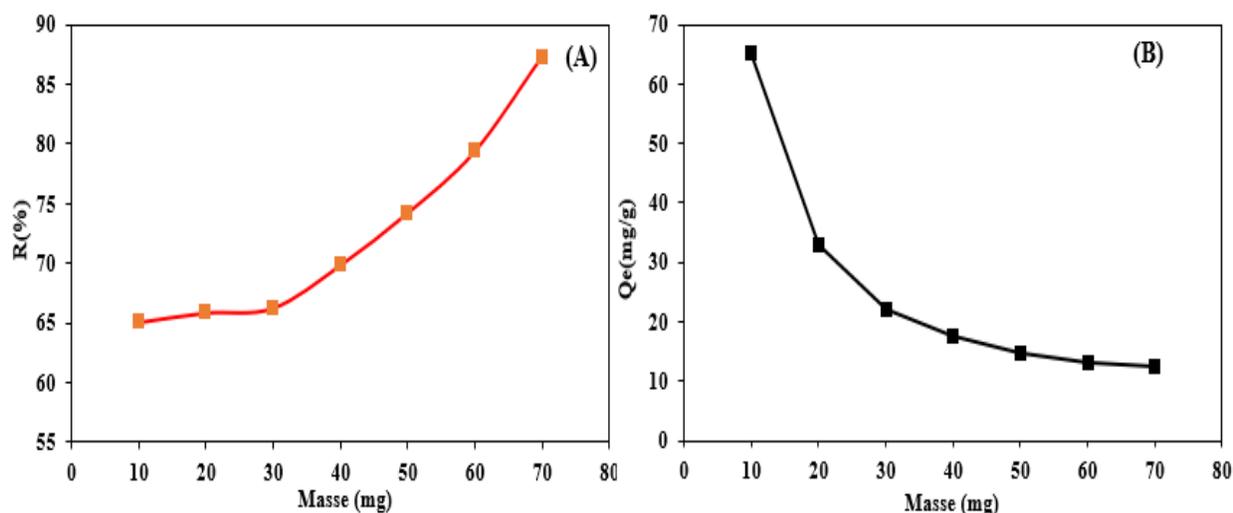


Figure IV.2.3: Evolution du taux d'élimination (A) et la capacité d'adsorption (B) du VBC en fonction de la dose de l'adsorbant (ZIF-11).

IV.2.1.3 Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination de VBC

Aussi bien que la masse de ZIF-11, la concentration initiale C_0 de VBC, est importante pour l'évaluation de la capacité d'adsorption du ZIF-11 et du taux d'élimination de VBC. L'influence de ce paramètre a été étudiée pour des valeurs allant de 40 à 300 $mg.l^{-1}$, avec un temps de contact de 30 min un pH de 6.8 et une masse de 10 mg de ZIF-11 dans un volume de 50 ml. L'augmentation de C_0 implique une augmentation de Q_e jusqu'à saturation de la surface active du ZIF-11 (**Fig. IV.2.4**). Cependant, l'on remarque que pour les faibles concentrations de VBC, Q_e est faible montrant une non saturation des sites actifs de ZIF-11 bien que le fort taux d'élimination de VBC (88%) indique une diminution du nombre de molécules de VBC à l'équilibre. A l'inverse, à des concentrations élevées de VBC, les sites d'adsorption du ZIF-11 deviennent saturés et ne peuvent

plus adsorber davantage l'excès de molécules de VBC en solution, donnant un taux d'élimination faible (50%) bien que la capacité d'adsorption soit importante. Une élimination efficace, dans ce cas, est obtenue avec des solutions à faible concentration initiale (jusqu'à 100 mg.l^{-1}), qui répond en pratique aux exigences environnementales. Des résultats similaires ont été obtenus pour le cas d'adsorption du 'brillant green' par la peau de fruit Cempedak durian (*Artocarpus integer*) [Dahri, 2015].

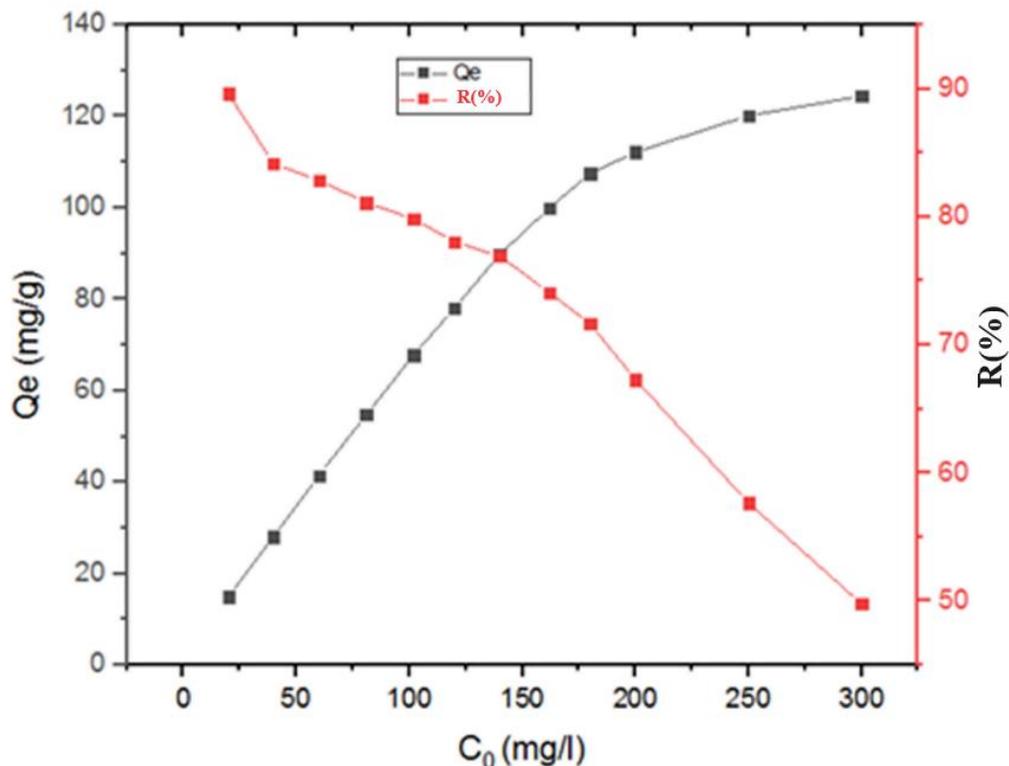


Fig.IV.2.4 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption Q_e (en noir) et sur le pourcentage d'élimination R% (en rouge) de VBC sur le ZIF-11.

IV.2.1.4 Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption de VBC

L'agitation est essentiellement nécessaire pour favoriser le contact des molécules de VBC avec la surface des particules de ZIF-11 en solution. La variation de la capacité d'adsorption de VBC par le ZIF-11 en fonction de la vitesse d'agitation pour les valeurs (100 à 600 trs.min^{-1} à l'aide d'un agitateur magnétique) est représentée sur la **figure IV.2.5**. On constate que la capacité d'adsorption de VBC augmente jusqu'à atteindre une valeur voisine de 50 mg.g^{-1} qui correspond à des vitesses d'agitation supérieures ou égales à 400 trs.min^{-1} . En effet, une agitation suffisante implique une plus grande fréquence de contact entre les molécules de VBC et les sites d'adsorption du ZIF-11, ce qui est favorable aux interactions ZIF-11/VBC. Par conséquent, la vitesse d'agitation de 400

$trs. min^{-1}$ a été retenue comme valeur constante pour l'étude des autres paramètres d'adsorption du VBC sur le ZIF-11.

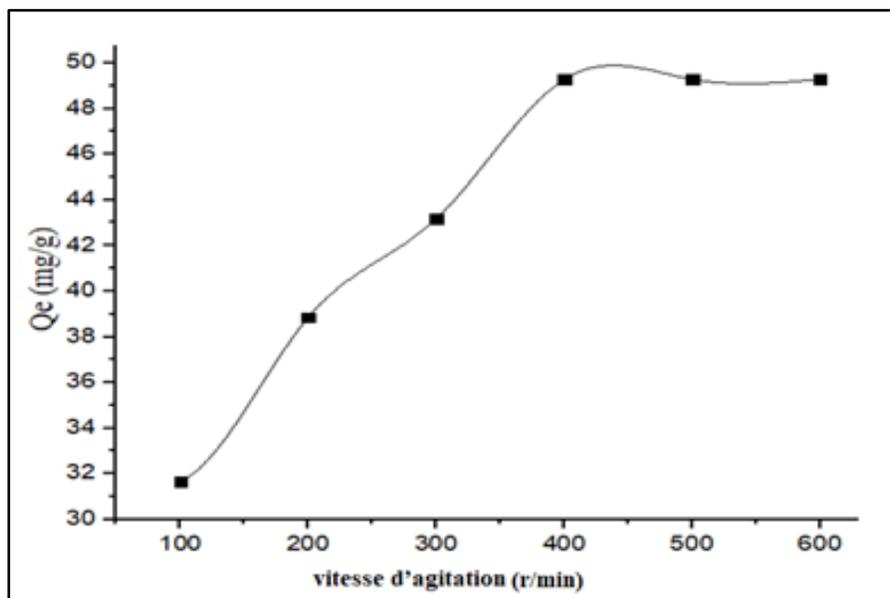


Fig.IV.2.5 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du VBC sur le ZIF-11 (pH = 6.8, m = 10 mg, V = 50 ml, $C_0 = 20 mg.l^{-1}$, t = 70 min).

IV.2.1.5 Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du ZIF-11

L'effet du temps de contact sur la quantité de VBC adsorbé par le ZIF-11 a été étudié à quatre concentrations initiales différentes de VBC : 20, 40, 60 et 80 $mg.l^{-1}$. On peut voir que la cadence du processus d'adsorption présente deux étapes (**Fig.IV.2.6**). La première étape correspond aux 20 premières minutes, durant lesquelles le taux d'élimination de VBC avoisine 54 % pour une solution de concentrations initiales de 60 et 80 $mg.l^{-1}$. En effet, au début du processus, l'adsorption est rapide en raison de la disponibilité de plusieurs sites libres sur la surface du ZIF-11 susceptibles d'interagir avec les molécules de VBC. La deuxième étape subséquente correspond à un taux d'élimination de 60% pour une solution de concentrations initiales de VBC égales à 60 et 80 $mg.l^{-1}$. La cadence du processus d'adsorption est ralentie au fur et à mesure que le nombre de sites d'adsorption diminue jusqu'à atteindre la saturation pour un temps de contact égal à 30 min. La même tendance a été observée pour des solutions de VBC à des concentrations inférieures. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature pour l'adsorption du bleu de méthylène sur le ZIF-8 [Feng, 2016]. Ainsi, un temps de contact égal à 30 min s'est avéré nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption de VBC sur le ZIF-11 et par conséquent, il a été retenu comme valeur constante pour l'étude des autres paramètres d'adsorption.

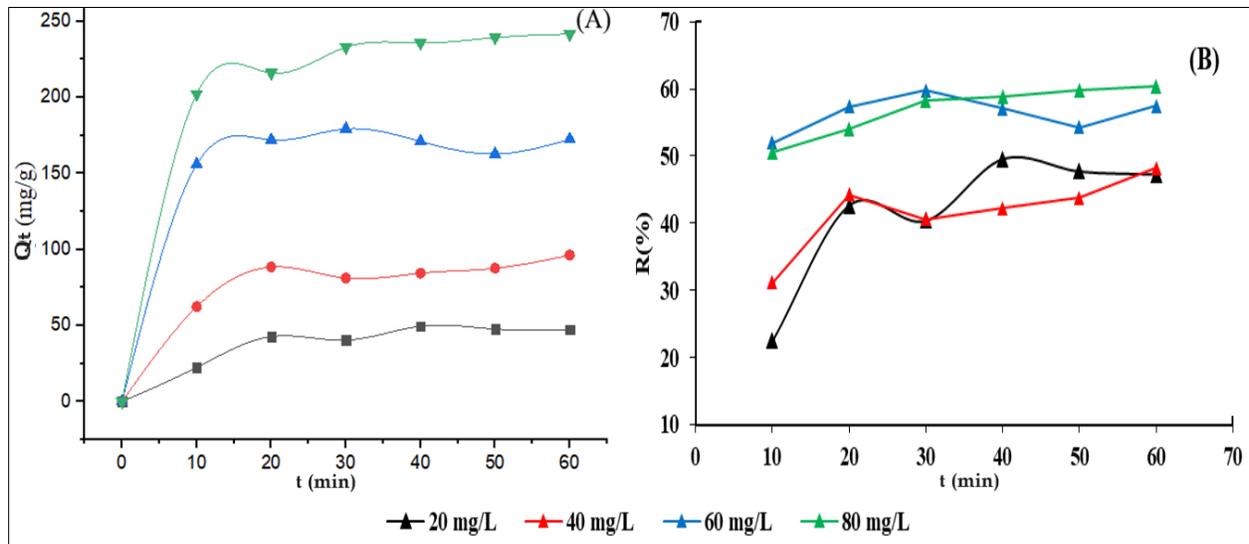


Fig.IV.2.6 : Effets du temps de contact sur la capacité d'adsorption du ZIF-11 (A) et le taux d'élimination de VBC pour différentes concentrations initiales de VBC (B).

IV.2.1.6 Effet de la température sur la capacité d'adsorption de VBC

L'effet de la température sur la capacité d'adsorption de VBC par le ZIF-11 a été étudié à différentes températures avec un temps de contact allant de 10 à 70 min. Les résultats obtenus pour les trois températures, 25°C, 40°C et 50°C, montrent le même type de cadences observées relativement au temps de contact et qui sont décrites dans la sous-section précédente (**Fig.IV.2.7**). Cependant, on peut remarquer que le taux d'élimination augmente de 74 % à un maximum de 88 % avec l'augmentation du temps de contact de 30 min jusqu'à 70 min et ce pour les trois températures étudiées. D'une part, sous l'effet thermique la mobilité des molécules non encore adsorbées favorise leur accès aux sites vacants des particules de ZIF-11 où elles peuvent être adsorbées. D'autre part, il est probable que les complexes de paires d'ions formés entre les molécules de VBC adsorbées et les particules de ZIF sont si forts pour résister à l'effet de mouvement thermique. Ce comportement est ainsi favorable au processus d'adsorption à une température relativement élevée, assimilée à celle de la plupart des effluents industriels de teinturerie et de textile (50 à 60°C) [Aksu, 2005].

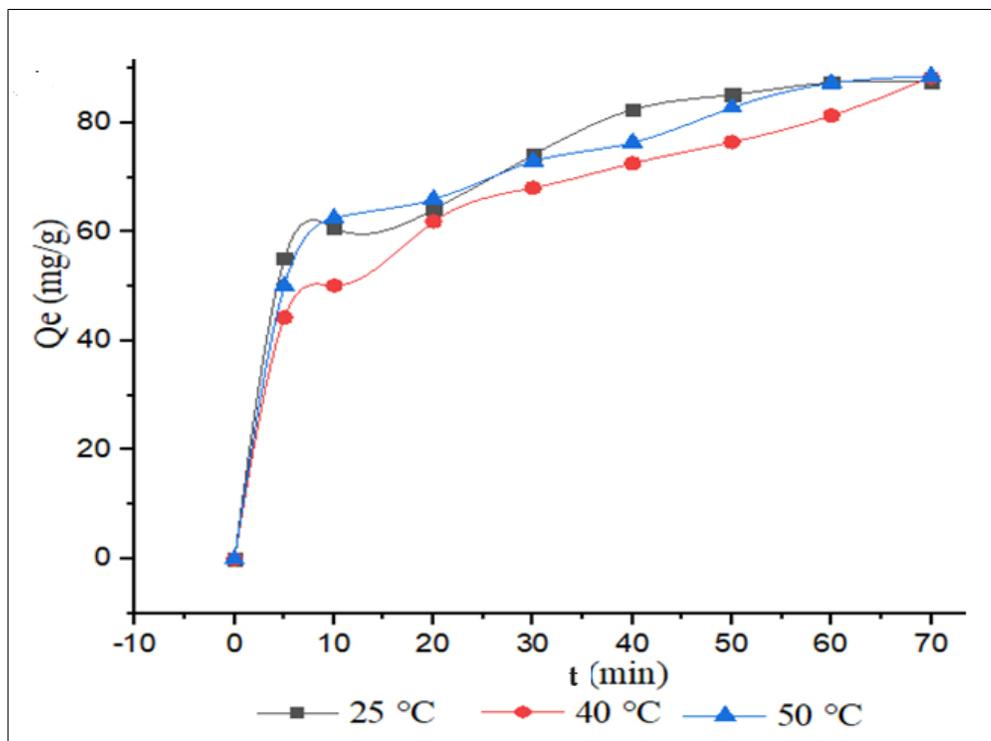


Fig.IV.2.7 : Effets de la température sur l'adsorption du VBC sur ZIF-11.

IV.2.1.7 Isothermes d'adsorption de VBC sur le ZIF-11

Les isothermes d'adsorption de VBC sur le ZIF-11 ont été obtenues en mesurant les quantités adsorbées de VBC variant en fonction des concentrations d'équilibre et qui sont déduites après un temps de contact de 30 min pour un pH de 6.8 une masse de ZIF-11 égale à 10 mg et à une température de 25°C ; les concentrations initiales de VBC variant de 40 à 300 $mg.L^{-1}$. L'isotherme expérimentale obtenue est ajustée aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et de Dubinin–Radushkevich dont les équations sont présentées dans le tableau II.1 (cf. **Chap. II.1.4.1**). Selon la classification des isothermes d'adsorption, l'isotherme d'adsorption de vert de bromocrésol sur ZIF-11 est du type L.

Les tracés des équations non linéarisées et linéarisées pour les isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich sont présentés aux **Figs.IV.2.8** (a) et (b). Les critères statistiques et les paramètres associés à ces modèles ont été calculés (**Tableau. IV.2.1** et **Tableau. IV.2.2**).

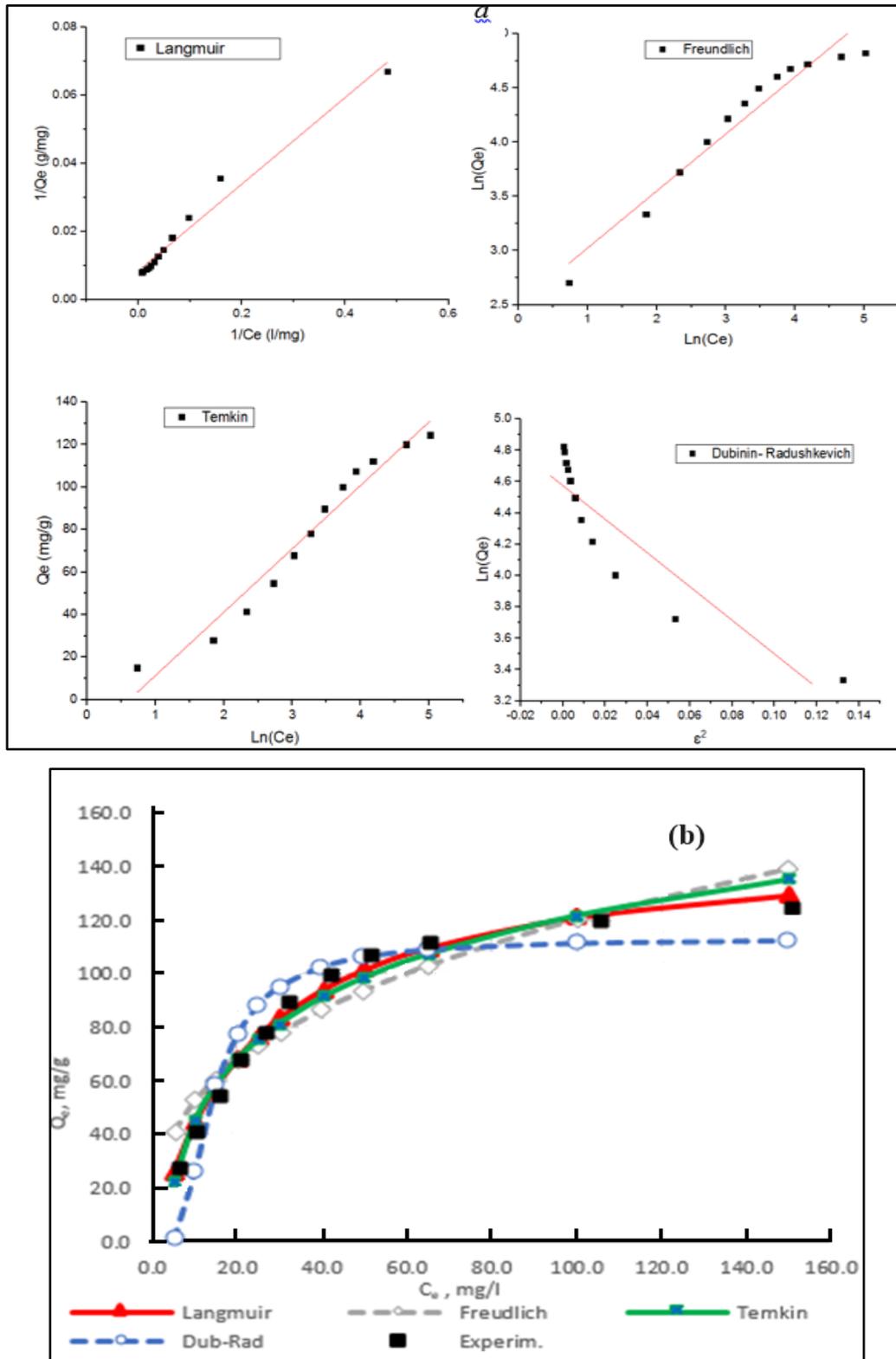


Fig. IV.2.8 : Tracés des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption du VBC sur ZIF-11 a : équations linéarisées, b : isotherme expérimentale et équations non linéaires pH : 6,8, dosage de ZIF-11 : $1,2g.l^{-1}$, température : $25^{\circ}C$, vitesse d'agitation : $400\text{ trs}.min^{-1}$.

Comme le montrent la figure IV.2.8 a et b, les données expérimentales relatives à l'adsorption du VBC sur ZIF-11 sont bien ajustées aux isothermes respectives de Langmuir et de Temkin par rapport aux isothermes de Freundlich et Dubinin-Radushkevich. Cette constatation est corroborée par les valeurs des indicateurs statistiques relatifs à ces isothermes, à savoir le coefficient de détermination R^2 et les erreurs standard (SSE, RMSE, HYBRID et χ^2) (**Tableau IV.2.1**). Par ailleurs, le facteur de séparation associé au modèle de Langmuir a pris une valeur inférieure à l'unité, ($R_L = 0,37$), ce qui est indicateur d'une adsorption favorable du VBC sur ZIF-11. Cependant, il convient de noter que les faibles valeurs obtenues pour les constantes de Langmuir et de Temkin ($K_L = 0,042 \text{ L/mg}$) et ($K_T = 0,074 \text{ L/mg}$) suggèrent que l'affinité entre le VBC et le ZIF-11 est relativement peu élaborée. La capacité maximale d'adsorption déterminée pour l'isotherme non linéaire de Langmuir prend alors la valeur de ($Q_m = 150 \text{ mg.g}^{-1}$). Ainsi, les isothermes de Langmuir et de Temkin permettent un bon ajustement des données expérimentales et peuvent être utilisées dans la compréhension du processus d'adsorption étudié.

Tableau IV.2.1: Valeurs des indicateurs statistiques associés aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Radushkevich pour l'adsorption du VBC sur ZIF-11.

Statistiques	Langmuir	Freundlich	Temkin	Dubinin-Radushkevich
<i>SSE</i>	137.9	1181.1	348.9	1365.9
<i>RMSE</i>	3.54	10.4	5.6	11.1
<i>HYBRID</i>	20.9	228.9	41.8	359.1
χ^2	1.88	20.6	3.76	32.3
R^2	0.97	0.94	0.96	0.64

Tableau IV.2.2: Valeurs des paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin – Radushkevich pour l'adsorption du VBC sur ZIF-11.

Langmuir	Freundlich	Temkin	Dubinin-Radushkevich
$K_L \text{ (l/mg)}$ 0.042	K_F 22.97	$K_T \text{ (L/mg)}$ 0.39	$K_{ad} \text{ (mg/KJ)}$ 26.26
$Q_m \text{ (mg/g)}$ 150.2	n 2.78	$B \text{ (J/mol)}$ 74.49	$Q_s \text{ (mg/g)}$ 113.01
R_L 0.373			$E \text{ (KJ)}$ 0.14

IV.2.1.8 Cinétique d'adsorption de VBC sur le ZIF-11

La cinétique d'adsorption fournit non seulement des informations sur la vitesse d'adsorption, qui détermine le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre dans le processus d'adsorption, mais aussi sur les mécanismes probables impliqués. Ces données sont également importantes pour le développement des procédés et la conception des systèmes d'adsorption [Zhao, 2017]. Afin d'étudier la cinétique d'adsorption de VBC sur le ZIF-11, les modèles du pseudo-premier ordre (PPO), du pseudo-second ordre (PSO) et d'Elovich, qui sont couramment utilisés en cinétique

d'adsorption, ont été retenus en l'occurrence [Simonin, 2016]. En ce sens, La capacité d'adsorption du VBC sur le ZIF-11 a été mesurée en faisant varier le temps de zéro à 70 min pour des solutions de VBC avec une concentration initiale de $200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Les résultats obtenus ont été corrélés en utilisant les équations non linéaires et linéaires de ces modèles et leurs tracés sont présentés sur la figure IV.2.9 A, B et C. Les critères statistiques et les paramètres associés à ces modèles ont été calculés (Tableau IV.2.3). Comme le montrent les figures IV. 2.8 A et B, le modèle PSO est le plus convenable pour l'ajustement des données expérimentales de cinétique d'adsorption de VBC sur le ZIF-11. Les modèles Elovich et de PPO présentent des écarts par rapport aux valeurs expérimentales. L'analyse statistique correspondante confirme ce résultat (Tableau IV.2.3). Il a été rapporté que la cinétique de réaction PSO fournit la meilleure corrélation des données expérimentales pour de nombreux processus de sorption, à l'exception de ceux qui se produisent sur des surfaces solides inhomogènes contrôlées par diffusion [HMcKay, 1999]. En effet, il convient d'être plus prudent dans l'analyse des données cinétiques, en particulier pour les systèmes contrôlés par diffusion, d'où la nécessité de compléter cette étude par les modèles de diffusion [Simonin, 2016].

Tableau IV.2.3: Paramètres cinétiques d'adsorption du VBC obtenus à partir des modèles cinétiques PPO, PSO et Elovich

Valeurs des paramètres	Constante de vitesse	Constante du modèle	R^2	SSE	HYBRID	RMSE	χ^2
Pseudo- 1 ^{er} ordre	$K_1 = -0.079$	$Q_e = 109 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.976	146.87	42.97	4.28	2.58
Pseudo-2 ^{ème} ordre	$K_2 = 0.001$	$Q_e = 122 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$	0.999	6.47	1.33	0.90	0.08
Elovich	$\alpha = 28.21$	$\beta = 0.039 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1}$	0.90	74.35	15.26	3.05	0.92

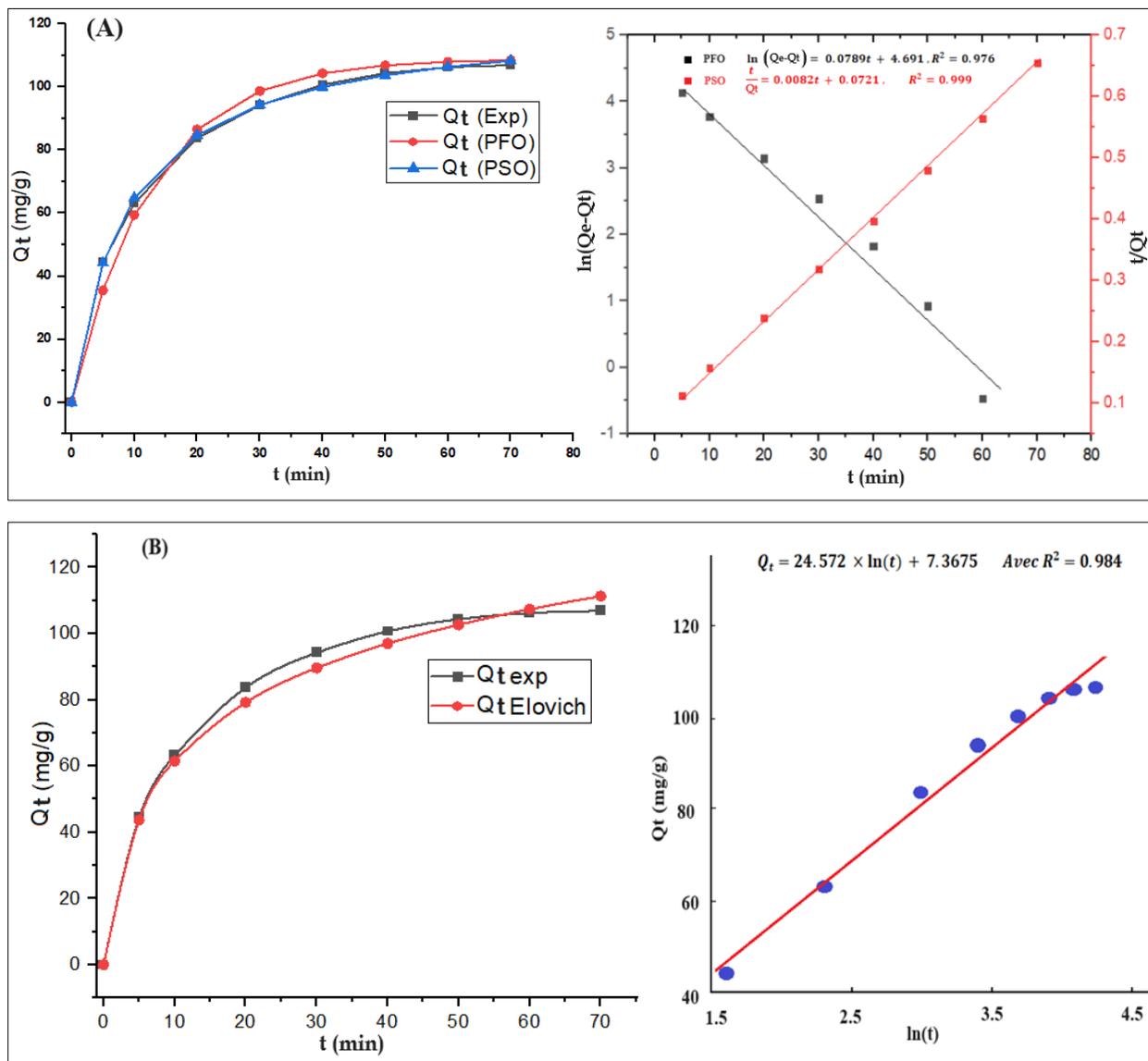


Fig. IV.2.9 : Tracés des modèles non linéaires et linéarisés PFO, PSO (A) et Elovich (B) adaptés pour l'adsorption du VBC.

IV.2.1.9 Application aux modèles de diffusion

Le tracé des données expérimentales Q_t montre une courbe non linéaire à deux vitesses : une augmentation rapide de la capacité d'adsorption de VBC et une baisse subséquente à mesure que la surface disponible du ZIF-11 est saturée (Fig. IV.2.10). Afin de déterminer l'étape qui contrôle la cadence du processus d'adsorption de VBC sur le ZIF-11 les modèles de diffusion externe, de diffusion intraparticulaire de Boyd et de Weber ont été utilisés et leurs résultats comparés.

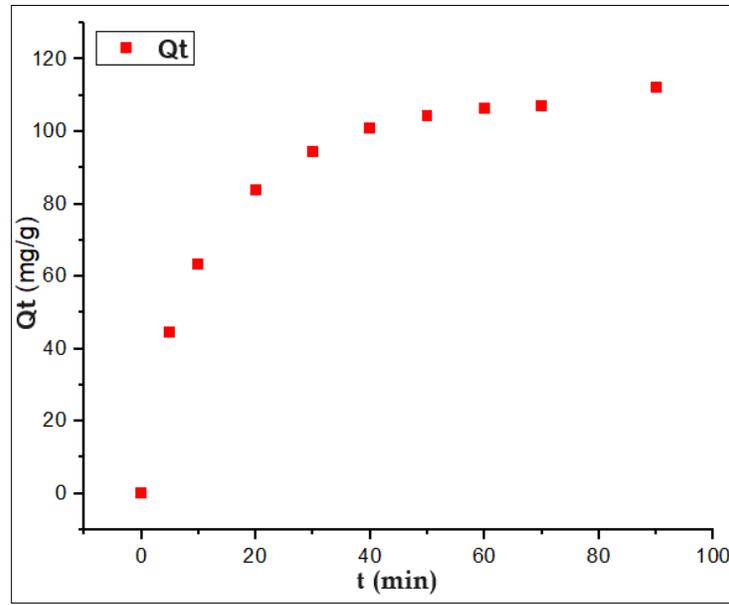


Fig. IV.2.10 : Tracé des données expérimentales de Q_t pour l'adsorption de VBC sur ZIF-11.

IV.2.1.9.1 Application au modèle de diffusion externe

Les résultats de cinétique d'adsorption de VBC sur le ZIF-11 sont ajustés au modèle de cinétique de diffusion externe dont la représentation montre une linéarité imparfaite des points expérimentaux ($R^2 = 0.94$) (Fig. IV.2.11). Cependant, on constate tout de même qu'au début du processus d'adsorption (de $t = 0$ à 30 min), la courbe de tendance est linéaire. Cela laisse supposer que la diffusion externe n'est pas la seule étape limitante du processus d'adsorption de VBC sur le ZIF-11. Il advient ainsi de vérifier l'applicabilité des modèles de diffusion intraparticulaire.

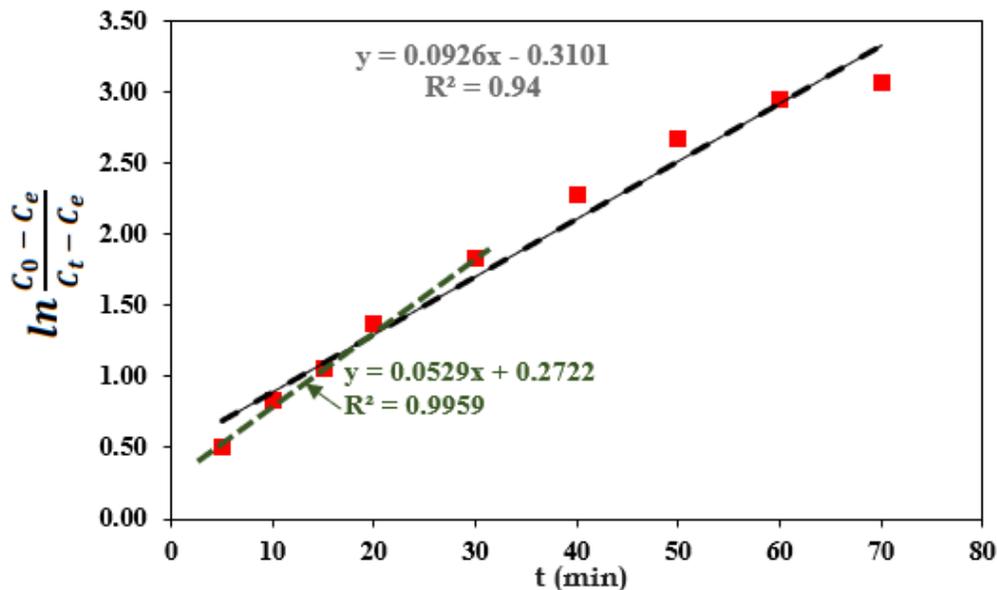


Fig.IV.2.11 : Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption de VBC par le ZIF-11.

IV.2.1.9.2 Application au modèle de Boyd et de Weber

L'ajustement des résultats expérimentaux de cinétique d'adsorption de VBC sur le ZIF-11 au modèle de diffusion intraparticulaire de Boyd et de Weber a montré des courbes non linéaires (**Fig. IV.2.12 a et b**). Il est cependant remarquable que ces courbes peuvent être décomposées chacune de 2 à 4 segments de droite. Les outils statistiques couplés à une analyse graphique conventionnelle sont donc nécessaires pour décider du nombre et de l'emplacement des points de discontinuité (points de rupture entre segments successifs). La méthode statistique de 'régression linéaire par morceaux' a été utilisée dans une feuille de calcul Microsoft Excel développée pour l'étude de la diffusion intraparticulaire du p-chloropnol sur les particules de charbon actif de différentes tailles [**Malash, 2010**]. En utilisant la même procédure pour l'adsorption de VBC sur le ZIF-11, les graphes représentant le modèle de Boyd, $B_t(t)$ et le modèle de Weber ont été obtenus (**Fig. IV.2.13 et IV.2.14**). Comme les expériences d'adsorption n'ont pas été suffisamment poursuivies jusqu'à atteindre l'équilibre, la valeur de Q_e demeure inconnue. On a alors utilisé la valeur de $Q_e = 122 \text{ mg. g}^{-1}$, estimée à partir du modèle du pseudo-second ordre (**Tableau IV.2.3**). Les résultats donnés par l'emploi de cette méthode montrent le diagramme de Boyd composée en 2 segments avec un point de rupture situé à 35.1 min (**Fig. IV.2.13**). Les valeurs correspondant aux équations des segments de droite et aux coefficients de détermination sont présentés dans le tableau IV.2.4. Il convient toutefois de noter qu'en utilisant différentes valeurs de Q_e (à titre d'épreuves), on constate qu'il n'y a pas une incidence significative sur les valeurs de l'ordonnée à l'origine du premier segment linéaire du diagramme multilinéaire de Boyd, alors que les pentes et le point de rupture de ce diagramme en sont affectés. Par conséquent, si la valeur de Q_e n'est pas connue avec certitude, le diagramme de Boyd ne peut être utilisé que pour estimer l'ordonnée à l'origine (qui indique si cette étape est contrôlée par la diffusion externe ou non), mais ne peut pas être utilisé pour obtenir des estimations précises de la pente (nécessaire pour calculer le coefficient de diffusion) et du temps correspondant au point de rupture [**Malash, 2010**]. La valeur de l'ordonnée à l'origine du premier segment linéaire calculée (pour $Q_e = 122 \text{ mg. g}^{-1}$) est de -0,021 avec un intervalle de confiance à 95 % (de -0,083 à 0,041) et est différente de zéro, ce qui laisse supposer que la diffusion externe est le mécanisme qui contrôle les 35.1 premières minutes du processus de l'adsorption. Il convient de rappeler que la valeur du temps au point de rupture (35.1 min) n'est pas fiable en raison de l'absence d'une valeur précise de Q_e pour ce cas.

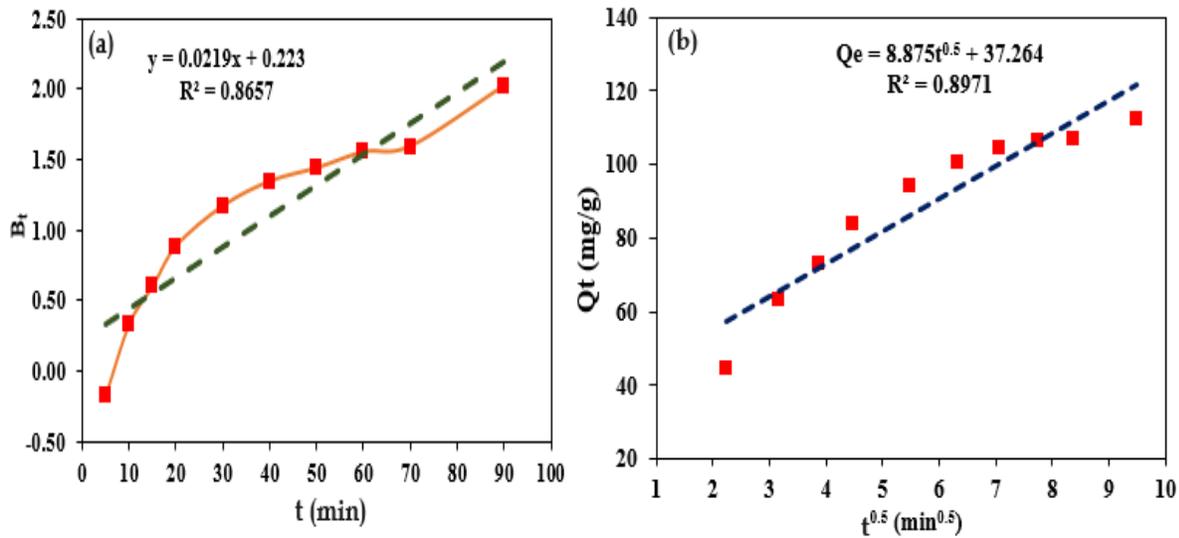


Fig.IV.2.12 : Tracés de l'équation de Boyd, $B_t(t)$ (a) et de Weber (b) pour l'adsorption de VBC sur le ZIF-11.

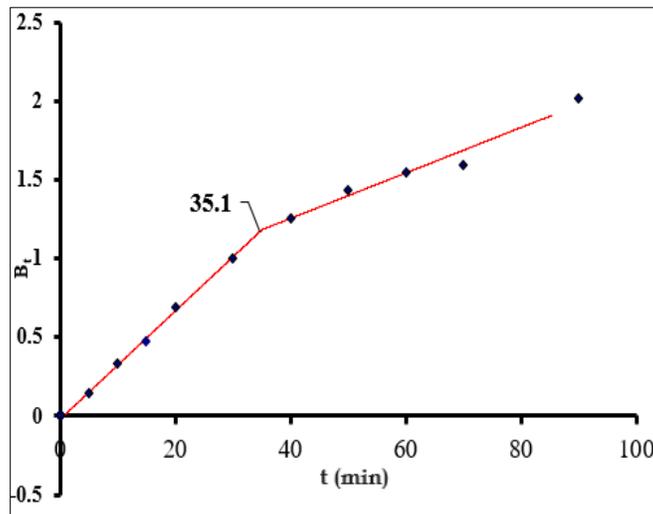


Fig.IV.2.13 : Diagramme de Boyd à 2 segments obtenu par 'régression linéaire par morceaux' pour l'adsorption de VBC sur le ZIF-11.

Tableau IV.2.4: Grandeurs statistiques relatives au modèle de Boyd pour le système VBC/ ZIF-11.

	Ordonnée à l'origine	Pente	R ²	SSE	Abscisse du Point de rupture (min)
1 ^{er} segment	-0.021	0.034	0.997	0.0141	35.1
2 ^{ème} segment	0.678	0.014	0.960		

Le traitement des résultats selon le modèle de Weber donne des diagrammes composés de 2 (L-L), 3 (L-L-L) et 4 (L-L-L-L) segments avec respectivement un point, 2 points et 3 points de rupture pour chaque diagramme (Fig.IV.2.14 a, b et c). Etant donné que le nombre de données expérimentales est limité, seul le diagramme à 2 segments est retenu (Fig.IV.2.14 a). Le critère d'Akaike, AIC prend la plus petite valeur par rapport aux autres diagrammes (Tableau IV.2.5).

Selon ce diagramme, l'ordonnée à l'origine du premier segment linéaire est de 6.75 avec un intervalle à 95% (de - 6.95 à 20,45), ce qui est significativement différent de zéro. D'autre part, dans le diagramme de Boyd le premier segment linéaire a l'ordonnée à l'origine égale à -0,021. On est amené à conclure que la période initiale d'adsorption de VBC sur le ZIF-11 est contrôlée par la diffusion externe. L'extrémité du 1^{er} segment du diagramme correspondant à la fin de diffusion externe, est estimé à $5.1^2 = 26$ min, ce qui est assez différent de la valeur de 35.1 min estimée à partir de la régression du tracé de Boyd. Cependant, le point de rupture estimé à partir du tracé de Boyd n'est pas fiable comme il a été discuté précédemment. C'est la valeur de 26 min qui est retenue comme durée de la 1^{ère} phase initiale contrôlée par la diffusion externe et précédant la diffusion intraparticulaire (interne) représentée par le 2^{ème} segment du diagramme. Même si la diffusion externe contrôle la cinétique pendant un temps assez court, elle représente 70% de la capacité d'adsorption. Cela signifie qu'une partie des molécules de VBC s'adsorbe instantanément sur la surface externe du ZIF-11 et ensuite, une autre partie des molécules progressivement à l'intérieur des pores, où la diffusion intraparticulaire est contrôlée [Cheng, 2010 ; HuX, 2011]. On remarque cependant que les points sont ajustés de façon non parfaite ($R^2 = 0.95$) dans le 2^{ème} segment par rapport au 1^{er}. La cause serait la présence de particules de différentes tailles et de pores de différents types : pores traversants qui s'étendent d'un bout à l'autre, pores « borgnes » qui se terminent à l'intérieur du solide et pores fermés qui ne sont pas accessibles [Klobes, 2006]. Une autre explication possible est que la présence de lacunes (régions sans données expérimentales) est responsable de l'absence d'un point de rupture qui se produit dans l'une de ces lacunes [Malash, 2010].

Cette multi-linéarité a été également constatée dans l'étude de la diffusion intraparticulaire des systèmes heptapeptides/ particules de charbon actif de différentes tailles [Viegas, 2014] et des systèmes colorants anioniques et cationiques/ biocharbon à base de chitosane magnétique [Cheng, 2024]. D'autres études relatives aux modèles de diffusion négligent en général l'existence de multi-linéarité dans les graphes et présentent le modèle de diffusion intraparticulaire avec un mauvais ajustement des données [Malash, 2010]. En évitant l'analyse de la multi-linéarité, il advient que la diffusion intraparticulaire ne contrôle pas le processus d'adsorption. Cette conclusion a été faite dans l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène sur un type de MOF : le MIL-101(Fe) [Eltaweila, 2020].

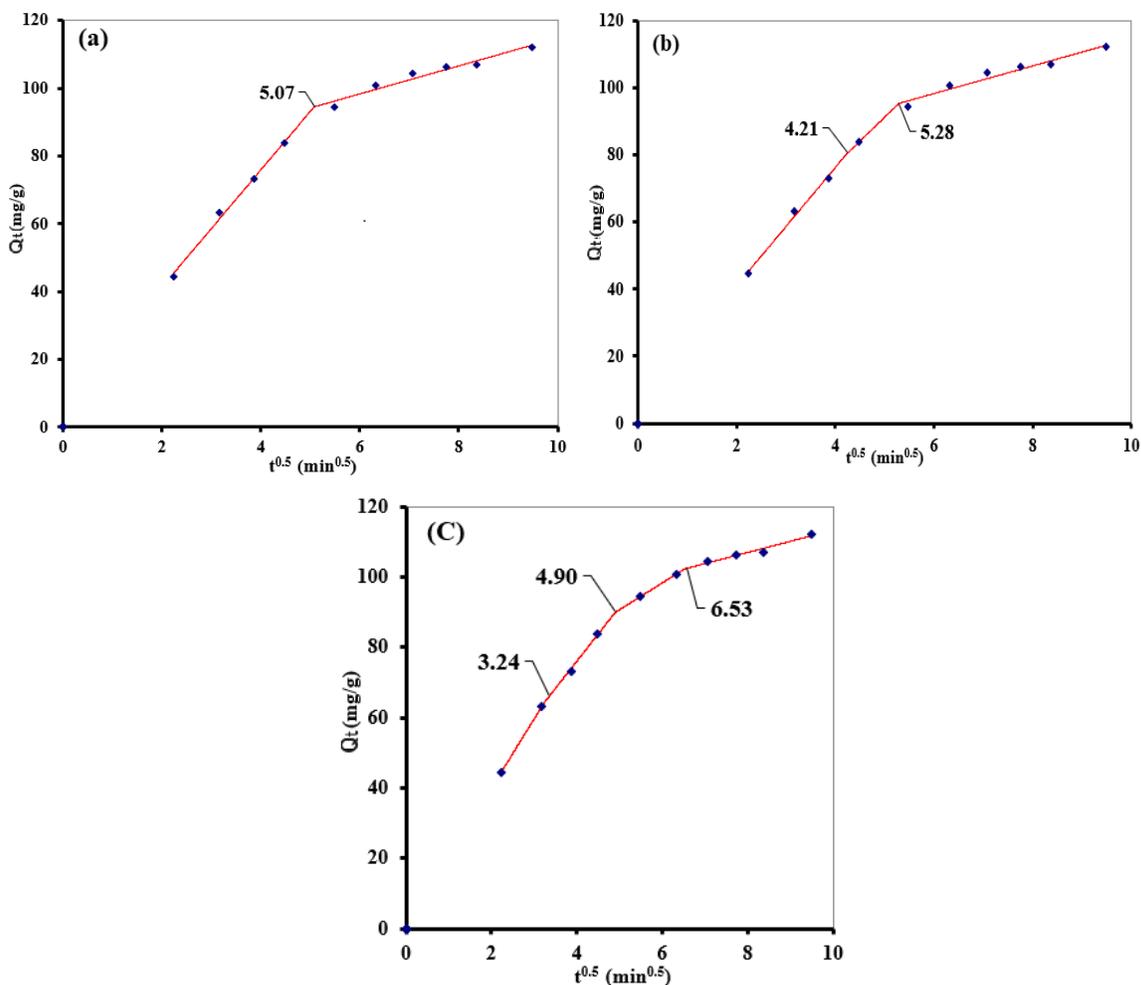


Fig.IV.2.14 : Diagrammes de Weber obtenus par ‘régression linéaire par morceaux’ pour l’adsorption de VBC sur le ZIF-11 ; (a) à 2 segments (L-L) avec un point de rupture, (b) : à 3 segments (L-L-L) avec 2 points de rupture, (c) : à 4 segments (L-L-L-L) avec 3 points de rupture.

Tableau IV.2.5 : Grandeurs statistiques relatives au modèle de Weber pour le système VBC/ ZIF-11.

Diagrammes		Ordonnée à l’origine	Pente	R ²	SSE	Abscisse du Point de rupture	AIC
2 segments L-L	1 ^{er} segment	6.75	17.28	0.995	14.20	5.07	19.51
	2 ^{ème} segment	73.51	4.13	0.950			
3 segments L-L-L	1 ^{er} segment	5.85	17.61	0.990	13.92	4.21 5.28	43.31
	2 ^{ème} segment	19.76	14.30	-			
	3 ^{ème} segment	73.51	4.13	0.968			
4 segments L-L-L-L	1 ^{er} segment	-0.67	20.20	1	3.15	3.24 4.90 6.53	148.46
	2 ^{ème} segment	4.41	17.74	1			
	3 ^{ème} segment	52.59	7.61	1			
	4 ^{ème} segment	81.66	3.16	0.94			

IV.2.1.10 Etude thermodynamique de l'adsorption de VBC sur le ZIF-11

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption de VBC sur le ZIF-11, a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que la variation de l'enthalpie standard ΔH° , la variation d'énergie libre de Gibbs (enthalpie libre standard) ΔG° , la variation de l'entropie standard ΔS° , l'énergie d'activation (E_a) et le coefficient de collage (S^*).

IV.2.1.10.1 Détermination des paramètres thermodynamiques

Le tracé de $\ln(K_d)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite de pente ($\Delta H^\circ/R$) et d'ordonnée à l'origine ($\Delta S^\circ/R$) (Fig. IV.2.15)

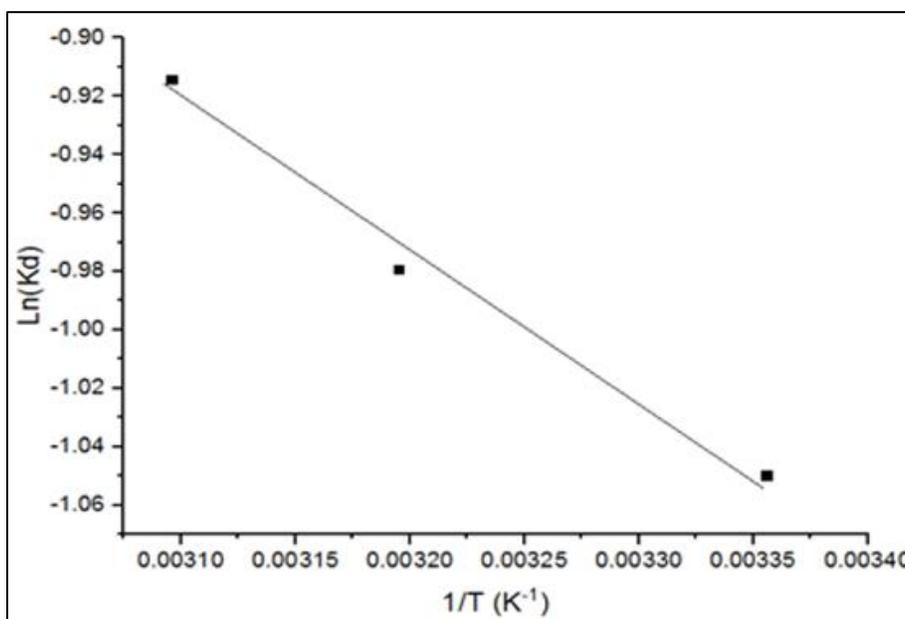


Fig.IV.2.15 : Evolution du logarithme de la constante thermodynamique en fonction de l'inverse de la température pour le système « VBC – ZIF-11 ».

Les valeurs du coefficient de distribution k_d et les paramètres thermodynamiques sont illustrés dans le tableau IV.2.6.

Tableau IV.2.6 : Valeurs des caractéristiques thermodynamiques de l'adsorption de VBC sur le ZIF-11.

T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	R^2	RMSE	SSE	Hybrid
298	- 4.37						
313	- 4.77	4.27	30	1	0.37	0.41	0.69
323	- 5.10						

Les valeurs de ΔG° sont négatives indiquant que le processus d'adsorption du VBC sur ZIF-11 est spontané et donc réalisable dans les conditions de température allant de 298 à 323K. La valeur positive de la variation d'entropie standard, $\Delta S^\circ = 30 \text{ J/mol.K}$, laisse supposer une mobilité des

molécules de VBC en solution, ce qui est révélateur d'un caractère aléatoire accru à l'interface solide/solution et d'une bonne affinité du VBC pour le ZIF-11. La valeur positive de la variation d'enthalpie standard, $\Delta H^\circ = 4.27 \text{ kJ/mol}$, indique la nature endothermique du processus d'adsorption, ce qui justifie l'augmentation de la capacité d'adsorption de VBC par le ZIF-11 en fonction de l'augmentation de la température. En effet, un apport de chaleur est nécessaire pour la désorption des molécules d'eau précédemment adsorbées sur les particules du ZIF-11 et permettre l'adsorption des molécules de VBC sur les particules de ZIF-11. Il convient de noter que l'adsorption de colorants à partir de solutions aqueuses est fréquemment endothermique suite à la compétitivité des molécules d'eau avec celles des colorants à s'adsorber sur le solide [Saha, 2011].

IV.2.1.10.2 Chaleur isostérique d'adsorption de VBC sur le ZIF-11

La chaleur isostérique d'adsorption est calculée à partir de la pente du tracé de $\ln C_e$ en fonction de $1/T$ pour un taux de couverture fixe (Fig. IV.2.16).

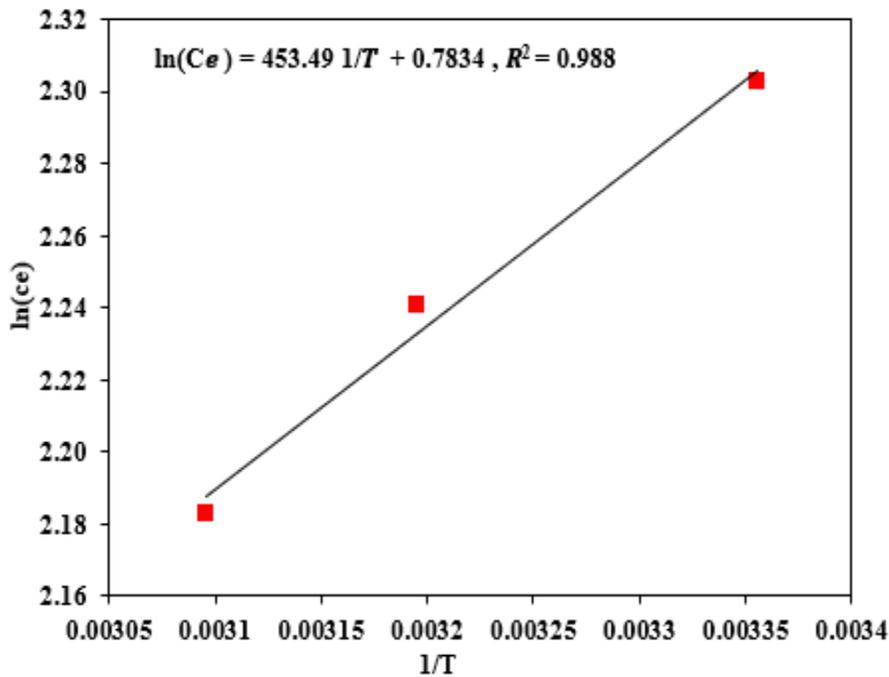


Fig.IV.2.16 : Tracé de $\ln(C_e) = f(1/T)$ pour la détermination de la chaleur d'adsorption isostérique de VBC sur le ZIF-11.

D'après le graphe $\ln(C_e) = f(\frac{1}{T})$, ΔH_x prend la valeur $-3,77 \text{ kJ/mol}$ qui est inférieure à 80 kJ mol^{-1} et qui indique que l'élimination de VBC est bien une physisorption [Ghosal,2018]. De plus, la faible valeur de ΔH_x montre que le taux de couverture est élevé.

IV.2.1.10.3 Énergie d'activation (E_a)

Le tracé de $\ln k$ vs $1/T$ génère une ligne droite ; la valeur de E_a et A sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé, respectivement (**Figure IV.2.17**).

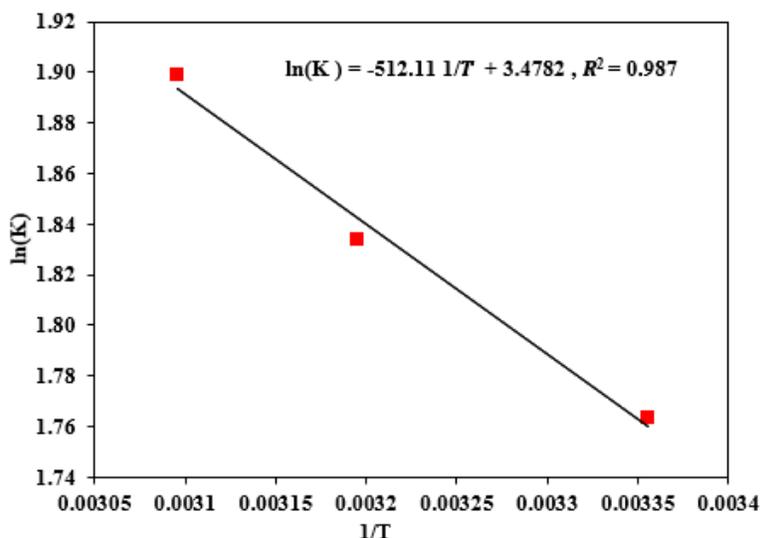


Fig.IV.2.17 : Tracé de $\ln k = f(1/T)$ pour la détermination de l'énergie d'activation de l'adsorption de VBC sur le ZIF-11.

L'équation linéaire du tracé $\ln k = f(1/T)$ a un coefficient de corrélation $R^2 = 0.987$. Les valeurs de E_a et A sont respectivement 4.25 kJ.mol^{-1} et 32.65.

L'amplitude de E_a indique le type d'adsorption, qui peut être physique ou chimique. Le processus d'adsorption de VBC sur le ZIF-11 a des valeurs E_a inférieures à 40 kJ/mol qui implique que le processus d'adsorption est un processus d'adsorption physique [**Raghav, 2018**].

IV.2.1.10.4 Le coefficient de collage (S^*)

Le tracé de $\ln(1 - \theta)$ en fonction de $1/T$ montre une droite permettant de calculer la valeur de probabilité de collage ($S^* = (1 - \theta)e^{-E_a/RT}$) (**Fig. IV.2.18**). La valeur très faible de $s^* = 0.027 \ll 1$ indique que la probabilité que les molécules de VBC adhèrent à la surface de ZIF-11 est très élevée et qu'il s'agit bien d'une physisorption.

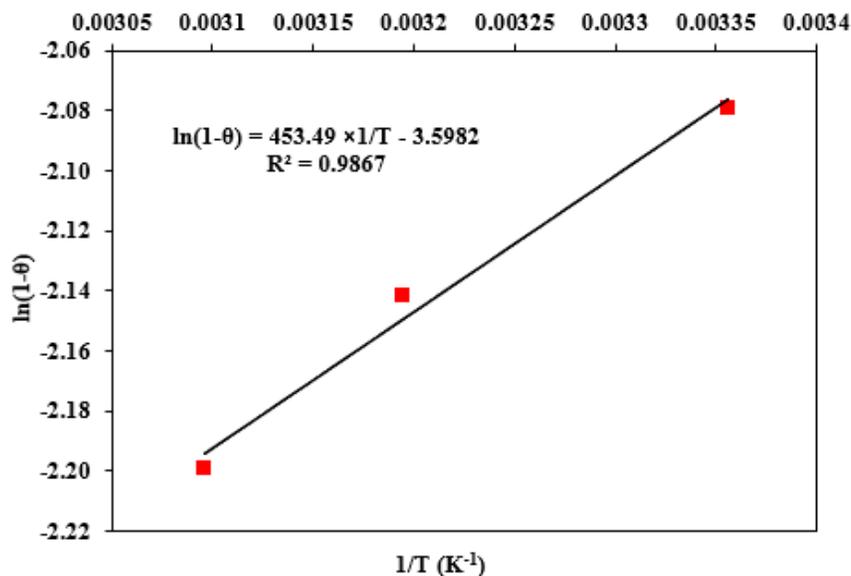


Fig.IV.2.18 : Tracé de $\ln(1-\theta)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de VBC sur ZIF-11.

IV.2.2 Adsorption d'orange de méthyle (MO) sur le ZIF-11

IV.2.2.1 Effet du pH sur la capacité d'adsorption et taux d'élimination de MO

Les résultats de la variation de la capacité d'adsorption Q_e de MO par le ZIF-11 en fonction du pH de la solution sont représentés sur la figure IV.3.1. Pour une variation du pH de la solution de 2 à 12, les valeurs de Q_e et $R\%$ restent pratiquement dans les intervalles $81 \div 82 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ et $81\% \div 82\%$ respectivement. Bien que l'influence du pH parait négligeable, la capacité d'adsorption maximale atteinte reste élevée comparativement à l'adsorption de VBC pour lequel $Q_e = 89 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. L'effet du pH de la solution se manifeste à deux niveaux : celui de l'adsorbant, le MO et celui de l'adsorbant, le ZIF-11. Comme le VBC, le MO est un colorant acido-basique avec un $pK_a = 3.46$ et dont la molécule est ionisable : si $pH < pK_a - 1$, la forme acide prédomine et le MO est sous forme cationique et si $pH > pK_a + 1$ c'est la forme basique qui prédomine et le MO est sous forme anionique. Etant un composé aromatique polycyclique, le MO peut donc avoir des interactions donneur-accepteur d'électrons avec le ZIF-11 présentant une aromaticité. Ces interactions physiques peuvent prendre la forme de $\pi - \pi$ (8-12 kJ/mol), cation - π (8-25 kJ/mol) et anion - π (20-50 kJ/mol) [Igwegbe, 2021]. D'autre part de fortes interactions électrostatiques avec le ZIF-11 sont possibles en dessous de son point isoélectrique ($pH_{pzc} = 8.1$), où sa charge globale est positive. Ceci correspond justement à la valeur de $82 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pour Q_e et 82% pour $R\%$. Au-delà du point isoélectrique la charge globale du ZIF-11 est négative ne favorisant pas les interactions

électrostatiques autant que les interactions anions- π . Le mécanisme de ces interactions est représenté sur la figure IV.3.2.

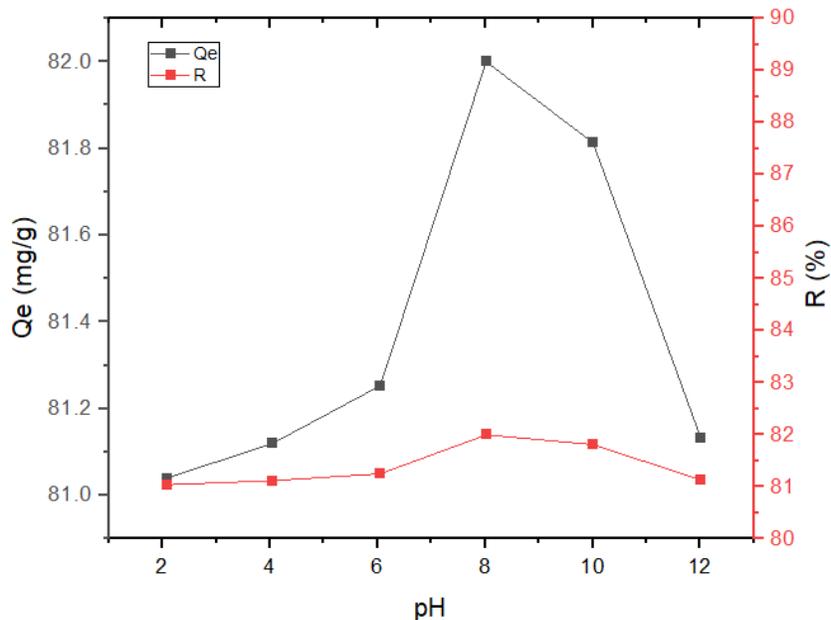


Fig.IV.3.1 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination de MO par le ZIF-11 (MO : 20 mg/L ; dosage d'adsorbant : 400 mg/L ; température : 298 K ; vitesse d'agitation : 400 tr/min ; temps de contact : 60 min)

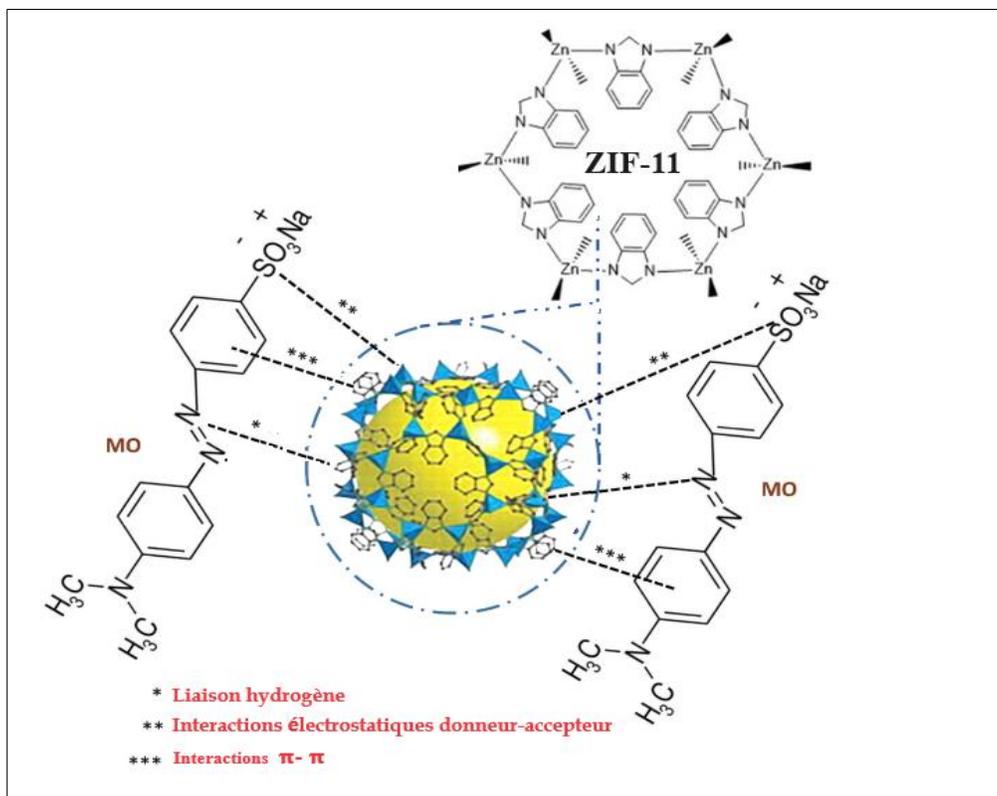


Fig. IV.3.2 : Mécanisme d'interactions possibles entre les molécules de MO et du ZIF-11.

IV.2.2.2 Effet de la masse de ZIF-11 sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination de MO.

L'influence de la masse de l'adsorbant (ZIF-11) sur capacité d'adsorption et le taux d'élimination de MO a été étudiée dans l'intervalle 10-60 mg pour des volumes de 50ml d'adsorbat (MO) à concentration égale à 20mg/L avec un pH de 8.2. Les résultats montrent que l'augmentation de la masse de ZIF-11 engendre un le taux d'élimination de MO croissant de 81 à 88% (**Fig.IV.3.3**). En effet, le nombre de sites d'adsorption disponibles à la surface de l'adsorbant devient plus grand donnant la possibilité de fixer les molécules de l'adsorbat. Cependant, la capacité d'adsorption diminue en augmentant la masse d'adsorbant suite à l'effet stérique engendré par une agglomération de molécules de MO autour des particules de ZIF-11, ce qui limite le processus d'adsorption au-dessus d'un équilibre [**Haitham, 2014 ; Peng, 2017**]. Des conclusions similaires ont été faites pour le dosage de l'adsorbant pour l'élimination des colorants [**Lazaridis, 2005 ; Dwu, 2016**].

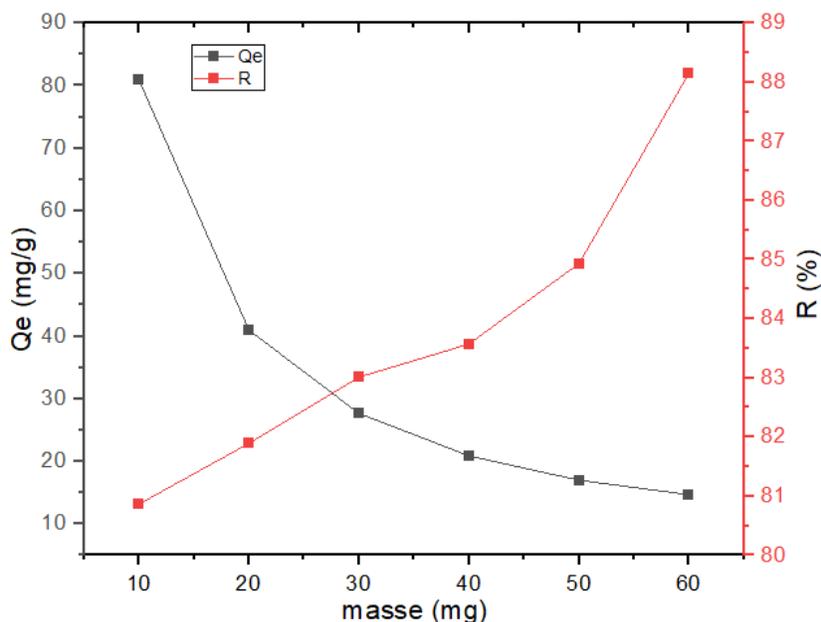


Fig.IV.3.3: Effet de la masse de ZIF-11 sur le pourcentage d'adsorption et la capacité d'adsorption du MO en solution aqueuse. ([MO]=20 mg/L, V=50mL, temps de contact=70min, p H=8.02, vitesse d'agitation=600trs/min, t° ambiante).

IV.2.2.3 Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination de MO

L'influence de la concentration initiale en MO sur le taux d'élimination a été évaluée pour des concentrations allant de 20 à 900 $mg.l^{-1}$ pour un dosage de ZIF-11 de 30 mg, un temps de contact de 40 min, un pH de 8,02 et une vitesse d'agitation de 600 $trs.min^{-1}$. Les résultats montrent que

la surface du ZIF-11 face à l'abondance de molécules de MO dans les solutions à concentrations élevées se sature rapidement d'où une capacité d'adsorption élevée (**Fig.IV.3.4**). Par contre le taux d'élimination de MO diminue pour les solutions à concentrations initiales élevées en raison de la réduction du nombre de sites d'adsorption. Des résultats similaires ont été observés précédemment pour l'adsorption de bleu de méthylène par l'argile et le composite cobalt-hectorite comme des adsorbants [Ali, Ma, 2012].

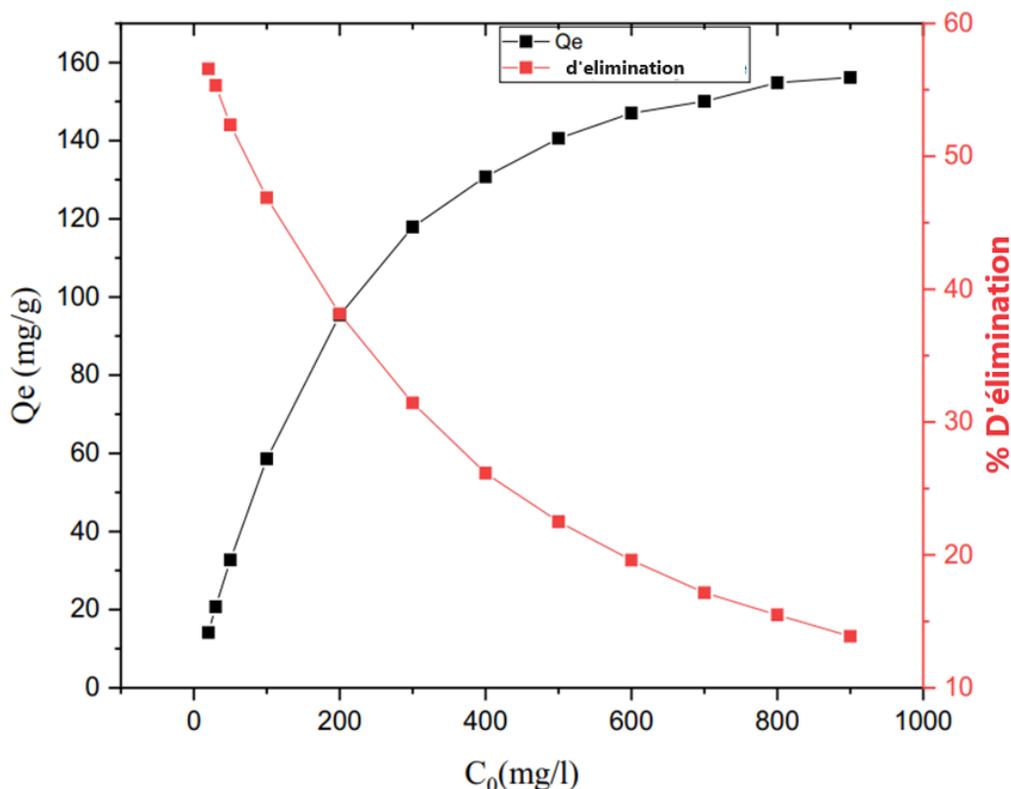


Fig.IV.3.4 : Effet de la concentration initiale sur l'adsorption de MO sur ZIF-11 (pH ~ 8,02 ; vitesse d'agitation : 600 trs/min ; dosage d'adsorbant : 30 mg ; température : 298 K ; temps de contact : 40 min).

IV.2.2.4 Effet de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination de MO

L'influence de la vitesse d'agitation sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination de MO sur le ZIF-11 a été étudiée à l'aide d'un agitateur mécanique et d'un agitateur magnétique dans la plage de 200 à 900 trs.min⁻¹ avec $C_0 = 20$ mg/l, pH = 8,02 et t = 40 min. Les résultats sont présentés sur la figure.IV.3.5. Pour une variation de la vitesse d'agitation de 200 à 600 trs.min⁻¹ le taux d'élimination de MO augmente légèrement jusqu'à R = 88%. La quantité adsorbée suit la même tendance. Au-delà de 600 trs.min⁻¹ la vitesse d'agitation ne présente aucun effet supplémentaire

sur la capacité d'adsorption mais reste suffisante pour établir le contact entre les molécules de MO avec la surface du ZIF-11.

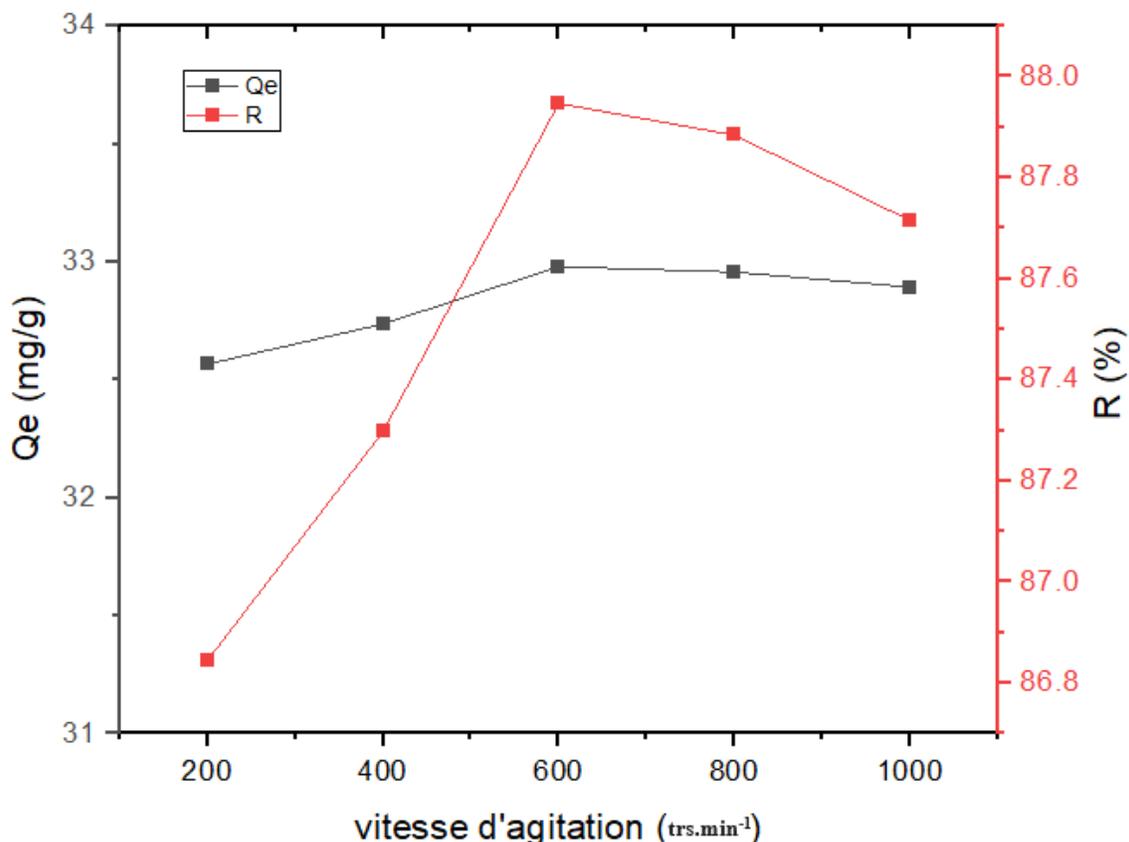


Fig.IV.3.5 : Effet de la vitesse d'agitation sur le taux d'adsorption et le pourcentage d'élimination de MO par le ZIF-11, pH : 8,02 ; t : 40 min ; C₀ : 20 mg/L ; T : 22 ± 2 °C.

IV.2.2.5 Effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination de MO

L'influence du temps de contact sur l'adsorption de MO sur la surface ZIF-11 a été étudiée dans l'intervalle de 5min à 60 min avec C₀ = 20 mg/l, pH = 8,02, 30 mg de ZIF-11. La figure IV.3.6 montre que les 30 premières minutes du processus ont donné lieu à une adsorption rapide des molécules de MO pour atteindre l'équilibre à 40 minutes avec Q_e = 27,64 mg.g⁻¹ et R = 82,91 %. Ce temps est suffisant pour que le processus d'adsorption en batch puisse se dérouler convenablement et assurer le contact entre adsorbat/adsorbant. Des tendances similaires ont été obtenues pour l'adsorption du bleu de méthylène cationique sur le ZIF-11 ou du MO anionique sur les feuilles populeuses [Feng, 2016 ; Shah, 2021].

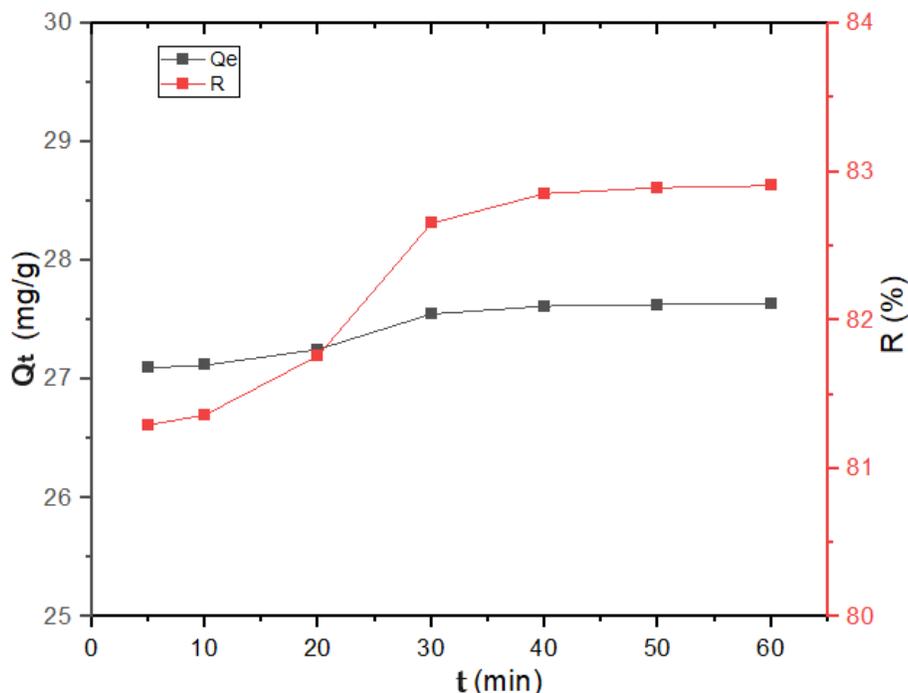


Fig.IV.3.6 : Effet du temps de contact sur le taux et le pourcentage d'élimination de MO par ZIF-11, pH : 8,02 ; C_0 : 20 mg/L ; m_0 : 30 mg ; V : 50 mL.

IV.2.2.6 Effet de la température sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination de MO

L'effet de la température sur la capacité d'adsorption à l'équilibre Q_e et le taux d'élimination R (%) de MO a été étudié et les résultats sont résumés sur la figure IV.3.7. Le taux d'élimination de MO par le ZIF-11 passe de $R = 84,68\%$ ($Q_e = 362,91 \text{ mg.g}^{-1}$) à $R = 90,67\%$ ($Q_e = 388,58 \text{ mg.g}^{-1}$) avec l'augmentation de la température de $23\text{ }^\circ\text{C}$ à $48\text{ }^\circ\text{C}$ et reste presque constant par la suite. L'effet de l'agitation thermique a influencé l'adsorption de MO par ZIF-11 en raison de la diffusion accrue des molécules de MO de la solution à la surface de l'adsorbant et de la faible compétitivité des molécules d'eau en adsorption sur les sites hydrophobes de ZIF-11. Ainsi, des complexes de paires d'ions stables pourraient être formés grâce aux interactions électrostatiques et interactions donneur-accepteur d'électrons entre les molécules de MO et les sites actifs des particules de ZIF-11. Il a été rapporté que l'augmentation de la température favorise la mobilité des molécules d'adsorbat dans la solution et le contact de l'adsorbat avec l'adsorbant devient plus fréquent, d'où une saturation rapide des sites d'adsorption [Saha, 2011 ; Khan, 2018]. Ce constat est très important pour les applications pratiques, car la plupart des effluents de teinture textile sont rejetés à des températures relativement élevées (50 à $60\text{ }^\circ\text{C}$) [Aksu, 2005].

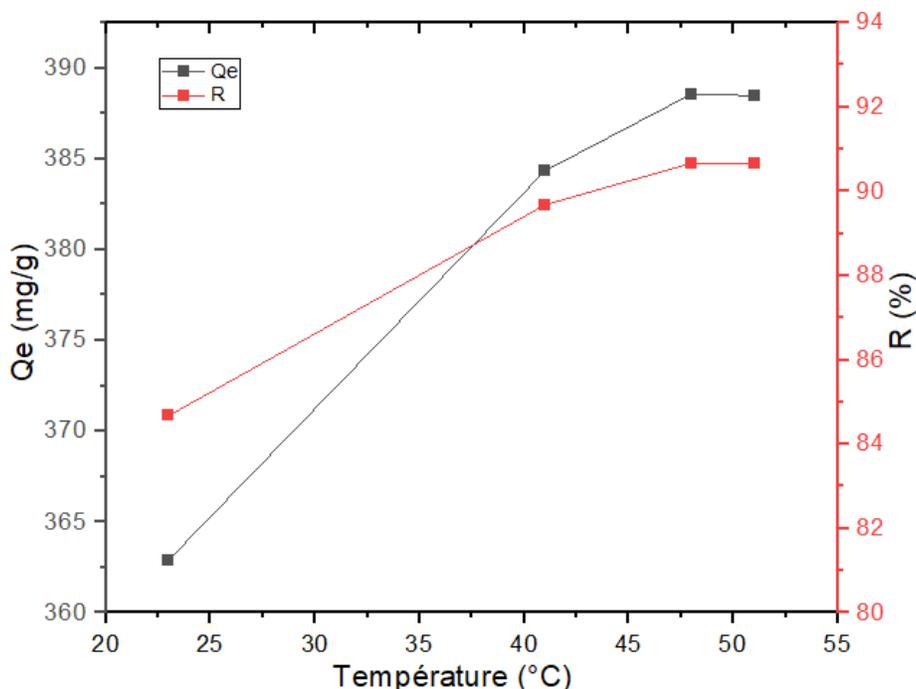


Fig.IV.3.7 : L'effet de la température sur la capacité d'adsorption et le pourcentage d'élimination du MO par le ZIF-11, pH : 8,02 ; t : 40 min ; C₀ : 600 mg/L ; m₀ : 30 mg ; V : 50 mL.

IV.2.2.7 Isothermes d'adsorption de MO sur le ZIF-11

Les isothermes expérimentale et modélisées selon Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin – Radushkevich pour l'adsorption de MO sur le ZIF-11 sont représentées sous forme non linéaire sur la figure IV.3.8. Les isothermes linéarisées sont représentées sur la figure IV.3.9. Le tableau IV.3.1 présente les valeurs des paramètres relatifs à ces isothermes. Selon la classification des isothermes d'adsorption décrite dans la partie II.1.5 l'isotherme d'adsorption de MO sur le ZIF-11 est du type L. Le tableau IV.3.2 résume les valeurs des grandeurs statistiques calculées pour ces modèles : (RMSE, SSE, χ^2 , ARE, MSPD et R^2). Les isothermes de Langmuir et de Temkin sont les mieux ajustés aux données expérimentales enregistrant les meilleurs indicateurs statistiques : $R^2 \approx 1$ et les valeurs les plus basses des erreurs standards RMSE, SSE, χ^2 , ARE, MSPD. En outre, les faibles valeurs des paramètres de l'isotherme de Langmuir ($K_L = 0,009 \text{ l.mg}^{-1}$ et $R_L = 0,019$) indiquent une adsorption favorable de MO sur ZIF-11. Les mêmes considérations peuvent être applicables à l'isotherme de Temkin impliquant une distribution uniforme de l'énergie de liaison jusqu'à la valeur maximale. Il convient de noter que le modèle de Langmuir est le plus utilisé notamment pour l'adsorption de MO par divers types d'adsorbants [Iwuozor, 2021].

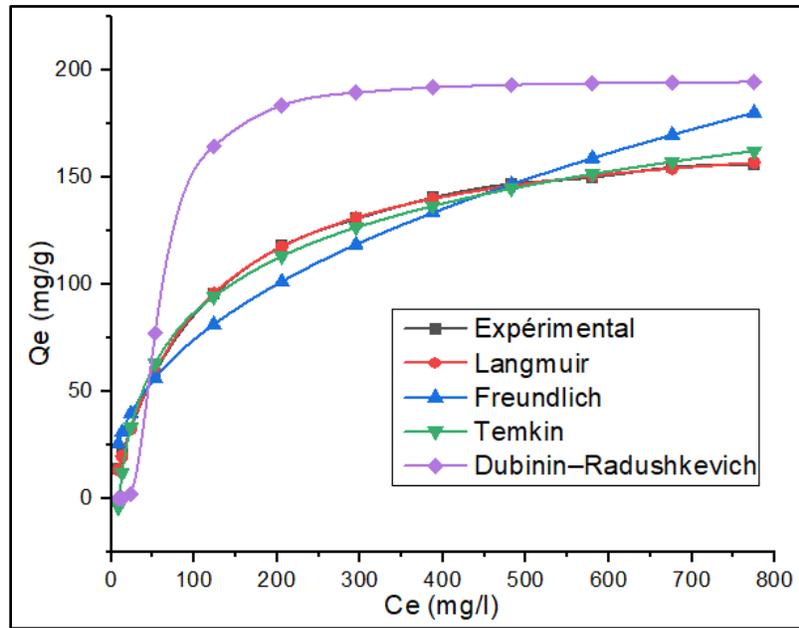


Fig.IV.3.8 : Formes non linéaire des isothermes d'adsorption de MO par le ZIF-11.

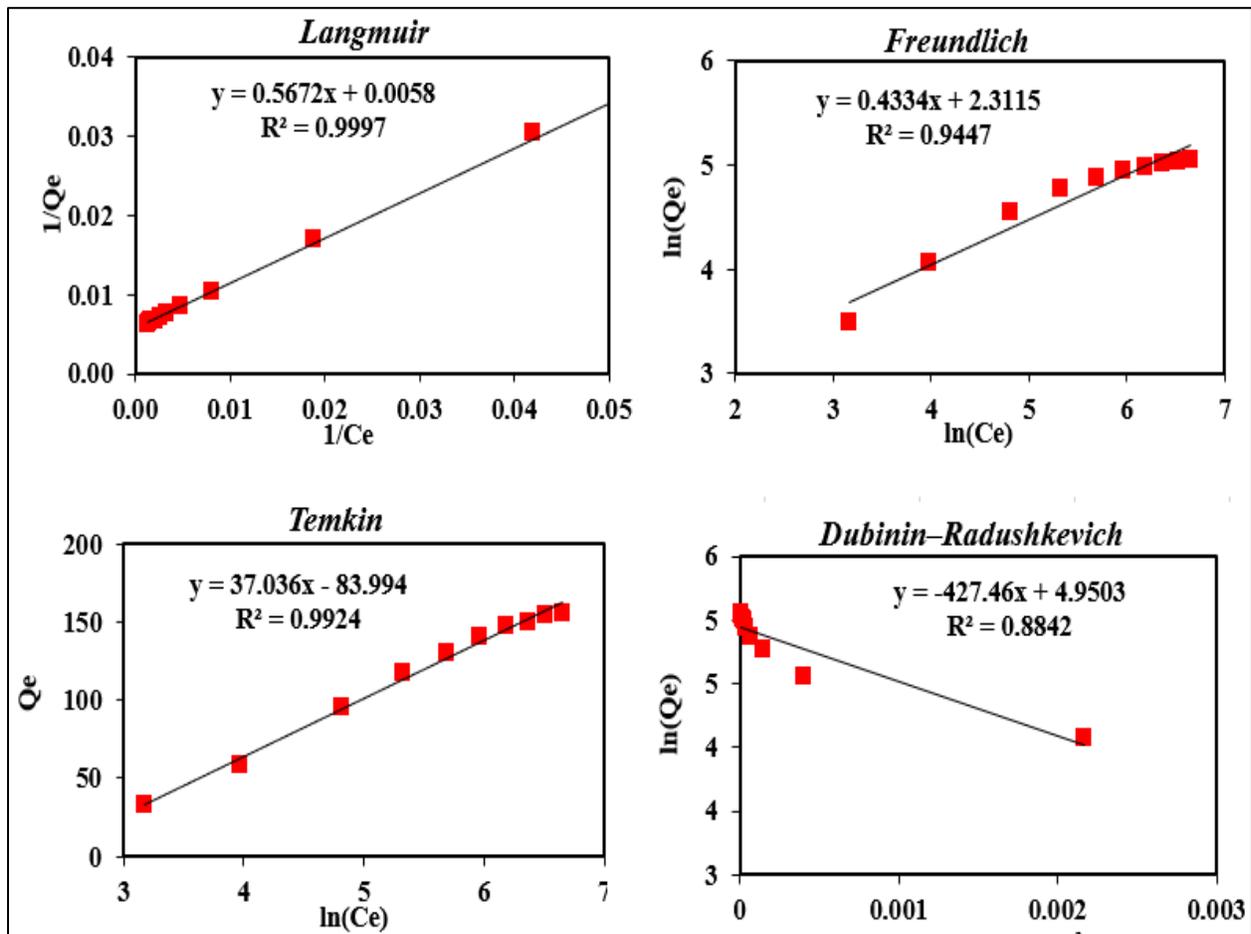


Fig.IV.3.9 : Formes linéaire des isothermes d'adsorption de MO par le ZIF-11.

Tableau IV.3.1: Valeurs des paramètres des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin – Radushkevich pour l'adsorption de MO sur ZIF-11.

Langmuir		Freundlich		Dubinin Radushkevich		Temkin	
Q_m (mg.g ⁻¹)	178.57	K_F	10.090	Q_s (mg.g ⁻¹)	195.547	K_T (L/mg)	0.104
K_L (L/mg)	0.009	n	2.307	K_{ad} (mg.kJ ⁻¹)	427.460	B (J/mol)	66.930
R_L	0.019			E (kJ)	0.034		

Tableau IV.3.2: Valeurs des indicateurs statistiques associés aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin–Radushkevich pour l'adsorption du MO sur ZIF-11.

Model	RMSE	SSE	χ^2	ARE	MSPD	R ²
Langmuir	0.637	0.406	0.096	1.14	0.022	0.9997
Freundlich	12.417	154.186	418.049	253.15	4.786	0.9447
Temkin	6.635	44.03	1.127	16.51	1.917	0.9924
Dubinin- Radushkevich	15.873	251.945	76.566	31.17	2.752	0.8842

IV.2.2.8 Cinétique d'adsorption de MO sur le ZIF-11

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption de MO sur le ZIF-11, les modèles du pseudo-premier ordre (PPO), du pseudo-second ordre (PSO) et d'Elovich, qui sont couramment utilisés en cinétique d'adsorption, ont été retenus en l'occurrence. En ce sens, La capacité d'adsorption du MO sur le ZIF-11 a été mesurée en faisant varier le temps de zéro à 70 min pour des solutions de MO avec une concentration initiale de 20 mg.L⁻¹. Les résultats obtenus ont été corrélées en utilisant les équations non linéaires et linéaires de ces modèles et leurs tracés sont présentés sur les figures IV.3.10 et IV.3.11. Les critères statistiques et les paramètres associés à ces modèles ont été calculés (**Tableau IV.3.3**). Le modèle PSO est le plus convenable pour l'ajustement des données expérimentales de cinétique d'adsorption de MO sur le ZIF-11. L'adéquation du modèle PSO a été confirmée, d'une part, par la droite obtenue dans le tracé de $t/Q_t = f(t)$ (**Fig.IV.3.10 A**) avec $R^2 \approx 1$ et, d'autre part, par la concordance de la valeur calculée $Q_{e,cal} = 27.7 \text{ mg.g}^{-1}$ avec la valeur expérimentale $Q_{e,exp} = 27.65 \text{ mg.g}^{-1}$. Les modèles Elovich et de PPO présentent des écarts par rapport aux valeurs expérimentales. L'analyse statistique correspondante confirme ce résultat (**Tableau IV.3.3**). Il a été rapporté que la cinétique de réaction PSO fournit la meilleure corrélation des données expérimentales pour de nombreux processus d'adsorption de colorants, y compris le MO, le bleu de méthylène et le rouge de méthyle sur les ZIFs (ZIF-8, ZIF-67 et bimétallique Zn/Co ZIF) [Noor, 2019]. Ainsi, l'analyse des données cinétiques doit encore être étendue aux modèles de diffusion, en particulier pour les systèmes à diffusion contrôlée [Simonin, 2016].

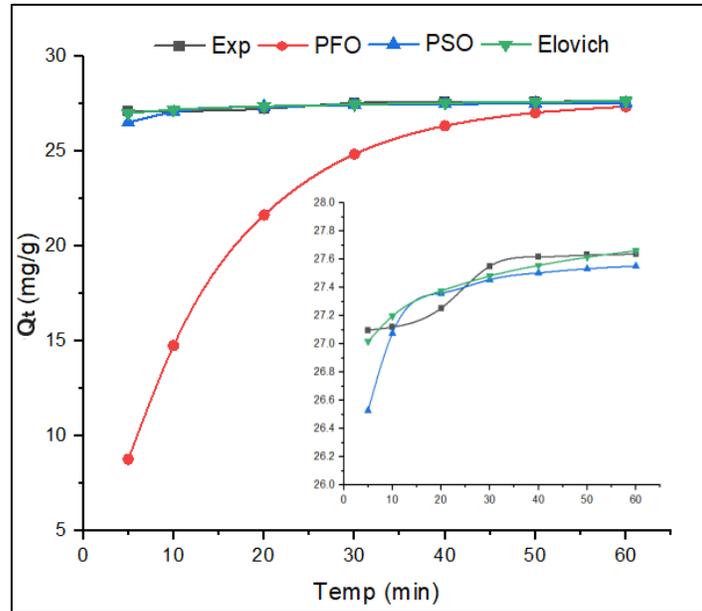


Fig. IV.3.10. Tracés des modèles non linéaires PPO, PSO (A) et Elovich (B) adaptés pour l'adsorption du MO.

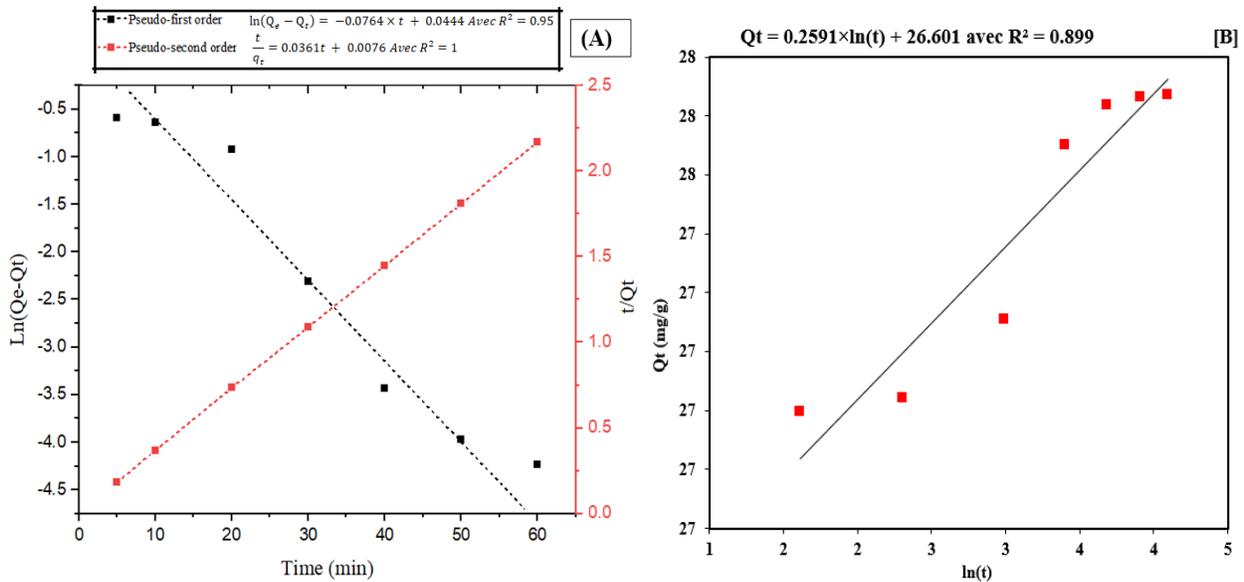


Fig. IV.3.11 : Tracés des modèles linéarisés PPO, PSO (A) et Elovich (B) adaptés pour l'adsorption du MO.

Tableau IV.3.3: Paramètres cinétiques obtenus à partir de divers modèles cinétiques d'adsorption de MO.

Valeurs des paramètres	Constante de vitesse	Constant du modèle	R^2	SSE	ARE	RMSE	χ^2	MSPD
PPO	$K_1 = 0.0764$	$Q_e = 1.04 \text{ mg. g}^{-1}$	0.955	0.008	0.231	0.091	0.002	0.003
PSO	$K_2 = 0.171$	$Q_e = 27.7 \text{ mg. g}^{-1}$	0.999	6.47	1.33	0.90	0.08	0.007
Elovich	$\alpha = 1.003E44 \text{ mg. g}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$\beta = 3.86 \text{ g. mg}^{-1}$	0.899	0.921	-0.840	0.296	0.306	24.731

IV.2.2.9 Application aux modèles de diffusion

Le tracé des données expérimentales $Q_e(t)$ montre une courbe non linéaire à deux vitesses : une augmentation rapide de la capacité d'adsorption de MO et une baisse subséquente à mesure que la surface disponible du ZIF-11 est saturée (**Fig. IV.3.12**). Afin de déterminer l'étape qui contrôle la cadence du processus d'adsorption de MO sur le ZIF-11 les modèles de diffusion externe, de diffusion intraparticulaire de Boyd et de Weber ont été utilisés et leurs résultats comparés.

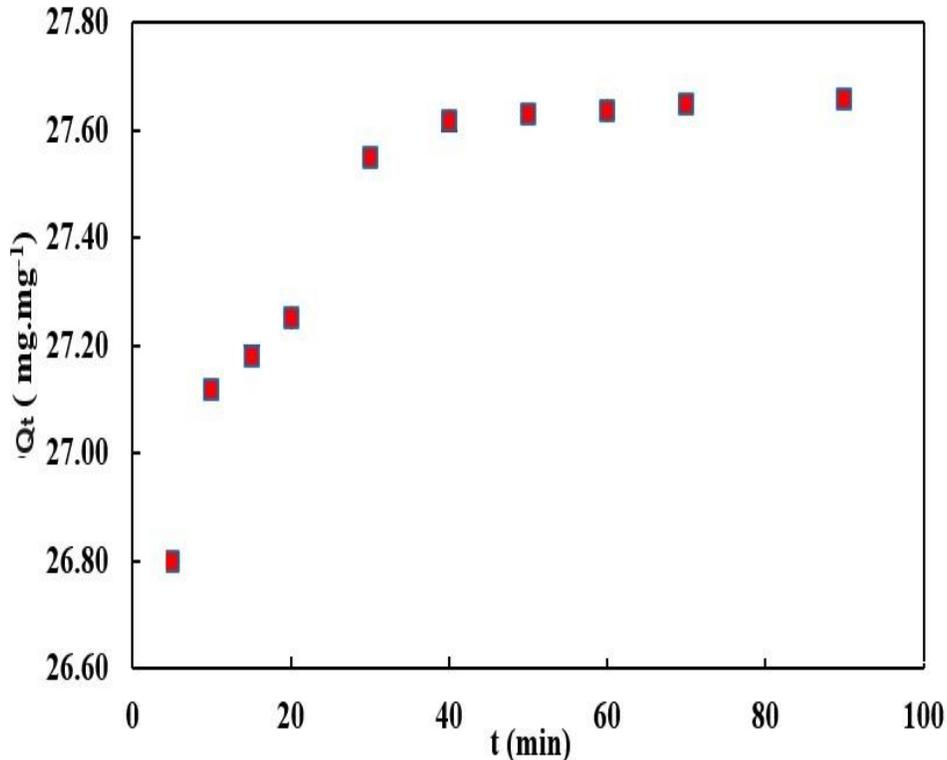


Fig. IV.3.12 : Tracé des données expérimentales de $Q_e(t)$ pour l'adsorption de MO sur le ZIF-11.

IV.2.2.9.1 Application au modèle de diffusion externe

Les résultats de cinétique d'adsorption de MO sur le ZIF-11 sont ajustés au modèle de cinétique de diffusion externe dont la représentation montre une linéarité imparfaite des points expérimentaux ($R^2 = 0.94$) (**Fig. IV.3.13**). Cependant, on constate tout de même que dès le début du processus d'adsorption, en particulier les premières 30 min l'équilibre est atteint et de manière spontanée. Cela laisse supposer que la diffusion externe est la seule étape limitante du processus d'adsorption de MO sur le ZIF-11. Il advient toutefois de vérifier l'applicabilité ou non des modèles de diffusion intraparticulaire.

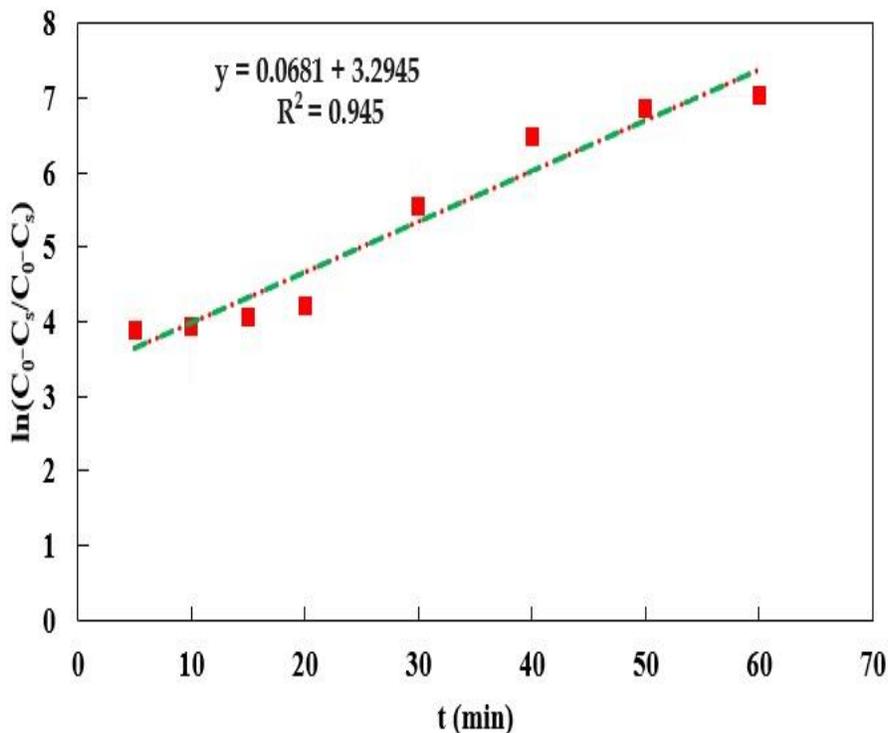


Fig.IV.3.13 : Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption de MO sur le ZIF-11.

IV.2.2.9.2 Application au modèle de Boyd et de Weber

L'ajustement des résultats expérimentaux de cinétique d'adsorption de MO sur le ZIF-11 au modèle de diffusion intraparticulaire de Boyd et de Weber montre des courbes non linéaires (Fig. IV.3.14 a et b). Il est cependant remarquable que ces courbes peuvent être décomposées chacune de 2 segments de droite. Les graphes représentant le modèle de Boyd, $B_t(t)$ et le modèle de Weber sont représentés sur les figures IV.3.15 a et b respectivement. Comme les expériences d'adsorption n'ont pas été suffisamment poursuivies jusqu'à atteindre l'équilibre, la valeur de Q_e demeure inconnue. On a alors utilisé la valeur de $Q_e = 27,7 \text{ mg. g}^{-1}$, estimée à partir du modèle du pseudo-second ordre (Tableau IV.3.3). En utilisant la 'régression linéaire par morceaux' Les résultats donnés par l'emploi de cette méthode montrent le diagramme de Boyd composée en 2 segments avec un point de rupture situé à 30.1 min (Fig. IV.3.15 a). Les valeurs correspondant aux équations des segments de droite et aux coefficients de détermination sont présentés dans le tableau IV.3.4. La valeur de l'ordonnée à l'origine du premier segment linéaire calculée (pour $Q_e = 27.7 \text{ mg. g}^{-1}$) est de 2.65 avec un intervalle de confiance à 95 % (de 1.70 à 3.60) et est différente de zéro, ce qui laisse supposer que la diffusion externe est le mécanisme qui contrôle les 30 premières minutes du processus l'adsorption.

Le traitement des résultats selon le modèle de Weber donne également un diagramme composé de 2 segments avec un point de rupture à $t^{0.5}=3.24$ (**Fig.IV.3.15 b et Tableau IV.3.5**). Selon ce diagramme, l'ordonnée à l'origine du premier segment linéaire est de 26.57 avec ce qui est significativement différent de zéro. On est donc amené à conclure que la période initiale d'adsorption (30 min) de MO sur le ZIF-11 est contrôlée par la diffusion externe. L'extrémité du 1^{er} segment du diagramme correspondant à la fin de diffusion externe, est estimé à $3.24^2 = 10.5$ min, ce qui est assez différent de la valeur de 30.1 min estimée à partir de la régression du tracé de Boyd. Cependant, le point de rupture estimé à partir du tracé de Boyd n'est pas fiable comme il a été discuté précédemment. C'est la valeur de 10.5 min qui est retenue comme durée de la 1^{ère} phase initiale contrôlée par la diffusion externe et précédant la diffusion intraparticulaire (interne) représentée par le 2^{ème} segment du diagramme. Même si la diffusion externe contrôle la cinétique pendant un temps assez court, elle représente 98% de la capacité d'adsorption. Cela signifie que la globalité des molécules de MO s'adsorbe instantanément sur la surface externe du ZIF-11 et seule une petite partie diffuse progressivement à l'intérieur des pores. Cette disparité peut être expliquée par l'insuffisance de données expérimentales sur l'intervalle de temps et avec une concentration initiale élevée. La multi-linéarité des diagrammes de diffusion intraparticulaire a été constatée pour l'adsorption de VBC sur le ZIF-11 et dans d'autres systèmes adsorbats / adsorbants [**Viegas, 2014 ; Abdedayem, 2020 ; Cheng, 2024**].

Tableau IV.3.4 : Grandeurs statistiques relatives au modèle de Boyd pour le système MO / ZIF-11.

	Ordonnée à l'origine	Pente	R ²	SSE	Abscisse du Point de rupture, min
1 ^{er} segment	2.65	0.089	0.91	0.316	30.1
2 ^{ème} segment	4.99	0.011	0.92		

Tableau IV.3.5 : Grandeurs statistiques relatives au modèle de Weber pour le système MO / ZIF-11.

	Ordonnée à l'origine	Pente	R ²	SSE	Abscisse du Point de rupture, min
1 ^{er} segment	26.57	0.231	1	0.108	10.43
2 ^{ème} segment	27.08	0.072	0.53		

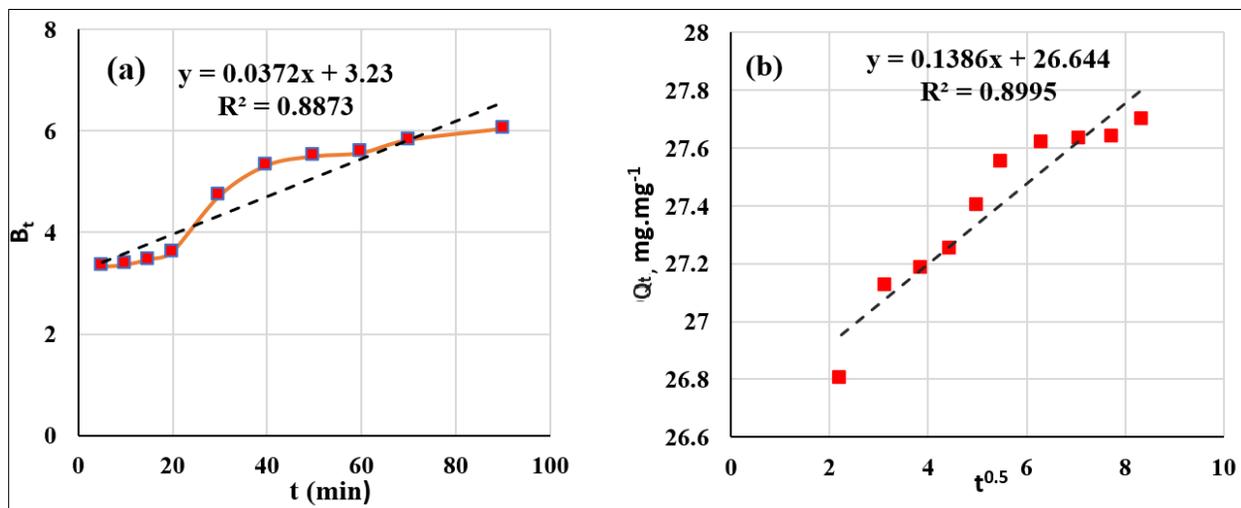


Fig.IV.3.14 : Tracés de l'équation de Boyd, $B_t(t)$ (a) et de Weber (b) pour l'adsorption de MO sur le ZIF-11.

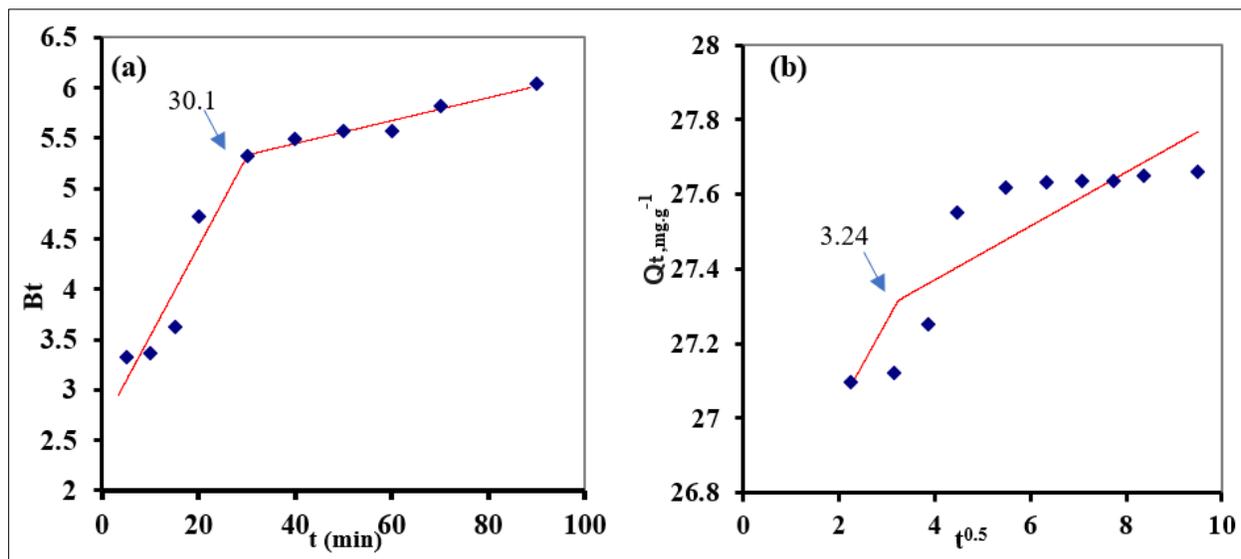


Fig. IV.3.15 : Diagrammes de Boyd à 2 segments (a) et de Weber (b) obtenus par 'régression linéaire par morceaux' pour l'adsorption de MO sur le ZIF-11.

IV.2.2.10 Etude thermodynamique de l'adsorption de MO sur le ZIF-11

IV.2.2.10.1 Détermination des paramètres thermodynamiques

L'étude de la thermodynamique de l'adsorption de MO sur ZIF-11 fait appel à la détermination de paramètres thermodynamiques tels que la variation de l'enthalpie libre standard de Gibbs (ΔG°), la variation de l'enthalpie standard (ΔH°) et la variation de l'entropie standard (ΔS°), qui ont été calculées à l'aide de l'équation de Van't Hoff. Le tracé de $\ln k_d$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est une droite de pente $-\frac{\Delta H^\circ}{R}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ (Fig.IV.3.16). Le tableau IV.3.6, regroupe les valeurs des

différents paramètres thermodynamiques relatifs à 'adsorption de MO sur le ZIF-11. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que l'adsorption de MO sur ZIF-11 est spontanée et ce même pour des températures élevées. En effet, la température est un facteur d'agitation thermique qui favorise la mobilité des molécules de MO en solution qui diffusent vers la surface des particules de ZIF-11 et s'y adsorbent. Les valeurs positives de ΔS° , indiquent un caractère aléatoire accru à l'interface solide/solution et une bonne affinité de MO pour ZIF-11. La valeur positive de ΔH° indique la nature endothermique de l'adsorption de MO sur ZIF-11. En effet, un apport de chaleur est nécessaire pour désorber les molécules d'eau précédemment adsorbées avant l'adsorption des molécules de MO sur les particules de ZIF-11. La valeur de $\Delta H^\circ = 16.8$ kJ/mol, indique qu'il s'agit d'une adsorption physique. On trouve dans la littérature des résultats d'adsorption de colorants sur différents adsorbants, compatibles avec ceux de la présente étude [Saha, 2011].

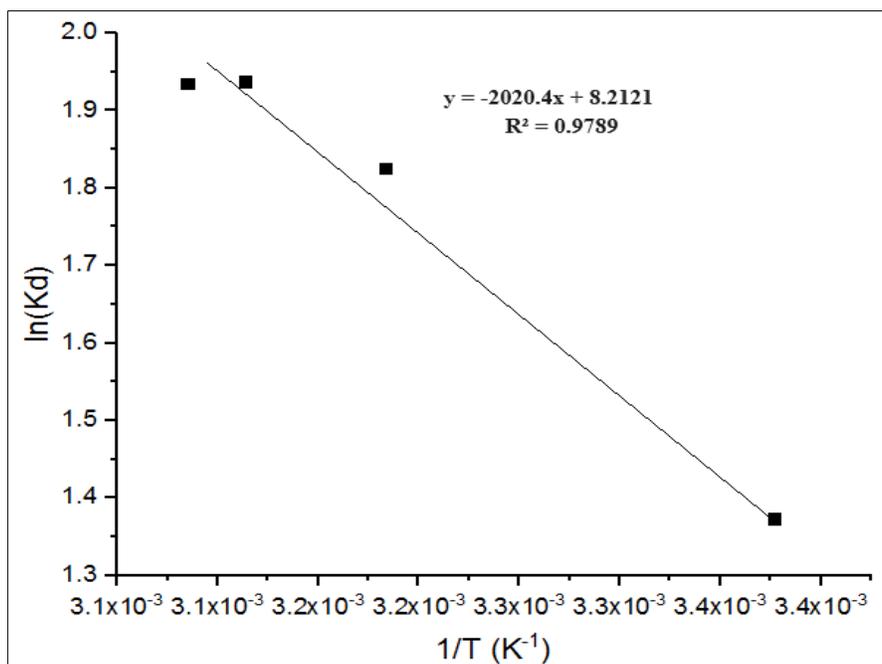


Fig.IV.3.16 : Linéarisation de $\ln(Kd)$ de l'adsorption de MO à différentes températures.

Tableau IV.3.6: Etude thermodynamique de l'adsorption de MO sur la surface de ZIF-11.

Température, K	K_d	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
296	1.37	-3.381		
314	1.83	-4.769	16.80	68
321	1.94	-5.173		
324	1.93	-5.214		

IV.2.2.10.2 Chaleur isostérique d'adsorption de MO sur le ZIF-11

La figure IV.3.17 montre la courbe de l'isostère d'adsorption de MO sur le ZIF-11 dont l'exploitation permet de déterminer la chaleur isostérique d'adsorption. La valeur de ΔH_x est $-13,759$ kJ/mol, ce qui montre que l'élimination de MO sur le ZIF-11 se fait par physisorption.

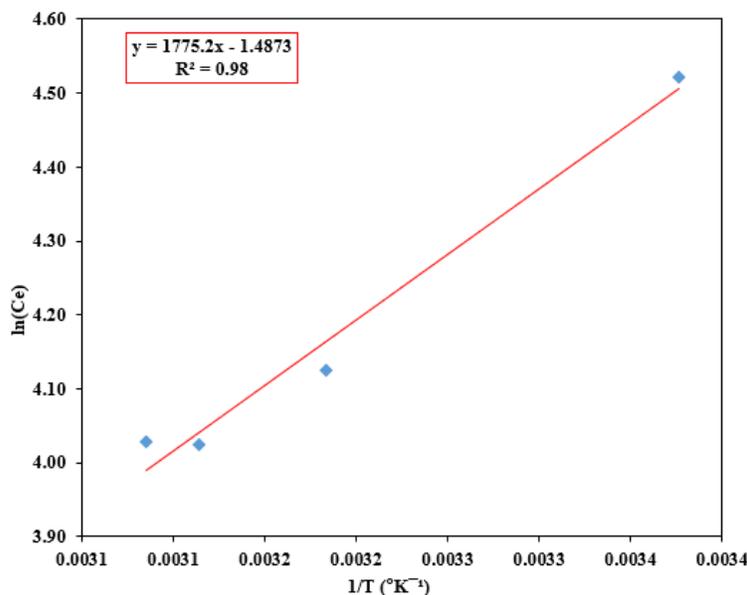


Fig.IV.3.17 : Isostère d'adsorption pour déterminer la chaleur isostérique d'adsorption de MO sur le ZIF-11.

IV.2.2.10.3 Énergie d'activation (E_a)

La quantité minimale d'énergie qui doit être surmontée pour qu'une interaction spécifique MO-ZIF-11 ait lieu est déterminée par la loi d'Arrhenius (**Fig.IV.3.18**). La relation linéaire de l'équation d'Arrhenius de l'adsorption de MO sur le ZIF-11 donne un coefficient de corrélation $R^2 = 0.9789$, une énergie d'activation (E_a) = 16.797 KJ.mol⁻¹ et une constante A = 3685.27 qui est le facteur préexponentiel auquel Arrhenius ne donne pas de signification, appelé facteur de fréquence. La valeur de E_a est inférieure de 40 kJ/mol, on peut dire qu'il s'agit d'une physisorption.

IV.2.2.10.4 Coefficient de collage (S*)

La figure IV.3.19 présente le tracé $\ln(1 - \theta)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ qui donne une droite de pente $\frac{E_a}{R}$ ne passant pas par l'origine avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.98$. On peut déduire la valeur de probabilité de collage qui est inférieure à 1 ($s^* = 0.0038 \ll 1$), ce qui indique que la probabilité que les molécules de MO adhèrent à la surface de ZIF-11 est très élevée. Ceci confirme également que l'élimination de MO par le ZIF-11 est un processus d'adsorption physique.

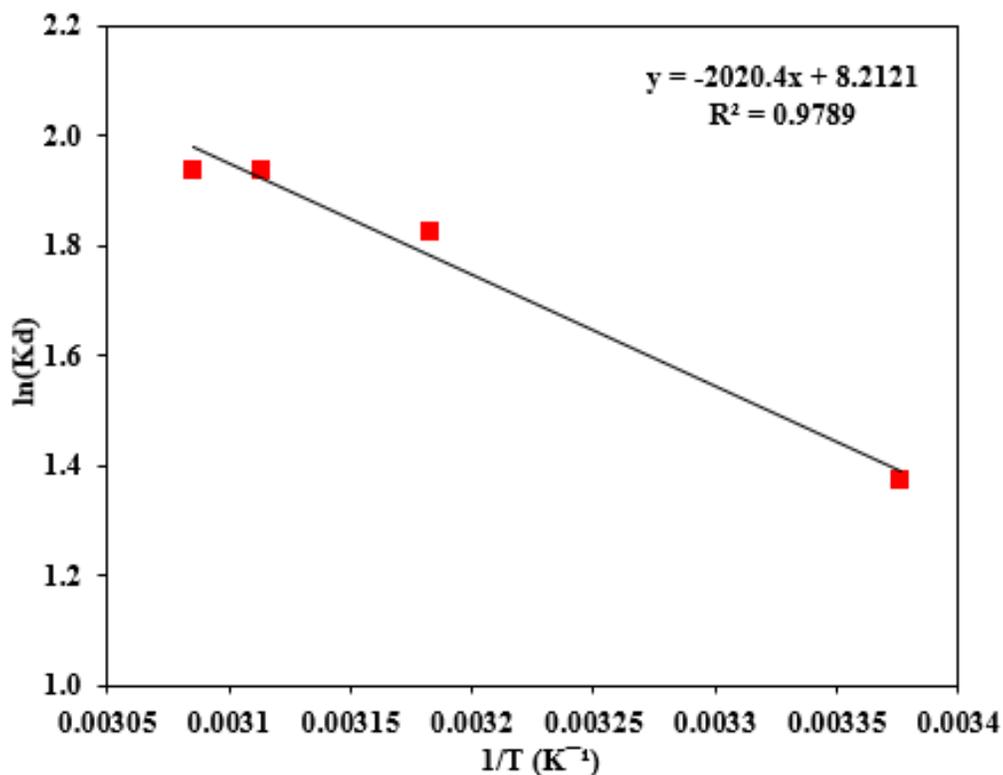


Fig.IV.3.18 : Graphique de $\ln k$ vs. $1/T$ (Graphe d'Arrhenius)

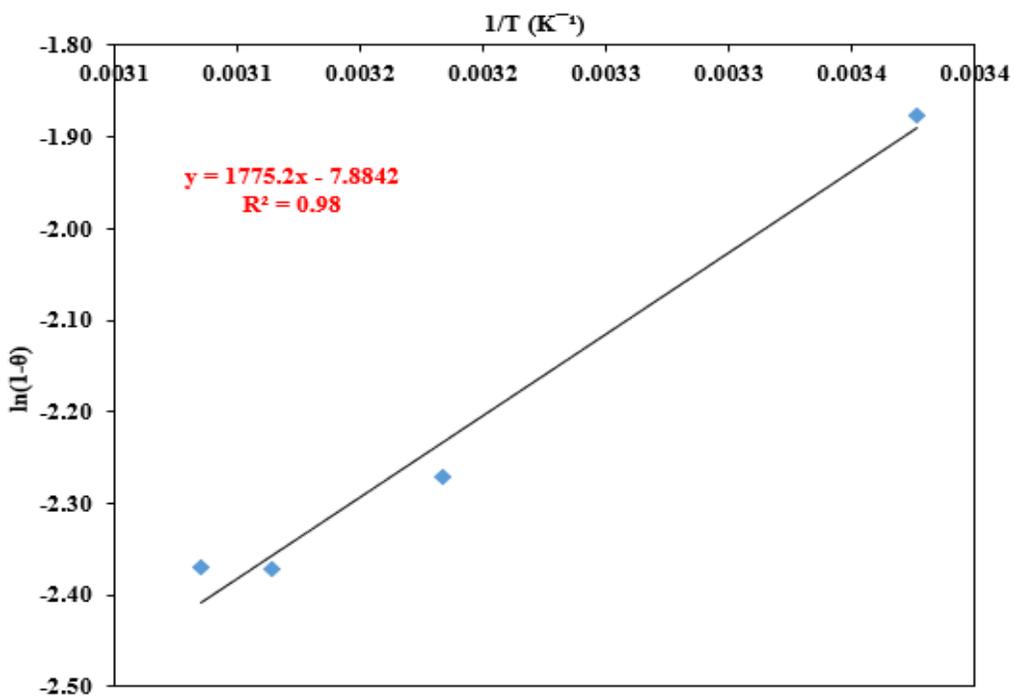


Fig.IV.3.19 : Tracés de $\ln(1-\theta)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de MO sur ZIF-11.

IV.2.3 Adsorption du chrome (VI) sur le ZIF-11

IV.2.3.1 Effet de la concentration initiale de Cr(VI)

Lors en augmentant la concentration initiale de $Cr(VI)$ de 2 à 12 ppm, on observe une augmentation significative de la capacité d'adsorption (Q_e) du ZIF-11, passant de 0.9 à 3.9 $mg.g^{-1}$ (Fig.IV.4.1). Cette hausse de Q_e indique que le ZIF-11 a une plus grande capacité à adsorber le $Cr(VI)$ lorsque la concentration initiale est plus élevée, probablement due à un gradient de concentration plus important qui favorise l'adsorption. Parallèlement, le taux d'élimination ($R(\%)$) diminue de 17.9% à 12.9%, suggérant que bien que la quantité totale de $Cr(VI)$ adsorbé augmente, la proportion du $Cr(VI)$ éliminé par rapport à la concentration initiale diminue. Cela peut refléter une saturation progressive des sites d'adsorption disponibles sur le ZIF-11 avec l'augmentation de la concentration de $Cr(VI)$, limitant ainsi l'efficacité relative d'élimination à des concentrations plus élevées. Cependant, à une concentration initiale de 10 ppm, le meilleur résultat est atteint, soit : $Q_e = 3.8 mg.g^{-1}$ et $R = 15.2\%$ et cette valeur a été sélectionnée pour les différentes investigations relatives à l'adsorption du $Cr(VI)$ sur le ZIF-11.

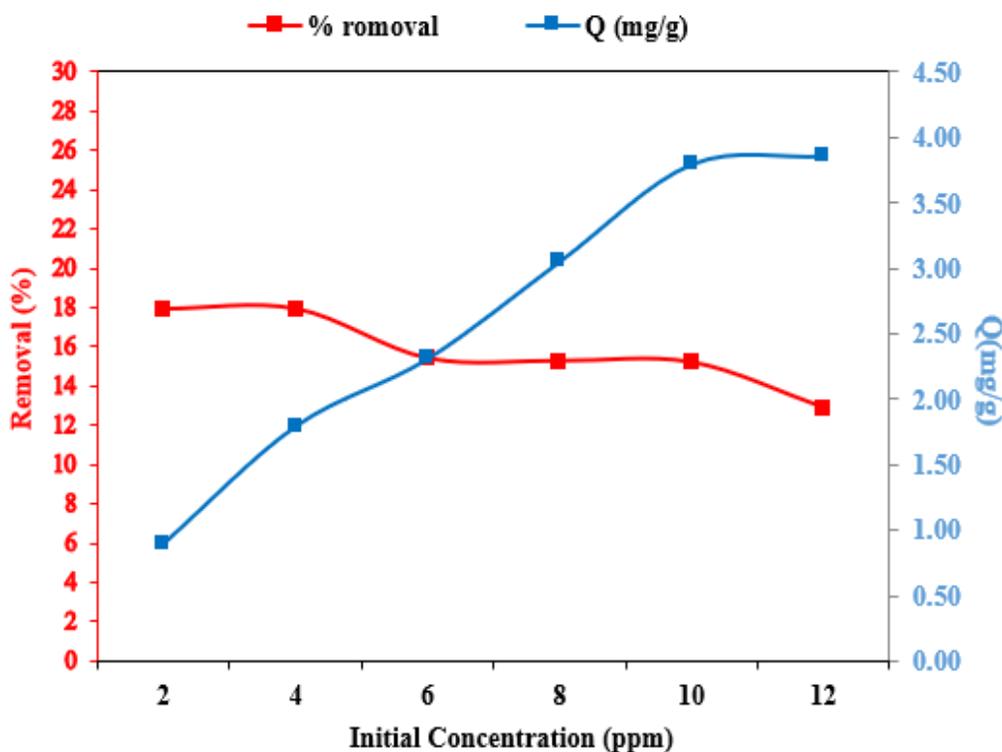


Fig.IV.4.1 : Effet de la concentration initiale du $Cr(VI)$ sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination du $Cr(VI)$ par le ZIF-11, (pH = 6.8, m = 20 mg, V = 50 ml, T = 25 °C, t = 70 min, v = 600 $trn.min^{-1}$).

IV.2.3.2 Effet de la vitesse d'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation dans la plage de 200 à 1200 trs.min⁻¹ sur la capacité d'adsorption et le taux d'élimination du *Cr(IV)* sur le ZIF-11 est présentée sur la figure IV.4.2. Les valeurs maximales pour la capacité d'adsorption et le taux d'élimination ($Q_e = 5.85 \text{ mg.g}^{-1}$ et $R = 23.4 \%$) sont obtenues à une vitesse de 400 trs.min⁻¹, ce qui assure la meilleure homogénéité de la suspension et en conséquence, cette valeur a été choisie pour les différentes investigations relatives à l'adsorption du Cr VI sur le ZIF-11.

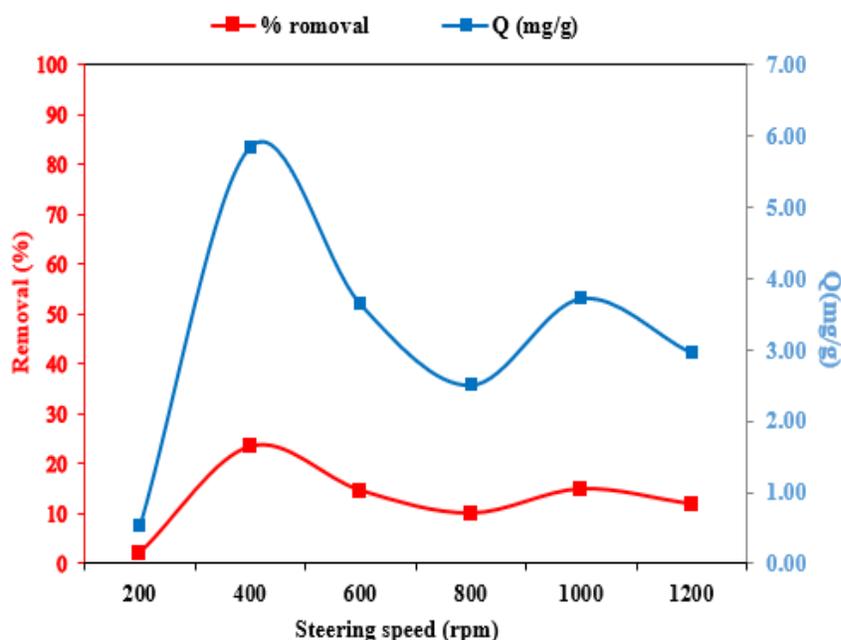


Fig.IV.4.2 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du Cr(IV) sur le ZIF-11, (pH = 6.8, m = 20 mg, V = 50 ml, T = 25 °C, t = 70 min, C₀ = 10 ppm).

IV.2.3.3 Effet du pH de la solution

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption du Cr (VI) sur le ZIF-11 se manifeste sur le changement de signe de la surface des particules de ZIF-11 d'une part et sur la formation de différents ions de chrome d'autre part. Comme il a été établi précédemment pour ZIF-11, le $pH_{zpc} = 8.1$. En solution aqueuse, le chrome s'ionise différemment en fonction du pH du milieu comme l'indique la figure IV.4.3.b et le tableau IV.4.1 [Reddy, 2009]. L'adsorption de *Cr(IV)* sur le ZIF-11 a été étudiée sur une plage de pH allant de 2,04 à 12,05, et les résultats ont montré une diminution significative de la capacité d'adsorption à mesure que le pH augmente (**Fig.IV.4.3.a**). À un pH de 2,04, la capacité d'adsorption s'élève à 13,37 mg/g, et le taux d'élimination à 53.49% ce qui indique une affinité du ZIF-11 pour les ions *Cr(IV)* dans des conditions acides. Ces résultats

peuvent être attribués aux interactions électrostatiques pouvant se produire entre les charges positives du ZIF-11 et les ions HCrO_4^- pour un $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$ (Fig.IV.4.3.C).

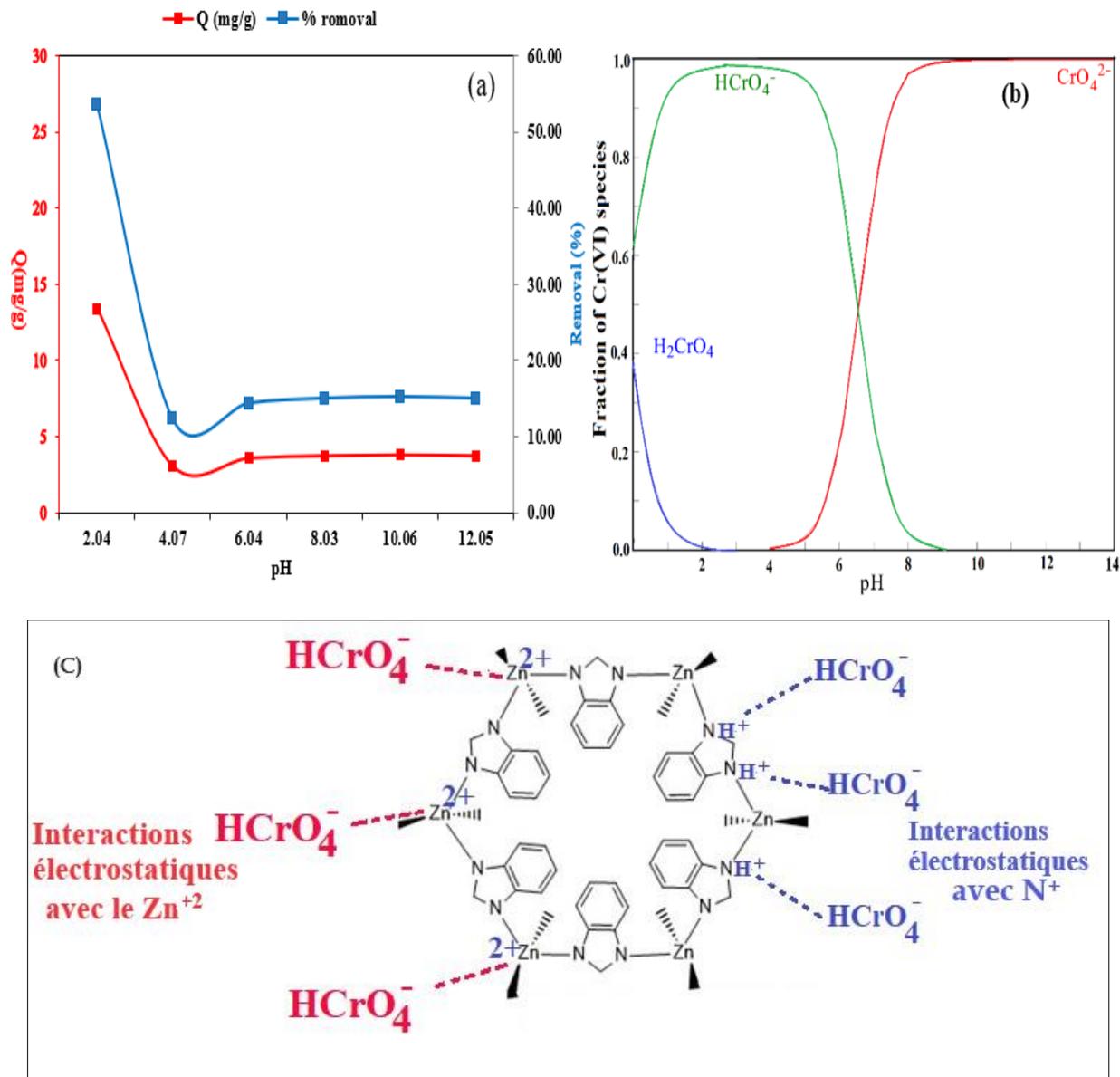


Fig.IV.4.3 : Effet du pH sur l'adsorption du Cr(VI) sur le ZIF-11 (a), distribution des espèces du Cr(VI) en fonction du pH (b) [Reddy, 2009] et le mécanisme d'interactions possibles entre les ions du Cr(VI) et du ZIF-11 (C).

Ces interactions s'affaiblissent avec la diminution de la charge positive de surface du ZIF-11 à mesure que le pH augmente, en raison de la dissociation des groupes fonctionnels de surface, ce qui se traduit par une diminution de la capacité d'adsorption. Pour des $\text{pH} \geq \text{pH}_{\text{zpc}}$, la charge globale de la surface des particules de ZIF-11 est négative et dans la solution, ce sont les ions CrO_4^{2-} qui prédominent. Ceci laisse penser qu'entre les ions CrO_4^{2-} et le ZIF-11 ce sont les forces de répulsion qui l'emportent. Cependant les ions CrO_4^{2-} sont en compétition avec les ions OH^- pour

établir des interactions électrostatiques avec les atomes de zinc des particules de ZIF-11, ce qui reste une explication possible des faibles capacité d'adsorption et taux d'élimination de $Cr(IV)$. En tenant compte de ces facteurs, une valeur de pH de 2,01 a été choisie pour les expériences ultérieures afin de garantir des conditions optimales pour le mécanisme de sorption du $Cr(IV)$ [Reddy,2009 ; Anah, 2017 ; Hamadeen, 2022 ; Alcaraz, 2020 ; Nasanjargal, 2021].

Tableau IV.4.1 : Espèces du $Cr(VI)$ formées en fonction du pH de solution

pH acide	pH basique
$H_2Cr_2O_7 \rightarrow 2H^+ + Cr_2O_7^{2-}$	$Cr_2O_7^{2-} + OH^- \rightarrow HCrO_4^- + CrO_4^{2-}$
$H_2CrO_4 \rightarrow H^+ + HCrO_4^-$	$HCrO_4^- + OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + H_2O$

IV.2.3.4 Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'adsorption du $Cr(VI)$ sur le ZIF-11 a été étudié en variant le temps de contact entre 20 et 70 min à une température de 25 ± 2 °C, un pH de 2,02, une dose de 20 mg de ZIF-11 et une concentration initiale de $Cr(VI)$ de 10 ppm. Les résultats, représentés dans la figure IV.4.4, ont révélé une adsorption du $Cr(VI)$ assez rapide au cours des 60 premières minutes, atteignant des valeurs maximales de $Q_e = 14.2 \text{ mg.g}^{-1}$ et $R = 56.7\%$ à $t = 70$ min. Au cours des premières étapes de l'adsorption, tous les sites disponibles à la surface de l'adsorbant sont facilement accessibles aux ions $HCrO_4^-$ qui s'y adsorbent jusqu'à atteindre l'équilibre. Le même constat a été observé pour les études d'adsorption de chrome notamment sur des argiles bentonitiques modifiées et non modifiées [Guerra, 2014].

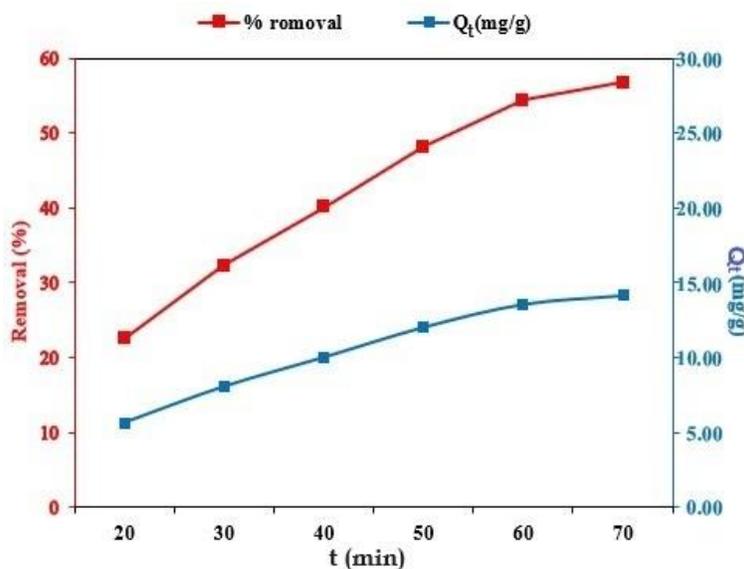


Fig.IV.4.4 : Effet du temps de contact sur l'adsorption du Cr (VI) sur le ZIF-11, (pH = 2.02, m = 20 mg, V = 50 ml, T = 25 °C, v = 400 trn.min⁻¹, C₀ = 10 ppm).

IV.2.3.5 Effet du dosage de l'adsorbant

Pour étudier l'impact du dosage de l'adsorbant sur l'élimination du $Cr(VI)$, une expérience a été menée à température ambiante (25°C) en utilisant 50 ml de solution de $Cr(VI)$ de 10 ppm à un pH de 2,01. La dose de l'adsorbant a été variée de 20 mg à 80 mg, et le processus d'adsorption a été surveillé pendant 70 minutes. Les résultats montrent que pour des dosages faibles (20 mg) la capacité d'adsorption est importante et baisse pour les dosages élevés (80 mg). Parallèlement, le taux d'élimination croît avec l'augmentation de la dose de ZIF-11 (Fig. IV.4.5). En augmentant la dose de ZIF-11 la surface disponible pour l'adsorption augmente en diminuant le ratio adsorbat/adsorbant d'où Q_e diminue également. A l'inverse le nombre d'ions de chrome éliminés de la solution augmente d'où $R\%$ augmente également. Sur la base de ces résultats, le dosage optimal choisi est 20 mg afin d'assurer un taux d'élimination acceptable [Tripathy, 2017 ; Wan & Haso, 2022].

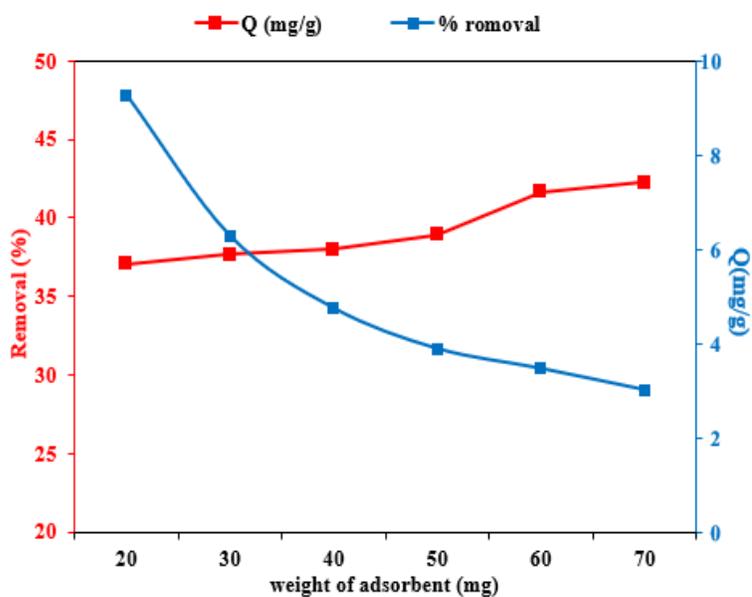


Fig.IV.4.5 : Effet du dosage de ZIF-11 sur l'adsorption de $Cr(IV)$ sur le ZIF-11.

IV.2.3.6 Effet de la température sur l'adsorption de $Cr(VI)$

L'influence de la température sur l'adsorption a été étudiée en réalisant des expériences à des températures de 298 K, 308 K, 318 K et 328 K. L'étude de l'adsorption a été menée à un pH de 2,01 en utilisant une solution de $Cr(VI)$ avec une concentration initiale de 10 ppm. L'analyse des résultats, comme illustré dans la figure IV.4.6, montre que la capacité d'adsorption présente une tendance à la hausse avec l'augmentation de la température indiquant une nature endothermique

de l'adsorption. En effet, l'augmentation de la température agit dans le sens d'affaiblir les interactions électrostatiques, de favoriser la mobilité des molécules et de défaire les couches limites au niveau des pores. A priori, ce sont les molécules de solvant (eau) qui se désorbent laissant la place aux ions hydrogénochromates pour s'adsorber sur la surface de ZIF-11.

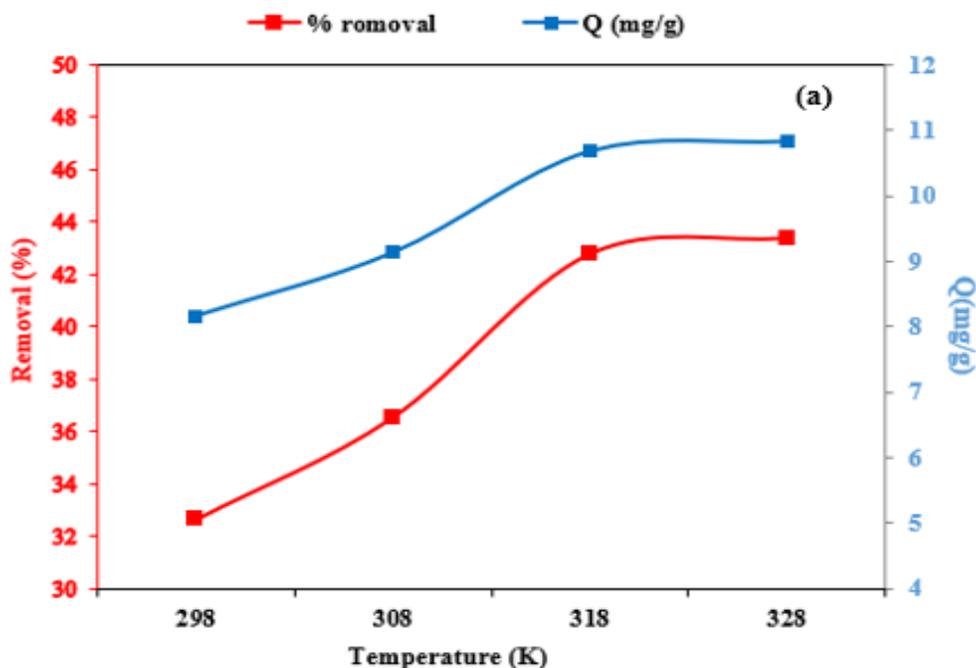


Fig.IV.4.6 : Effet de la température sur les processus d'adsorption.

IV.2.3.7 Évaluation des données d'adsorption par ajustement aux modèles d'isothermes

L'adsorption de $Cr(VI)$ sur ZIF-11 a été étudiée en utilisant divers modèles d'isothermes, à savoir Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin Radushkevich (Dubinin-R). Les capacités d'adsorption à l'équilibre Q_e ont été mesurées pour différentes concentrations initiales de $Cr(VI)$ et un dosage de ZIF-11 fixe équivalent à 400 mg.l^{-1} de solution, un pH ($\sim 2,01$), une vitesse d'agitation de 400 trs.min^{-1} , une température de $298,15 \text{ K}$ et un temps de contact de 70 min . Les données expérimentales obtenues de Q_e ont été ajustées aux différents modèles d'isothermes d'adsorption. Les fonctions d'erreur calculées (HYBRID, χ^2 , SSE, RMSE) et le coefficient de détermination (R^2) ont été utilisés pour déterminer le modèle le plus approprié.

Les graphiques des équations non linéarisées et linéarisées pour les isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich sont présentés dans les figures IV.4.7 et IV.4.8 respectivement. Les tableaux IV.4.2 et IV.4.3 résument les valeurs calculées pour ces critères statistiques et les paramètres relatifs à ces modèles d'isothermes respectivement. Les

valeurs des grandeurs statistiques montrent que les modèles de Langmuir et Freundlich sont les mieux adaptés aux données expérimentales. Le tableau IV.4.4 présente les valeurs du facteur de séparation (R_L) pour différentes valeurs de concentration initiale du $Cr(VI)$. Elles sont situées dans l'intervalle $0 < R_L < 1$ indiquant une adsorption favorable du $Cr(VI)$ sur le ZIF-11. Cependant, R_L diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de $Cr(VI)$ ce qui laisse supposer que l'élimination de $Cr(VI)$ devient moins favorable [Akrawi, 2021]. Ceci laisse supposer qu'il s'agit d'une adsorption en une seule couche d'ions hydrogénochromates sur une surface hétérogène de ZIF-11.

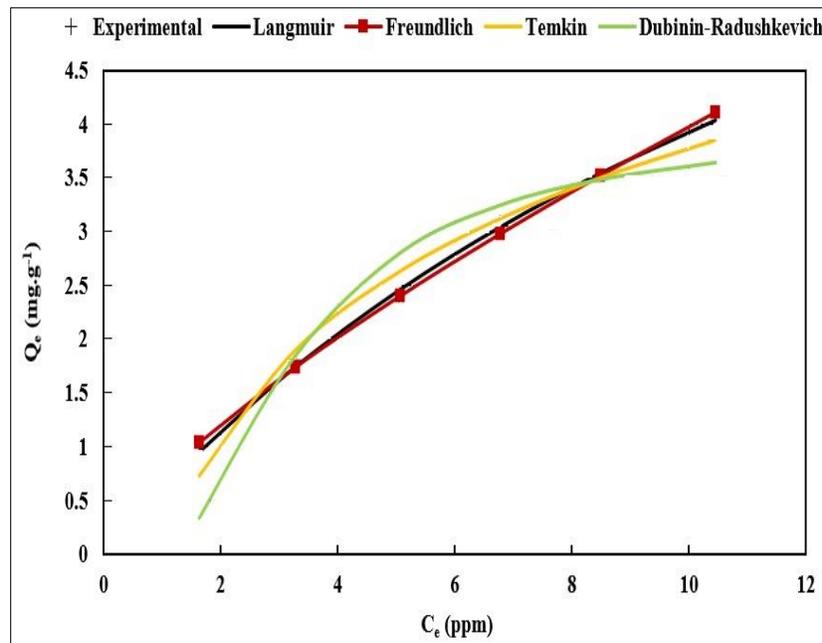


Fig.IV.4.7 : Isothermes expérimentale et tracés non linéaires des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption de $Cr(VI)$ sur le ZIF-11.

Table IV.4.2 : Valeurs des indicateurs statistiques associés aux modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption de $Cr(VI)$ sur le ZIF-11

Modèle	Langmuir	Freundlich	Temkin	Dubinin-Radushkevich
SSE	0.128	0.179	0.238	0.742
RMSE	0.146	0.173	0.199	0.352
HYBRID	0.453	0.743	1.199	5.607
χ^2	0.041	0.067	0.108	0.505
R^2	0.986	0.996	0.932	0.842

Table IV.4.3 : Paramètres des isothermes d'adsorption pour l'absorption de $Cr(VI)$ sur le ZIF-11.

	Langmuir	Freundlich	Temkin	Dubinin Radushkevich
$q_m (mg.g^{-1})$	10.11	K_f	B (KJ/mol)	$q_s (mg.g^{-1})$
$K_L (L.mg^{-1})$	0.063	n	$K_t (L.mg^{-1})$	$K_{ad} (mg/kJ)$
		1/n		E (kJ/mol)

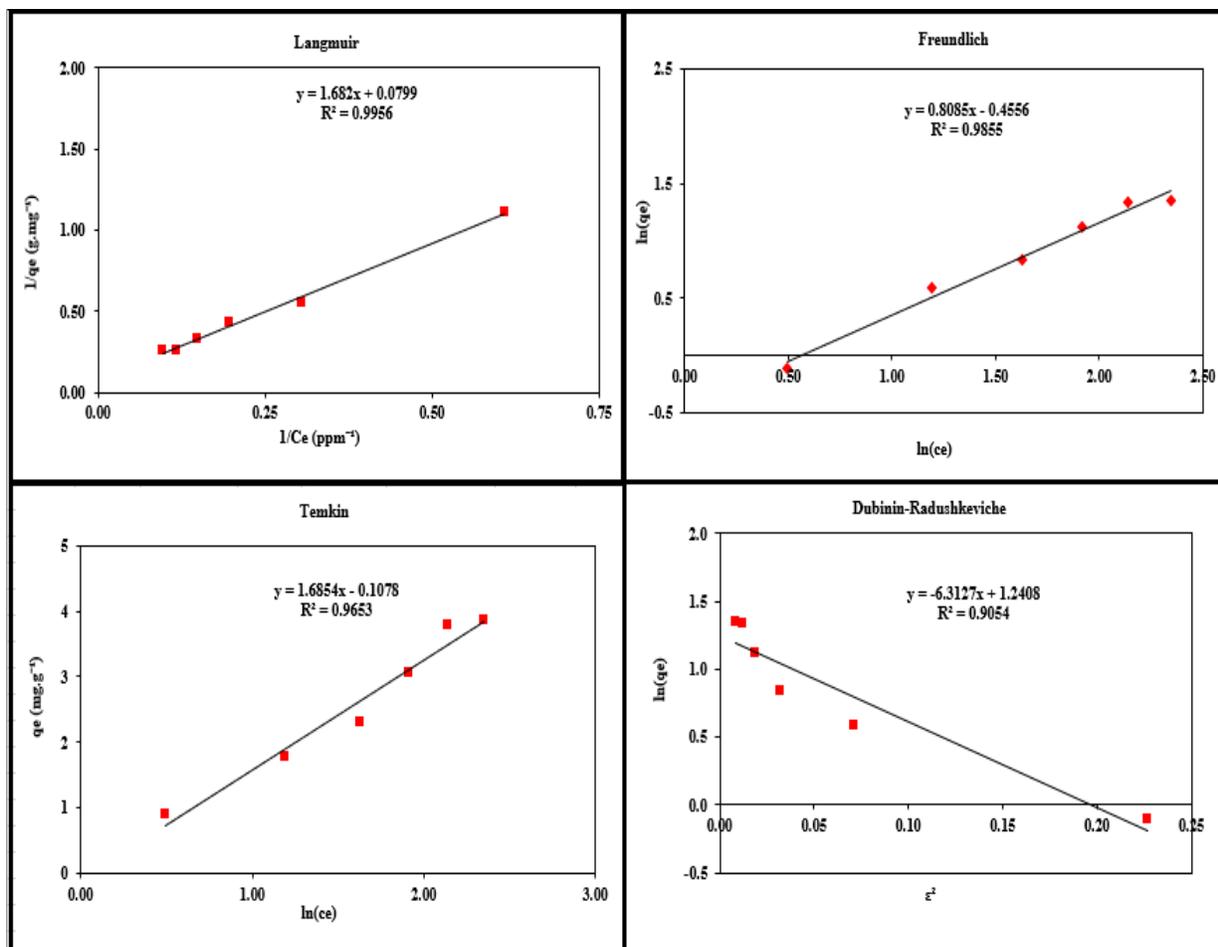


Fig.IV.4.8 : Tracé d'équations linéarisées des isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich pour l'adsorption de Cr(VI) sur ZIF-11.

Tableau IV.4.4 : Valeurs R_L basées sur l'équation de Langmuir pour le Cr (VI) adsorbé sur le ZIF-11.

Concentration de Cr (VI) (ppm)	2	4	6	8	10	12
R_L	0.888	0.798	0.725	0.664	0.612	0.568

IV.2.3.8 Évaluation des données d'adsorption à travers des modèles de cinétique d'adsorption.

Les modèles couramment utilisés en cinétique d'adsorption, à savoir le pseudo-premier ordre (PPO), le pseudo-second ordre (PSO) et le modèle d'Elovich sont retenus pour étudier la cinétique d'adsorption du Cr IV sur le ZIF-11. En ce sens, La capacité d'adsorption du Cr VI sur le ZIF-11 a été mesurée en faisant varier le temps de 20 à 70 min pour des solutions de Cr VI avec une dose de 20 mg de ZIF-11 et une concentration initiale de 10 ppm. Les résultats obtenus ont été corrélés en utilisant les équations linéaires et non linéaires de ces modèles et leurs tracés sont présentés sur les figures IV.4.9 et IV.4.10. Les critères statistiques et les paramètres associés aux régressions no

linéaires ont été calculés (**Tableau IV.4.5**). D'après les graphes linéaires (**Fig. IV.4.9**), le modèle d'Elovich avec $R^2 = 0.99$ est le mieux adapté aux données expérimentales par rapport aux modèles PSO avec $R^2 = 0.96$ et PFO avec $R^2 = 0.92$. En revanche, les tracés non linéaires (**Fig. IV.4.10**), montrent un ajustement pratiquement parfait aux données expérimentales pour les 3 modèles cinétiques, ce qui est approuvé par les valeurs des grandeurs statistiques qui leur sont associées, en particulier ($R^2 \approx 1$ et faibles valeurs de χ^2) (**Tableau IV.4.5**). Ces considérations sont exploitées pour interpréter les données expérimentales, dans la mesure où l'analyse de régression non linéaire est plus rigoureuse. En général, d'un point de vue théorique la plupart des processus d'adsorption sont conformes à l'équation PSO plutôt qu'à l'équation PPO [HMckay, 1999]. Cependant, l'analyse mathématique de régression n'est pas suffisante pour évaluer la pertinence du modèle PSO, le mécanisme d'adsorption n'étant pas forcément en rapport avec ce dernier [Vareda, 2023]. En considérant que les ions hydrogénéochromates s'adsorbent sur des particules hétérogènes de ZIF-11 sur le compte d'interactions électrostatiques, le PFO est le modèle le plus représentatif de la cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption devant être atteinte à l'équilibre ou capacité maximale d'adsorption qui est calculée pour le modèle PPO est différente de la valeur expérimentale en comparaison avec les valeurs obtenues pour les modèles PSO et Elovich (**Tableau IV.3.5**). En effet, pour un processus d'adsorption qui suit une véritable cinétique de premier ordre, $Q_{e,cal} = Q_{e,exp}$. Cette égalité ne peut être vérifiée pour un processus d'adsorption lent où l'équilibre réel peut être difficilement atteint, ce qui rend très difficile la mesure précise de $Q_{e,exp}$. En outre, la corrélation entre le modèle PPO et les données expérimentales paraît moins bonne sur l'ensemble de l'intervalle de temps de contact mais elle est pratiquement parfaite pour les 40 premières minutes du processus d'adsorption. Il convient de noter donc que le processus d'adsorption du chrome VI sur le ZIF-11 se produit avec deux cadences : une première période durant les 40 min avec une cinétique rapide et correspondant à une capacité d'adsorption voisine de 10 mg.g^{-1} , correspondant à 70% de la capacité d'adsorption maximale et une deuxième période avec une cadence moins rapide correspondant aux 30% restant de la capacité d'adsorption maximale. L'ajustement des données expérimentales aux modèles PSO et Elovich ne fait pas apparaître ce caractère. Les modèles de diffusion et l'estimation des paramètres thermodynamiques viennent compléter l'étude du processus d'adsorption du Cr VI sur les particules du ZIF-11.

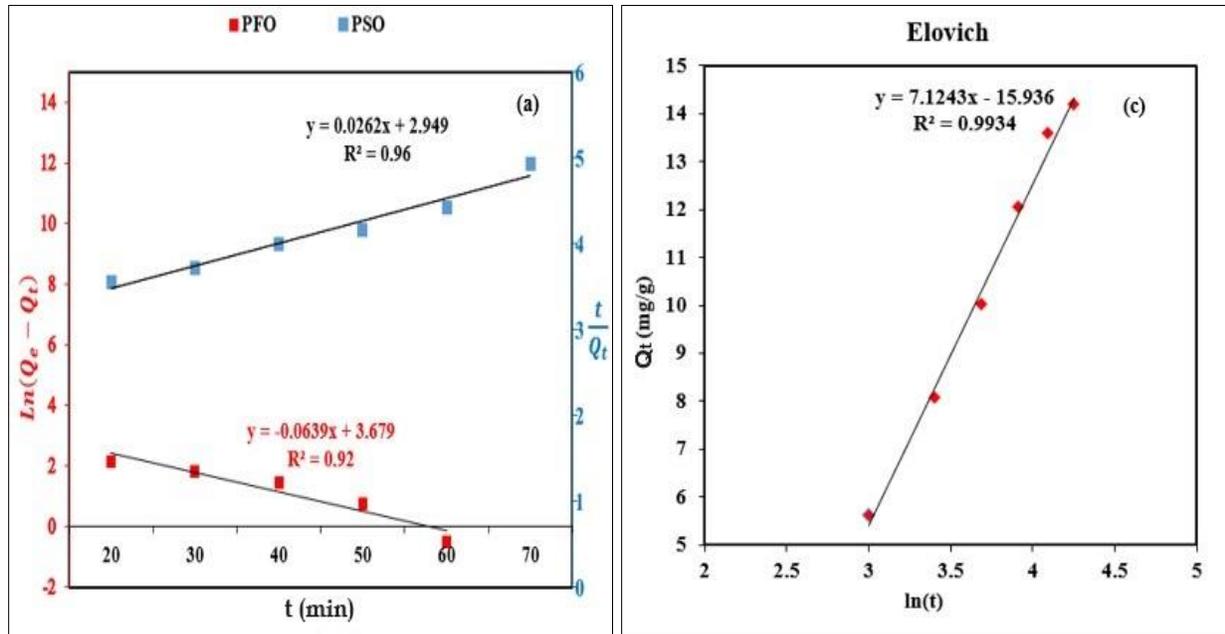


Fig.IV.4.9 : Tracés linéarisés des modèles PFO et PSO (a), du modèle IP (b) et du modèle d'Elovich (c) pour l'adsorption de $Cr(VI)$ sur le ZIF-11.

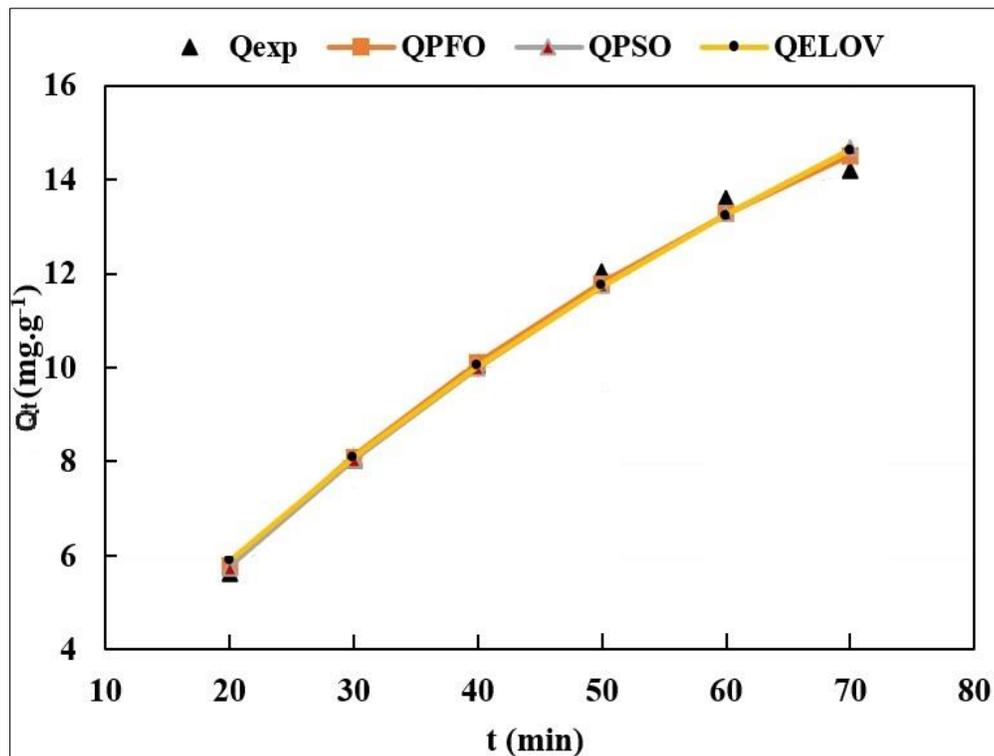


Fig.IV.4.10 : Tracés non linéaires des modèles PFO et PSO et d'Elovich et données expérimentales pour l'adsorption de $Cr(VI)$ sur le ZIF-11.

Table IV.4.4: Paramètres cinétiques obtenus à partir de divers modèles cinétiques pour la sorption de Cr(VI)

Paramètres cinétiques et statistiques	PPO	PSO	Elovich
R^2	0.920	0.960	0.993
χ^2	0.027	0.034	0.039
SSE	0.320	0.395	0.078
RMSE	0.231	0.256	0.285
HYBRID	0.685	0.856	0.977
$q_{e,exp}$ (mg/g)	14.19		
$q_{e,cal}$ (mg/g)	39.15	14.64	14.33
Paramètres	$K_1 = -0.015$	$K_2 = 0.00023$	$\alpha = 0.35$ $\beta = 0.065$

IV.2.3.9 Application aux modèles de diffusion

L'évolution de la capacité d'adsorption en fonction du temps Q_t révèle une trajectoire non linéaire caractérisée par deux phases distinctes : une augmentation rapide de la capacité d'adsorption du Cr(VI), suivie d'une diminution subséquente à mesure que la surface disponible du ZIF-11 atteint sa saturation (Fig. IV.4.11). Afin de déterminer quelle est l'étape déterminante pour le processus d'adsorption du Cr(VI) sur le ZIF-11, 3 modèles de diffusion sont employés : celui de diffusion externe et ceux de diffusion intraparticulaire, de Boyd et de Weber.

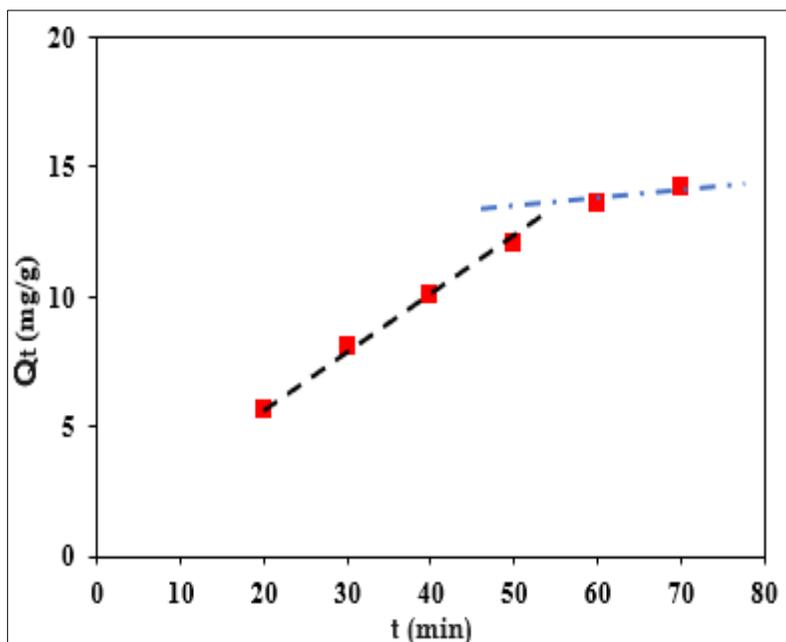


Fig. IV.4.11 : Tracé des données expérimentales de Q_t pour l'adsorption de Cr(VI) sur ZIF-11.

IV.2.3.9.1 Application au modèle de diffusion externe

Les résultats de la cinétique d'adsorption du $Cr(VI)$ sur le ZIF-11 sont ajustés selon le modèle de cinétique de diffusion externe. La représentation de ces résultats montre une linéarité imparfaite des points expérimentaux avec un coefficient de détermination, $R^2 = 0.917$ (Fig. IV.4.12). Cependant, il est à noter qu'au début du processus d'adsorption (de $t = 0$ à 40 min), la courbe de tendance présente une linéarité plus prononcée avec $R^2 = 0.998$. Cette observation suggère que la diffusion externe ne constitue pas l'unique étape limitante du processus d'adsorption de $Cr(VI)$ sur le ZIF-11. Il devient ainsi nécessaire de vérifier la pertinence des modèles de diffusion intraparticulaire.

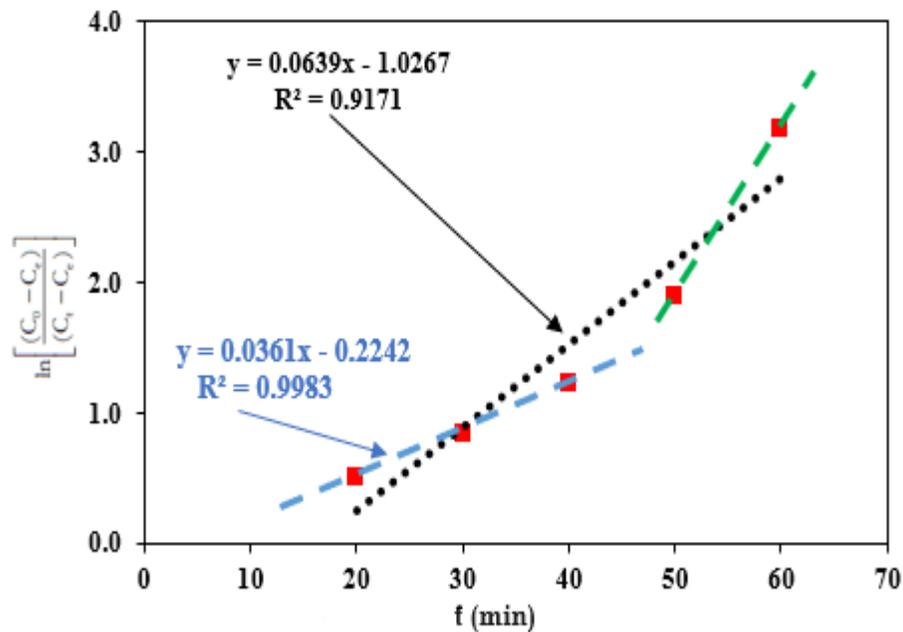


Fig.IV.4.12 : Application du modèle de diffusion externe pour l'adsorption de $Cr(VI)$ par le ZIF-11.

IV.2.3.9.2 Application aux modèles de Boyd et de Weber

Les graphiques des deux modèles de diffusion intraparticulaire, de Boyd et de Weber, sont linéaires mais leurs ordonnées à l'origine ne sont pas nulles (Fig.IV.4.13). Cette indication suggère que la vitesse d'adsorption du $Cr(VI)$ sur le ZIF-11 est contrôlée par deux processus significatifs : la diffusion externe et la diffusion interne (intraparticulaire). De plus, la valeur négative de C dans l'équation de Weber ($C = -4,43$) confirme les effets combinés des diffusions externe et interne dans le contrôle du processus d'adsorption [Hamdaoui, 2010 ; TanK, 2017 ; Kurajica, 2018 ; Msaadi, 2019]. Toutefois la diffusion externe contrôlant la cinétique pendant la 1^{ère} période estimée à 40 min, représente 70% de la capacité d'adsorption, ce qui est considérable sachant que les 30% restants de la capacité d'adsorption vont nécessiter 30 min supplémentaires.

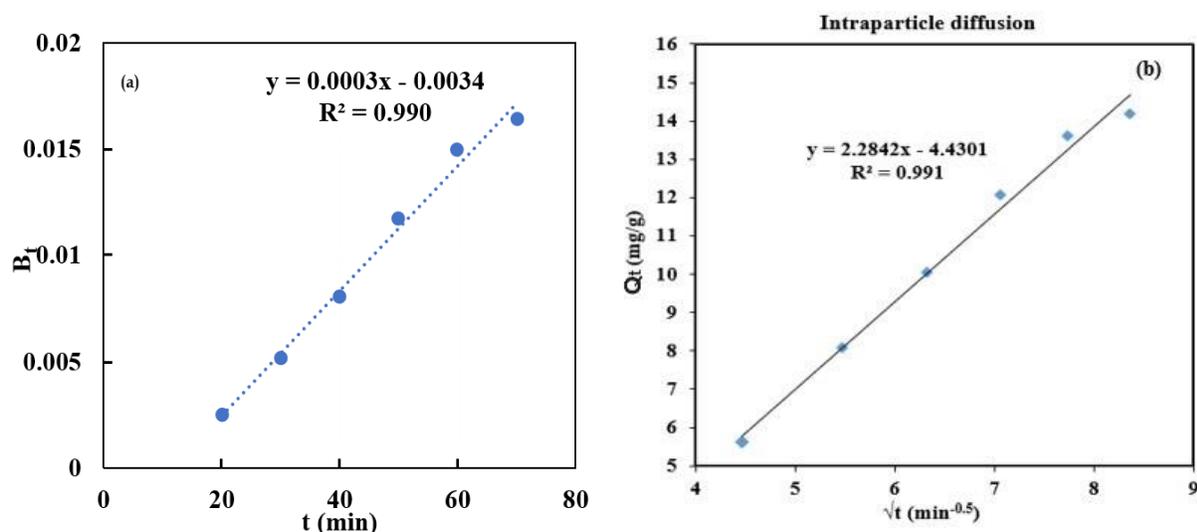


Fig.IV.4.13 : Tracés de l'équation de Boyd, $B_t(t)$ (a) et de Weber (b) pour l'adsorption du Cr(VI) sur le ZIF-11.

Table IV.4.6: Paramètres obtenus à partir du modèle de Weber pour l'adsorption de Cr(VI) sur le ZIF-11

Statistiques	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	χ^2	SSE	R^2	RMSE	HYBRID	C	K_p
Values	14.186	14.681	0.038	0.483	0.991	0.284	0.766	- 4.43	2.284

IV.2.3.10 Etude thermodynamique de l'adsorption de Cr(VI) sur le ZIF-11

La pente et l'interception du tracé linéaire (Fig. IV.4.14) de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de Cr(VI) à différentes températures sur ZIF-11 ont été utilisées pour évaluer les paramètres thermodynamiques (Tableau IV.4.7). Les valeurs négatives de ΔG° indiquent la nature spontanée et réalisable de l'adsorption du Cr(VI) sur le ZIF-11, en particulier à des températures plus élevées, et où l'adsorption d'ions hydrogénochromates succède à la désorption de molécules d'eau. La valeur de ΔS° est positive indiquant qu'il y a une mobilité des molécules de Cr(VI) en solution et un caractère aléatoire à l'interface solide/solution. De plus, la valeur positive de $\Delta H^\circ = 13.319 \text{ kJ.mol}^{-1}$ désigne la nature endothermique et physique de l'adsorption du Cr(VI) sur le ZIF-11. En résumé, ces résultats fournissent des informations précieuses sur le comportement de l'adsorption du Cr(VI) sur le ZIF-11. La nature spontanée et réalisable du processus d'adsorption, la mobilité accrue des molécules de Cr(VI) à des températures élevées et la nature endothermique de l'adsorption contribuent tous à une meilleure compréhension du mécanisme d'adsorption se déroulant entre le Cr(VI) et le ZIF-11 [Shahid, 2021 ; Zhang, 2022].

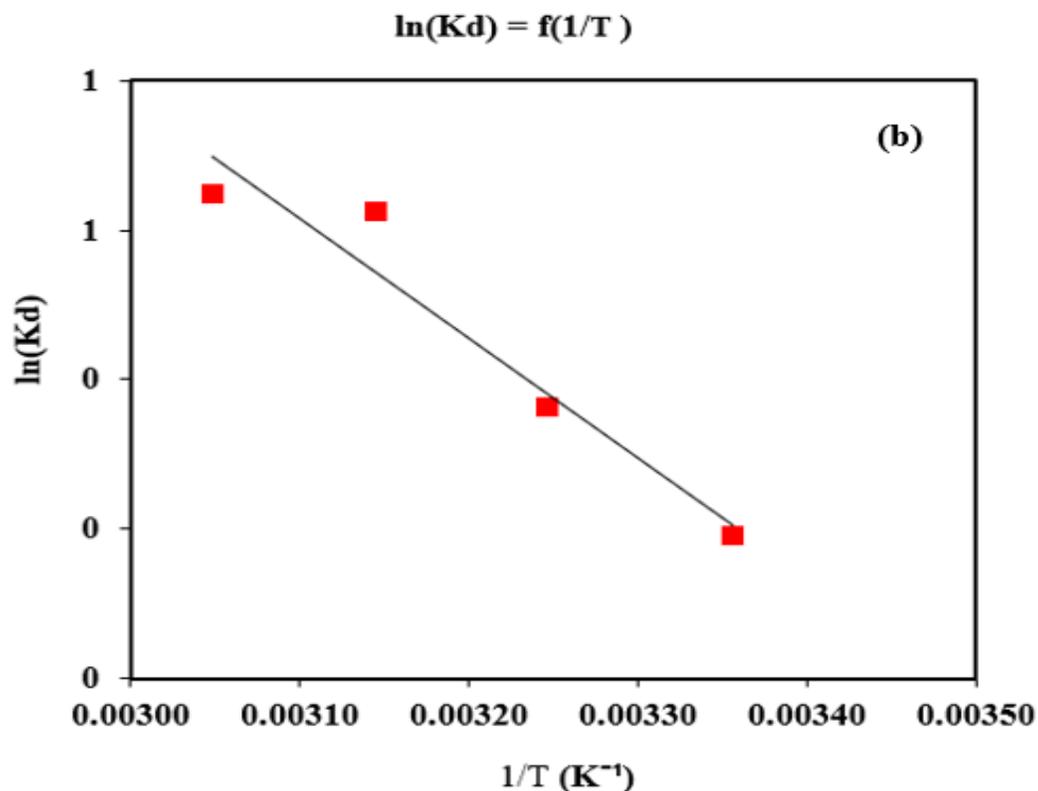


Fig.IV.4.14 : Tracé linéaire de $\ln(Kd)$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de Cr(VI) à différentes températures.

Tableau IV.4.7 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Cr(VI) sur le ZIF-11.

Température K	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)
298	-0.475		
308	-0.932	13.319	46
318	-1.650		
328	-1.769		

IV.3 Comparaison des performances du ZIF-11 avec d'autres adsorbants

Comme le montre le tableau IV.2.10, la capacité d'adsorption du ZIF-11 est comparée à d'autres adsorbants synthétiques. Compte tenu de sa synthèse rapide et facile et de ses bonnes performances d'adsorption, le ZIF-11 serait un adsorbant prometteur pour l'élimination efficace du VBC, l'orange de méthyl et le chrome (VI) des solutions aqueuses.

Tableau IV.5: Comparaison de la capacité d'adsorption du VBC sur le ZIF-11 avec autres adsorbants.

Adsorbent	Q (mg/g)	Références
<u>Adsorption de vert de bromocrésol (VBC)</u>		
Cd(OH) ₂ -NW-AC	108.7	[Ghaedi, 2012]
Ziziphus nummularia	6.21	[Shokrollahi, 2011]
Cotton stalks activated carbon	222.22	[Özdemir, 2015]
Chitosan Poly(methacrylate) Composites	39.84	[Liu, 2019]
Electrospun scaffolds	2.93	[Sokolova, 2018]
ZIF-11	150.20	Ce travail
<u>Adsorption d'orange de méthyle (MO)</u>		
ZIF-08	7.35	[Yang, 2018]
ZIF-67	4.69	
Magnetic core-shell composite Fe ₃ O ₄ -PSS@ZIF-67	738	
Microfluidic-synthesized chitosan microspheres	207	[Shi-Wen, 2019]
Amino functionalized Zr-based MOFs	148.4	[Yogesh, 2017]
Nickel oxide nanoflakes NiONPs	165.83	[Linlin, 2018]
	188.68	[Darwish, 2019]
Copper oxide nanoflakes CuO NPs	158.73	[Linlin, 2018]
	121.95	[Darwish, 2019]
Hollow molybdenum disulfide microspheres	41.52	[Yanhong, 2019]
ZIF-11	178.57	Ce travail
<u>Adsorption des ions de chrome VI</u>		
Laine	41.15	[Dakiky, 2002]
Aiguilles de pin	21.50	
Amande	10.616	
Charbon	6.78	
Cactus	7.082	
KOH charbon actif (CKW)	180.3	[Khezami, 2005]
H ₃ PO ₄ charbon actif (CXV)	124.6	
Sciure	41.52	[Gupta, 2009]
Graines de dattes	42.57	[Rambabu, 2009]
Chêne châtaignier	33	[Chestnut, 2018]
Amberlite IRA400	250	[Thiripelu, 2024]
ZIF-8@ZIF-8/PAN-m	39.68	[YangX, 2020]
ZIF-67	13,34	[Lix, 2015]
ZIF-11	10,86	Ce travail

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail a pour objectif la synthèse d'un matériau organométallique de type « Zeolitic Imidazolate Frameworks – ZIFs », le ZIF-11 pour l'utiliser en adsorption de colorants et d'ions de métaux lourds. Le ZIF-11 a été synthétisé par réaction de l'acétate de zinc dihydraté dissout dans un mélange de méthanol et de toluène avec le benzimidazole dissout dans un mélange de méthanol et d'ammoniaque, à température ambiante et sous agitation. Le ZIF-11 se présente sous forme de poudre blanche dont les caractéristiques physicochimiques et morphologiques ont été étudiées moyennant l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, l'analyse thermogravimétrique et calorimétrie différentielle à balayage, l'analyse par diffraction des rayons X et l'analyse morphologique par microscopie électronique à balayage et la méthode électrochimique de détermination du point de charge nulle. Le spectre infrarouge montre les principaux groupes fonctionnels des noyaux benzimidazole ainsi que les liaisons avec les atomes de zinc qui composent la structure de ce matériau. Toutes ces entités se prêtent à des interactions électrostatiques, y compris celles entre donneurs et accepteurs d'électrons, les liaisons π - π , hydrophobes, de van der Waals, hydrogène et l'échange d'ions, toutes susceptibles d'intervenir dans le processus d'adsorption des polluants. Les micrographies MEB obtenues pour ce matériau montrent une structure cristalline avec des formes très poreuses, irrégulières et inhomogènes et une taille variable. Ce résultat est corroboré par le diagramme DRX qui montre une cristallinité élevée du matériau étudié. Les courbes ATG et DSC indiquent une stabilité thermique élevée de la structure du ZIF-11 pouvant atteindre 480°C, température de début de décomposition des ligands organiques que sont les benzimidazoles. Le point de charge nulle, pH_{pzc} , du ZIF-11 est égal à 8.1 indiquant une légère basicité de la surface des particules du ZIF-11. Ces propriétés se conjuguent pour permettre au ZIF-11 d'être utilisé dans un certain nombre d'applications ayant fait l'objet de rapports dans la littérature scientifique, principalement dans le domaine de l'adsorption.

L'étude de l'élimination des colorants, le vert de bromocrésol et le méthylorange, et des ions de chrome VI, par le ZIF-11 a été menée en fonction des paramètres pouvant influencer sur la capacité d'adsorption et le pourcentage d'élimination et qui sont : la concentration initiale, le pH et la température de la solution de colorant, le dosage de ZIF-11, le temps de contact, la vitesse d'agitation. La littérature scientifique met en évidence la préoccupation croissante que suscitent les procédés d'élimination de ces polluants, avec une attention particulière accordée à l'adsorption en raison de sa faisabilité technologique

et économique. Cette étude a permis le paramétrage du procédé d'adsorption en système batch, à l'échelle de laboratoire, pour chacun des colorants et pour le chrome (VI). La modélisation de la thermodynamique et de la cinétique du processus d'adsorption de trois substances étudiées a été menée sur la base des modèles en vigueur dans ce domaine. Les isothermes d'adsorption (Freundlich, Langmuir, Dubinin-Radushkevich et Temkin), les modèles cinétiques (de pseudo-premier et pseudo-second ordres, d'Elovich), les modèles de diffusion (externe et intraparticulaires de Boyd et de Weber) ainsi que les paramètres énergétiques (variations des différentes grandeurs enthalpiques et entropiques) ont été utilisés pour décrire ce processus. La validation des modèles s'est effectuée moyennant une analyse des différentes grandeurs statistiques employées en régression linéaire et non linéaire. La méthode de régression par morceaux a été également utilisée pour ajuster les modèles de diffusion intraparticulaire (Boyd et Weber) aux données expérimentales de la cinétique d'adsorption qui ont montré un processus en deux étapes.

Les résultats obtenus pour l'adsorption de VBC, montrent que le taux d'élimination de VBC le plus élevé (89 %) est obtenu lorsque les valeurs des différents paramètres liés au procédé batch sont atteintes : 6,8 pour le pH, 400 *trs.min*⁻¹ pour la vitesse d'agitation, 30 min de temps de contact pour une concentration initiale de 20 *mg.g*⁻¹. D'autre part, les modèles de Langmuir et Temkin décrivent parfaitement les isothermes d'adsorption avec une capacité d'adsorption maximale de 150 *mg.g*⁻¹. Selon l'analyse de régression par morceaux adaptée aux modèles de diffusion intraparticulaire de Boyd et de Weber les résultats de cinétique d'adsorption de VBC sur le ZIF-11 indiquent un processus se déroulant en deux étapes. La période initiale, de 26 min, décrite par un modèle de diffusion externe et correspondant à 70% de la capacité d'adsorption totale qui en fait l'étape déterminante du procédé. La seconde correspond à une diffusion intraparticulaire lente (dépassant 40 min) des molécules de VBC qui vraisemblablement n'arrivent pas facilement à s'introduire dans les pores étroits des particules du ZIF-11. Les valeurs des paramètres énergétiques relatifs à l'élimination de VBC montrent que le processus d'adsorption est physique, endothermique et spontané. Il en ressort ainsi que le mécanisme d'adsorption des molécules de VBC sur les particules de ZIF-11 met en jeu des interactions physiques de type de forme de $\pi - \pi$ et anion - π qui peuvent avoir lieu entre les cycles aromatiques des molécules de VBC et de ZIF-11 à un pH basique où la charge globale du ZIF-11 est négative. A un pH de 6.8, soit $5.7 < pH < 8.1$, ce sont les interactions donneur/accepteur d'électrons qui deviennent possibles entre les molécules de VBC (se comportant comme une base de Lewis) et le ZIF-11 (acide de Lewis).

Les résultats d'adsorption de MO sur les particules de ZIF-11 montrent un taux d'élimination de 81% à 82% pour un pH=8, une vitesse d'agitation de 600 *trs.min*⁻¹, un temps de contact de 40min et un dosage

de 800 mg.L^{-1} de solution de MO pour une concentration initiale de 20 mg.L^{-1} . Les isothermes d'adsorption sont bien adaptées aux modèles de Langmuir et Temkin enregistrant une capacité d'adsorption maximale de $178,57 \text{ mg.g}^{-1}$. L'étude de la cinétique d'adsorption de MO sur le ZIF-11 a également montré un processus contrôlé par la diffusion externe correspondant à 10.5 min avec 98% de la capacité maximale d'adsorption. L'étape de diffusion intraparticulaire est par contre lente et ne représente que 2% de la capacité d'adsorption maximale. Vraisemblablement les molécules de MO diffusent rapidement du milieu aqueux vers la surface des particules de ZIF-11 pour s'y adsorber sans toutefois pouvoir diffuser suffisamment à l'intérieur des pores qui sont plus étroits. Les paramètres énergétiques relatifs à l'élimination de MO indiquent la faisabilité, le caractère aléatoire et endothermique du processus d'adsorption de MO. Le processus d'adsorption est physique engageant des interactions physiques de type de $\pi - \pi$, donneur-accepteur et hydrogène entre les molécules de MO et les particules de ZIF-11.

Les résultats d'élimination du Cr(VI) par les particules de ZIF-11 en solution aqueuse montrent la possibilité d'atteindre un taux d'élimination de 56.7% à un pH de 2,01, une vitesse d'agitation de 400 trs.min^{-1} , un temps de contact de 70 minutes, et une dose de ZIF-11 de 20 mg par 50 ml de solution de Cr(VI) à une concentration initiale de 10 ppm. L'analyse des isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir et de Freundlich indiquent une adsorption en une seule couche d'ions hydrogénéochromates sur une surface hétérogène de ZIF-11. La capacité d'adsorption maximale du Cr(VI) sur les particules de ZIF-11 a été trouvée égale à $10,61 \text{ mg.g}^{-1}$, dépassant de nombreux autres adsorbants testés en laboratoire. De plus, la cinétique du processus d'adsorption s'est bien ajustée au modèle de pseudo-premier ordre, suggérant un processus d'adsorption avec deux cadences, une assez rapide (40 min) concernant la période de début de processus et une moins rapide pour la période suivante (30 min). Cette approche a été consolidée par les deux modèles de diffusion intraparticulaire de Boyd et de Weber suggérant l'existence d'un processus d'adsorption en deux étapes : une première relative à la diffusion externe des ions hydrogénéochromates vers la surface des particules de ZIF-11 suivie de la diffusion intraparticulaire. Les valeurs des paramètres énergétiques obtenus indiquent que le processus d'adsorption est physique, spontané et endothermique. Le mécanisme envisagé fait intervenir des interactions électrostatiques pouvant se produire entre les charges positives du ZIF-11 et les ions HCrO_4^- se trouvant en abondance à un pH acide voisin de 2. A un pH basique les ions OH^- du milieu aqueux rentrent en compétition avec les ions CrO_4^{2-} pour établir des interactions électrostatiques avec les atomes de zinc des particules de ZIF-11, ce qui ne favorise pas une bonne élimination des ions chromates.

Compte tenu de ces résultats, le ZIF-11 synthétisé présente le potentiel d'adsorbant considéré satisfaisant pour l'élimination des colorants et des ions issus du $Cr(VI)$.

En continuité à ce travail, nous envisageons de mener une synthèse solvothermale en modifiant les paramètres de pression et de température afin obtenir des matériaux organométalliques mésoporeux ayant un spectre d'adsorption étendu. Nous envisageons également de développer l'utilisation de ces matériaux en catalyse. La simulation du processus d'adsorption à l'aide de logiciels performants traitant de modèles mathématiques complexes, notamment ceux basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, est également un axe à exploiter.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographiques



[**Abdedayem, 2020**] Abdedayem, A., Guiza, M., & Ouederni, A. (2020). Adsorption/Regeneration Coupling Process Using Ozone on Cobalt Supported on Activated Carbon for Nitrobenzene Degradation. *Ozone: Science & Engineering*, 1–16. doi:10.1080/01919512.2020.1749556.

[**Abdi, 2017**] Abdi, J., Vossoughi, M., Mahmoodi, N. M., & Alemzadeh, I. (2017). Synthesis of amine-modified zeolitic imidazolate framework-8, ultrasound-assisted dye removal and modeling. *Ultrasonics Sonochemistry*, 39, 550–564. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.04.030.

[**AbuShmeis, 2022**]. R. M. A. Shmeis, (2022). Chapter Four - Nanotechnology in wastewater treatment, *Analytical Chemistry*. 99. Pages 105-134, doi:10.1016/bs.coac.2021.11.002.

[**Abuzalat, 2022**] Abuzalat, O., Tantawy, H., Basuni, M., et al., (2022). Designing bimetallic ZIFs for aqueous catalysis: Co/Zn-ZIF-8 as a cyclic-durable catalyst for hydrogen peroxide oxidative decomposition of organic dyes in water. *RSC Advances*, 12(10), 6025-6036. Doi: 10.1039/D2RA00218C.

[**Adeogun, 2015**] Adeogun, A. I., & Balakrishnan, R. B. (2015). Kinetics, isothermal and thermodynamics studies of electrocoagulation removal of basic dye rhodamine B from aqueous solution using steel electrodes. *Applied Water Sci.*, 7(4), 1711–1723. doi: 10.1007/s13201-015-0337-4.

[**Ajenifuja, 2016**] Ajenifuja, E., Ajao, J. A., & Ajayi, E. O. B. (2016). Equilibrium adsorption isotherm studies of Cu (II) and Co (II) in high concentration aqueous solutions on Ag-TiO₂-modified kaolinite ceramic adsorbents. *Applied Water Sci.*, 7(5), 2279–2286. doi: 10.1007/s13201-016-0403-6.

[**AKapoor, 1989**] A. Kapoor and R. T. Yang, (1989) “Correlation of equilibrium adsorption data of condensable vapours on porous adsorbents,” *Gas Separation and Purification*, vol. 3, no. 4, pp. 187–192.

[**Akrawi, 2021**] Akrawi, H.S., Al-Obaidi, M.A. and Abdulrahman, Ch.H. (2021) ‘Evaluation of langmuir and Freundlich isotherm equation for zinc adsorption in some calcareous soil of Erbil province north of Iraq.’, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, 761(1), p. 012017. doi:10.1088/1755-1315/761/1/012017.

[**Aksu, 2005**] Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochemistry*, 40(3-4), 997–1026. doi:10.1016/j.procbio.2004.04.008.

[**Alalwan, 2021**] Alalwan, H. A., Mohammed, M. M., Sultan, A. J. et al. (2021). Adsorption of methyl green stain from aqueous solutions using non-conventional adsorbent media: Isothermal kinetic and thermodynamic studies. *Bioresource Technology Reports*, 14, 100680. doi: 10.1016/j.biteb.2021.100680.

[**Albert, 2008**] Albert Wilansky. *Topology for Analysis* (2008). Le travail original est publié en 1979. Ginn and Company. ISBN: 0486469034, 9780486469034, 9780898743432.

[Alcaraz, 2020] Alcaraz, L., Alguacil, F. J., & López, F. A. (2020). New Bioadsorbent Derived from Winemaking Waste Cluster Stalks: Application to the Removal of Toxic Cr(VI) from Liquid Effluents. *Applied Sciences*, 10(24), 9026. doi:10.3390/app10249026.

[Ali, 2012] B.Ali Fil, C. Ozmetin, (2012). Adsorption of Cationic Dye from Aqueous Solution by Clay as an Adsorbent: Thermodynamic and Kinetic Studies. *J. Chem. Society of Pakistan*. 34(4):897. ISSN: 0253-5106.

[Aljeboree, 2014] Aljeboree, A. M., Alkaim, A. F., & Al-Dujaili, A. H. (2014). Adsorption isotherm, kinetic modeling and thermodynamics of crystal violet dye on coconut husk-based activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, 53(13), 3656–3667. doi:10.1080/19443994.2013.877854.

[An, 2020] An, B. (2020). Cu(II) and As(V) Adsorption Kinetic Characteristic of the Multifunctional Amino Groups in Chitosan. *Processes*, 8(9), 1194. doi: 10.3390/pr8091194.

[Anah, 2017] Anah L. and Astrini N., (2017). Influence of pH on Cr(VI) ions removal from aqueous solutions using carboxymethyl cellulose-based hydrogel as adsorbent. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 60 012010. doi:10.1088/1742-6596/755/1/011001.

[Andrew, 2015] Andrew Lin, K.-Y., & Chen, S.-Y. (2015). Bromate reduction in water by catalytic hydrogenation using metal–organic frameworks and sodium borohydride. *RSC Advances*, 5(54), 43885–43896. doi:10.1039/c5ra05705a.

[Arnaud, 2018] Sanchez-Hachair, Arnaud ; Hofmann, Annette (2018). Hexavalent chromium quantification in solution: Comparing direct UV–visible spectrometry with 1,5-diphenylcarbazide colorimetry. *Comptes Rendus Chimie*, (), S1631074818301152–. doi:10.1016/j.crci.2018.05.002

[Attard, 1998] G. Attard & C. Barnes, (1998). *Oxford Chemistry Primer 59*. Oxford University Press, Oxford, , 96 pp.6, ISBN 0-19-855686-1. *Bioseparation* 8, 340 . <https://doi.org/10.1023/A:1008154326666>

[Avtar, 2021] Avtar S., Nirmaljeet K., Anupama P., Harish K. C., (2021). Chapter 1 - The Fundamental perspectives of greener synthesis, Editor(s): Boris Kharisov, Oxana Kharissova, *Handbook of Greener Synthesis of Nanomaterials and Compounds*, Elsevier, 3-36, doi: 10.1016/B978-0-12-821938-6.00001-3.

[Ayawei, 2017] Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. *Journal of Chemistry*, 1–11. doi:10.1155/2017/3039817.

B

[Bai, 2019] Bai, Y.-N., Wang, X.-N., Zhang, F., et al., (2019). High-rate anaerobic decolorization of methyl orange from synthetic azo dye wastewater in a methane-based hollow fiber membrane bioreactor. *Journal of Hazardous Materials*, 121753. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.121753.

[Bajpai, 1998] DN Bajpai, (1998). *Advanced Physical Chemistry: A*. S Chand And Company Limited, 1992. pp 715-716. ISBN: 978-81-219-0408-7.

[Banerjee, 2008] Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., Keffe, M., & Yaghi, O. M. (2008). High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. *Science*, 319(5865), 939-943.

[**Banerjee, 2009**] Banerjee, R., Furukawa, H., Britt, D., Knobler, C., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2009). Control of Pore Size and Functionality in Isoreticular Zeolitic Imidazolate Frameworks and their Carbon Dioxide Selective Capture Properties. *Journal of the American Chemical Society*, 131(11), 3875–3877. Doi: 10.1021/ja809459e.

[**Barakat, 2011**] Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian J. Chem.*, 4(4), 361–377. doi:10.1016/j.arabjc.2010.07.019 .

[**Barbosa, 2005**] Barbosa, J. (2005). INDICATORS | Acid–Base. *Encyclopedia of Analytical Science*, 360–371. doi:10.1016/b0-12-369397-7/00270-3.

[**Barnes, 2005**] JD Barnes, RC Denney, J Mendham, MJK Thomas, (2005). *Analyse chimique quantitative de Vogel. DE BOECK SUP; 1st^{ed}. p516. ISBN-10: 2804147991 ISBN-13: 978-2804147990.*

[**Batten, 2013**] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh and J. Reedijk, (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.*, 85, 1715–1724. doi:10.1351/pac-rec-12-11-20.

[**Baup, 2000**] Baup, S., Jaffre, C., Wolbert, D., Laplanche, A. (2000) Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: determination of surface diffusivities using simple batch experiments. *Adsorption* 6, 219–228

[**Begum, 2020**] Begum, J., Hussain, Z., & Noor, T. (2020). Adsorption and kinetic study of Cr(VI) on ZIF-8 based composites. *Materials Research Express*, 7(1), 015083. doi:10.1088/2053-1591/ab6b66.

[**Belaid, 2011**] Belaid, K. D., & Kacha, S. (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l’adsorption d’un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue Des Sciences de L’eau*, 24(2), 131. doi: 10.7202/1006107ar.

[**Bennett, 2010**] T. D. Bennett, A. L. Goodwin, M. T. Dove, D. A. Keen, M. G. Tucker, E. R. Barney, A. K. Soper, E. G. Bithell, J.-C. Tan et A. K. Cheetham. (2010). Structure and Properties of an Amorphous Metal-Organic Framework , *Phys. Rev. Lett.* 104, 115503–1–115503–4.

[**Bennett, 2015**] Bennett, T. D., Sotelo, J., Tan, J.-C., & Moggach, S. A. (2015). Mechanical properties of zeolitic metal–organic frameworks: mechanically flexible topologies and stabilization against structural collapse. *CrystEngComm*, 17(2), 286–289. doi: 10.1039/c4ce02145b.

[**Beyer, 2016**] Beyer, S., Prinz, C., Schürmann, R., Feldmann, I., Zimathies, A., Blocki, A. M., ... Emmerling, F. (2016) Ultra-Sonication of ZIF-67 Crystals Results in ZIF-67 Nano-Flakes. *ChemistrySelect*, 1(18), 5905–5908. doi:10.1002/slct.201601513

[**Bhattacharjee, 2014**] Bhattacharjee, S., Jang, M.-S., Kwon, H.-J., et al., (2014). Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications. *Catalysis Surveys from Asia*, 18(4), 101–127. doi:10.1007/s10563-014-9169-8.

[**Bian, 2015**] Bian, R., Wang, T., Zhang, L., Li, L., & Wang, C. (2015). A combination of tri-modal cancer imaging and in vivo drug delivery by metal–organic framework based composite nanoparticles. *Biomaterials Science*, 3(9), 1270–1278. doi:10.1039/c5bm00186b.

[**Bilge, 2009**] Bilge Şener, (2009). *Innovations in Chemical Biology*. Springer Dordrecht. P230-231. ISBN-10: 1402069545, ISBN-13: 978-1402069543. doi: 10.1007/978-1-4020-6955-0.

[Bouberka, 2005] Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, et al. (2005). Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays. *J. Hazard. Mater.*, 119(1-3), 117–124. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.11.026.

[Boyd, 1947] Boyd, G. E.; Adamson, A. W.; Myers, L. S. (1947). The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics¹. *J. American Chem. Society*, 69(11), 2836–2848. doi:10.1021/ja01203a066.

[Bouëssel, 2014] Bouëssel du Bourg, L., Ortiz, A. U., Boutin, A., & Coudert, F.-X. (2014). Thermal and mechanical stability of zeolitic imidazolate frameworks polymorphs. *APL Materials*, 2(12), 124110. doi:10.1063/1.4904818.

[Butt, 2023] Butt, H. J., Graf, K., & Kappl, M. (2023). *Physics and chemistry of interfaces*. John Wiley & Sons.

C

[Calero, 2015] Calero, S., & Gómez-Álvarez, P. (2015). Underlying Adsorption Mechanisms of Water in Hydrophobic and Hydrophilic Zeolite Imidazolate Frameworks: ZIF-71 and ZIF-90. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(41), 23774–23780. doi:10.1021/acs.jpcc.5b07360.

[Chandra, 2020] Chandra, R., & Nath, M. (2020). Facile Synthesis of Metal–Organic Framework (ZIF-11) and Ag NPs Encapsulated-ZIF-11 Composite as an Effective Heterogeneous Catalyst for Photodegradation of Methylene Blue. *Applied Organometallic Chemistry*. doi:10.1002/aoc.5951.

[Chen, 2014] Chen, B., Yang, Z., Zhu, Y., & Xia, Y. (2014) Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *J. Mater. Chem. A*, 2 (40), pp. 16811–16831. Doi: 10.1039/c4ta02984d.

[Cheng, 2010] Cheng, Z., Liu, X., Han, M., & Ma, W. (2010). Adsorption kinetic character of copper ions onto a modified chitosan transparent thin membrane from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.*, 182(1-3), 408–415. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.048.

[Cheng, 2020] Cheng, Ma, Li, Qu, & Wang. (2020). Preparation of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Their Application as Flame Retardant and Smoke Suppression Agent for Rigid Polyurethane Foams. *Polymers*, 12(2), 347. doi:10.3390/polym12020347.

[Cheng, 2024] Cheng, Yizhen, et al. (2024) "Magnetic chitosan-functionalized waste carton biochar composites for efficient adsorption of anionic and cationic dyes." *Chem. Eng. J.*: 148535.

[Chestnut, 2018] Chestnut oak shells activated carbon: Preparation, characterization and application for Cr (VI) removal from dilute aqueous solutions *J Clean Prod*, 185 (2018), pp. 554-561, 10.1016/j.jclepro.2018.03.026.

[Claude, 1999] Claude Cardot, (1999). *Les traitements de l'eau pour l'ingénieur : procédés physico-chimiques et biologiques*; Paris : Ellipses, 1, P91. ISBN: 2-7298-5981-0.

[CliffeM, 2012] Cliffe, Matthew J., et al. "Accelerated aging: a low energy, solvent-free alternative to solvothermal and mechanochemical synthesis of metal–organic materials." *Chemical Science* 3.8 (2012): 2495-2500.

[Costa, 2019] Costa, M., & Murphy, A. (2019). Overview of chromium (III) toxicology. *The Nutritional Biochemistry of Chromium (III)*, 341–359. doi:10.1016/b978-0-444-64121-2.00011-8

[Crini, 2011] Crini G. et Badot P. M., (2011). Sorption processes and pollution - conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters. PUFC; P U DE FRANCHE COMTE. P228-229. ISBN-10: 2848673044, ISBN-13: 2848673042-978 .

D

[Dahri, 2015] Dahri, M. K., Lim, L. B. L., & Mei, C. C. (2015). Cempedak durian as a potential biosorbent for the removal of Brilliant Green dye from aqueous solution: equilibrium, thermodynamics and kinetics studies. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(8). doi:10.1007/s10661-015-4768-z.

[Dakiky, 2002] M. Dakiky, M. Khamis, A. Manassra, M. Mer'eb, Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Adv. Environ. Res.*, 6 (2002), pp. 533-540.

[Darwish, 2019] A.A.A. Darwish, M. Rashad, Hatem A. AL-Aoh. (2019). Methyl orange adsorption comparison on nanoparticles: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. *Dye and pigm.*, 160: 563–571. Doi: 10.1016/j.dyepig.2018.08.045.

[Das, 2016] Das, A., Vemuri, R., Kutnyakov, I. et al. (2016). An Efficient Synthesis Strategy for Metal-Organic Frameworks: Dry-Gel Synthesis of MOF-74 Framework with High Yield and Improved Performance. *Sci Rep* 6, 28050. Doi: 10.1038/srep28050.

[Décret06, 2006] JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE ALGERIENNE N° 26, Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets effluents liquides industriels.

[Demazeau, 2007] Demazeau, G. (2007). Solvothermal reactions: an original route for the synthesis of novel materials. *Journal of Materials Science*, 43(7), 2104–2114. doi:10.1007/s10853-007-2024-9.

[Denga, 2022] Denga R., Avhafunani M., Mapula L., et al., (2022). Activated carbon derived from waste orange and lemon peels for the adsorption of methyl orange and methylene blue dyes from wastewater. *Heliyon*. 8(8). Doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09930.

[Ding, 2018] Ding, B., Wang, X., Xu, Y., Feng, S., Ding, Y., Pan, Y., Wang, H. (2018). Hydrothermal preparation of hierarchical ZIF-L nanostructures for enhanced CO₂ capture. *J. Colloid and Interface Sci.*, 519, 38–43. doi:10.1016/j.jcis.2018.02.047.

[Dong, 2015] Dong, Z., Xu, H., Bai, Z., Wang, H., Zhang, L., Luo, X., ... Xuan, J. (2015). Microfluidic synthesis of high-performance monodispersed chitosan microparticles for methyl orange adsorption. *RSC Advances*, 5(95), 78352–78360. doi:10.1039/c5ra17226h.

[Dotto, 2017] Dotto, G. L., Salau, N. P. G., Piccin, J. S., Cadaval, T. R. S., & de Pinto, L. A. A. (2017). Adsorption Kinetics in Liquid Phase: Modeling for Discontinuous and Continuous Systems. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*, 53–76. doi:10.1007/978-3-319-58136-1_3.

[Du, 2017] Du, X.-D., Wang, C.-C., Liu, J.-G., et al., (2017). Extensive and selective adsorption of ZIF-67 towards organic dyes: Performance and mechanism. *J. Colloid and Interface Sci.*, 506, 437–441. doi:10.1016/j.jcis.2017.07.073.

[Duan, 2020] Duan, C., Yu, Y., & Hu, H. (2020). Recent progress on synthesis of ZIF-67-based materials and their application to heterogeneous catalysis. *Green Energy & Environment*. doi:10.1016/j.gee.2020.12.023.

[Dwu, 2016] D. Wu, Z. Gao, H. Ren, J. Jiang, F. Tan et B .Xu. (2016). Effective Adsorption of Pb(II) Ions by Gel Beads of Sodium Alginate and Polyethylene Glycol. *J. Residuals Sci. & Technol.* 13(S1):S1-S7. doi: 10.12783/issn.1544-8053/13/2/s1.

E

[Eletta, 2020] Eletta A.A.O., Tijani I.O., Ighalo J.O., (2020). Adsorption of Pb(II) and Phenol from Wastewater Using Silver Nitrate Modified Activated Carbon from Groundnut (*Arachis hypogaea* L.) Shells. *West Indian J. Eng.* 43(1) 26–35. ISSN 0511-5728.

[El-Khaiary, 2011] El-Khaiary, M.I., Malash, G.F. (2011). Common data analysis errors in batch adsorption studies. *Hydrometallurgy* 105, 314–320.

[Elmas, 2020] Elmas, S., Pospisilova, A., Sekulska, A. A., et al., (2020). Photometric Sensing of Active Chlorine, Total Chlorine, and pH on a Microfluidic Chip for Online Swimming Pool Monitoring. *Sensors*, 20(11), 3099. doi:10.3390/s20113099.

[Elsayed, 2019] Elsayed, A., Osman, D., Attia, S., et al., (2019). A study on the removal characteristics of organic and inorganic pollutants from wastewater by low cost biosorbent. *Egyptian Journal of Chemistry*, 63(4), pp.1429 - 1442. doi: 10.21608/ejchem.2019.15710.1950.

[Eltaweila, 2020] Eltaweila A. S., Abd El-Monaem E. M., Khalifa R. E. et al. (2020). Efficient removal of toxic methylene blue (MB) dye from aqueous solution using a metal-organic framework (MOF) MIL-101(Fe). *Desalin. Water Treat.* 189: 395–407. doi: 10.5004/dwt.2020.25599.

[Esken, 2010] Esken, D., Turner, S., Lebedev, O. I., Van Tendeloo, G., & Fischer, R. A. (2010). Au@ZIFs: Stabilization and Encapsulation of Cavity-Size Matching Gold Clusters inside Functionalized Zeolite Imidazolate Frameworks, ZIFs. *Chemistry of Materials*, 22(23), 6393–6401. doi:10.1021/cm102529c.

F

[FangY, 2020] Fang, Y., Wen, J., Zhang, H., Wang, Q., & Hu, X. (2020). Enhancing Cr(VI) reduction and immobilization by magnetic core-shell structured NZVI@MOF derivative hybrids. *Environmental Pollution*, 260, 114021. doi:10.1016/j.envpol.2020.114021

[Feng, 2016] Feng, Y., Li, Y., Xu, M., Liu, S., & Yao, J. (2016). Fast adsorption of methyl blue on zeolitic imidazolate framework-8 and its adsorption mechanism. *Royal Society of Chem. Adv.*, 6(111), 109608–109612. doi:10.1039/c6ra23870j.

[Feng, 2019] Feng, S., Bu, M., Pang, J., Fan, W., Fan, L., Zhao, H., Sun, D. (2019). Hydrothermal stable ZIF-67 nanosheets via morphology regulation strategy to construct mixed-matrix membrane for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 117404. doi:10.1016/j.memsci.2019.117404.

[**Florence, 2015**] Florence A. T., Attwood D., (**2015**). *Physicochemical Principles of Pharmacy: In Manufacture, Formulation and Clinical Use*. Pharmaceutical Press; 6^{ed}, pp 214-216. ISBN: 978-0-85711-174-6.

[**Forman, 2017**] Forman, E. M., Pimentel, B. R., Ziegler, K. J., et al., (**2017**). Microscopic diffusion of pure and mixed methane and carbon dioxide in ZIF-11 by high field diffusion NMR. *Microporous and Mesoporous Materials*, 248, 158–163. doi:10.1016/j.micromeso.2017.04.041.

[**Forman, 2019**] Forman, E. M., Baniani, A., Fan, L., et al., (**2019**). Ethylene diffusion in crystals of zeolitic imidazole Framework-11 embedded in polymers to form mixed-matrix membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 274, 163–170. doi:10.1016/j.micromeso.2018.07.044.

G

[**GaoM, 2016**] Gao, M., Misquitta, A. J., H. N. Rimmer, L., & Dove, M. T. (**2016**). Molecular dynamics simulation study of various zeolitic imidazolate framework structures. *Dalton Transactions*, 45(10), 4289–4302. doi:10.1039/c5dt03508b

[**Gautam, 2016**] Gautam, S. B., Alam, S., & Kamsonlian, S. (**2016**). Adsorption of As (III) on Iron Coated Quartz Sand: Influence of Temperature on the Equilibrium Isotherm, Thermodynamics and Isosteric Heat of Adsorption Analysis. *Int. J. Chem. React. Eng.*, 14(1). doi:10.1515/ijcre-2015-0061.

[**GDWQ, 2008**] *Guidelines for Drinking-water Quality (2008)*. World Health Organization. 3(1). ISBN 978 92 4 154761 1.

[**Ghaedi, 2012**] Ghaedi M., Khajesharifi H., Yadkuri A.M., et al.,(**2012**) Cadmium hydroxide nanowire loaded on activated carbon as efficient adsorbent for removal of Bromocresol Green., Daneshfar A. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, 86. pp.62-68. Doi: 10.1016/j.saa.2011.09.064.

[**Ghaedi, 2015**] Ghaedi, M., Hajjati, S., Mahmudi, Z., et al., (**2015**). Modeling of competitive ultrasonic assisted removal of the dyes – Methylene blue and Safranin-O using Fe₃O₄ nanoparticles. *Chem. Eng. J.*, 268, 28–37. doi:10.1016/j.cej.2014.12.090.

[**Ghosal,2018**] Ghosal, P. S., & Gupta, A. K. (**2018**). Thermodynamics of Fluoride Adsorption on Aluminum/Olivine Composite (AOC): Influence of Temperature on Isotherm, Kinetics, and Adsorption Mechanism. *Water, Air, & Soil Pollution*, 229(11). doi:10.1007/s11270-018-4003-y.

[**Giles, 1960**] Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., & al. (**1960**). A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*. 3973-3993. doi:10.1039/jr9600003973.

[**Grégorio, 2006**] Grégorio C., Pierre-Marie B., (**2006**). *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Universitaires de Franche-Comté. P122-123. ISBN-10 : 284867197.

[**Guerra, 2014**] Guerra, D. J. L., Mello, I., Freitas, L. R., Resende, R., & Silva, R. A. R. (**2014**). Equilibrium, thermodynamic, and kinetic of Cr(VI) adsorption using a modified and unmodified bentonite clay. *International J. Mining Sci. Technol.*, 24(4), 525–535. doi:10.1016/j.ijmst.2014.05.017.

[Gupta, 2009] S. Gupta, B.V. Babu. Removal of toxic metal Cr⁶⁺ from aqueous solutions using sawdust as adsorbent: equilibrium, kinetics and regeneration studies. *Chem. Eng. J.*, 150 (2009), pp. 352-365.

[Gwardiak, 2018] Gwardiak, S., Szczeńśniak, B., Choma, J. and Jaroniec, M., (2018). Benzene adsorption on synthesized and commercial metal-organic frameworks. *Journal of Porous Materials*, 26(3), 775-783. Doi: 10.1007/s10934-018-0678-0.

H

[Hai, 2021] Hai N. T., Eder C. L., Ruey-Shin J., et al., (2021). Thermodynamic parameters of liquid-phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. *J. of Env. Chem. Eng.*, 9(6). ISSN 2213-3437, doi : 10.1016/j.jece.2021.106674.

[Haitham, 2014] Haitham, K., Razak, S., & Nawi, M. A. (2014). Kinetics and isotherm studies of methyl orange adsorption by a highly recyclable immobilized polyaniline on a glass plate. *Arabian J. Che.* doi:10.1016/j.arabjc.2014.10.010.

[Hamadeen, 2022] Hamadeen, H.M., Elkhatib, E.A. and Moharem, M.L. (2022) ‘Optimization and mechanisms of rapid adsorptive removal of chromium (VI) from wastewater using industrial waste derived nanoparticles’, *Scientific Reports*, 12(1). doi:10.1038/s41598-022-18494-0.

[Hamdaoui, 2010] Hamdaoui, O., Saoudi, F. and Chiha, M. (2010) ‘Utilization of an agricultural waste material, melon (cucumis meloL.) Peel Peel, as a sorbent for the removal of cadmium from aqueous phase’, *Desalin. Water Treat.*, 21(1-3), pp. 228-237. doi:10.5004/dwt.2010.1508.

[Haque, 2010] Haque, E., Lee, J. E., Jang, I. T. et al., (2010). Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 535-542. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.047.

[Haque, 2011] Haque, E., Jun, J. W., & Jung, S. H. (2011). Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 507-511. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.035.

[Haque, 2014] Haque, E., Lo, V., Minett, A. I., Harris, A. T., & Church, T. L. (2014). Dichotomous adsorption behaviour of dyes on an amino-functionalised metal-organic framework, amino-MIL-101(Al). *J. Mater. Chem. A*, 2(1), 193-203. doi:10.1039/c3ta13589f.

[Haque, 2020] Haque Manjurul, M., Amdadul Haque, M., Khaled Mosharaf, et al., (2020). Decolorization, degradation and detoxification of carcinogenic sulfonated azo dye methyl orange by newly developed biofilm consortia. *Saudi J. Biological Sci.* doi:10.1016/j.sjbs.2020.11.012.

[Hasan, 2015] Hasan, Z., & Jung, S. H. (2015). Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. *J. of Hazard. Mater.*, 283, 329-339. Doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.09.046.

[Haso, 2022] Haso, H.W. et al. (2022) ‘High Performance Copper Based Metal Organic Framework for removal of heavy metals from wastewater’, *Frontiers in Materials*, 9. doi:10.3389/fmats.2022.840806.

[Haussonne, 2015] Haussonne, J., Carry, C., Bowen, P. and Barton, J., (2005). *Traité des matériaux. Céramiques et verres principes et techniques d'élaboration : Principes et techniques d'élaboration*. Lausanne: Presses polytechniques et universitaires romandes, 16. p.115. ISBN: 978-2-88074-605-6.

[Hayashi, 2007] Hayashi, H., Côté, A. P., Furukawa, H., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2007). Zeolite A imidazolate frameworks. *Nature Materials*, 6(7), 501–506. doi:10.1038/nmat1927.

[He, 2013] He, M., Yao, J., Liu, Q., Zhong, Z., & Wang, H. (2013). Toluene-assisted synthesis of RHO-type zeolitic imidazolate frameworks: synthesis and formation mechanism of ZIF-11 and ZIF-12. *Dalton Transactions*, 42(47), 16608–16613. doi: 10.1039/c3dt52103f.

[Henri, 2011] Henri Fauduet. (2011), *Mécanique des fluides et des solides appliquées à la chimie*. 11, rue Lavoisier 75008 Pris. P-227. ISBN: 978-2-7430-1315-8.

[Hillman, 2017] Hillman, F., Zimmerman, J. M., Paek, S.-M., Hamid, M. R. A., Lim, W. T., & Jeong, H.-K. (2017). Rapid microwave-assisted synthesis of hybrid zeolitic–imidazolate frameworks with mixed metals and mixed linkers. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(13), 6090–6099. doi:10.1039/c6ta11170j.

[Hirscher, 2010] Hirscher, M. , B. Panella, and B. Schmitz, Metal-organic frameworks for hydrogen storage. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010. 129(3): p. 335-339.

[HMcKay, 1999] Ho, Y., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, 34(5), 451–465. doi:10.1016/s0032-9592(98)00112-5.

[HO, 2000] HO Y. S. et MCKAY G., (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34(3), 735–742. doi:10.1016/s0043-1354(99)00232-8.

[Hosseini, 2023] Hosseini, S. R., Omidkhah, M., Mehri Lighvan, Z., Norouzbahari, S., & Ghadimi, A. (2023). Synthesis, characterization, and gas adsorption performance of an efficient hierarchical ZIF-11@ZIF-8 core–shell metal–Organic Framework (MOF). *Separation and Purification Technology*, 307, 122679. doi:10.1016/j.seppur.2022.122679

[Hu, 2014] H. Hu, S. Liu, C. Chen, et al.(2014), Two novel zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) as sorbents for solid-phase extraction (SPE) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental water samples, *The Analyst*, 139(22) : 5818–5826. doi: 10.1039/C4AN01410C.

[Huang, 2021] Huang, C., Zhang, H., Zheng, K., Zhang, Z., Jiang, Q., & hydrophilic ZIF-L as a highly-selective adsorbent for rapid phosphate rem *The Total Environment*, 785, 147382. doi:10.1016/j.scitotenv.2021.147382.

[Hudson, 2006] Robert C Hudson, (2006). *Hazardous Materials in the Soil and Atmosphere: Treatment, Removal, and Analysis*. Nova Science Publishers Inc. p-126. ISBN-10: 1600212506. ISBN-13: 978-1600212505.

[Hunter, 2020] Hunter-Sellars, E., Saenz-Cavazos, P. A., Houghton, A. R., et al. (2020). Sol–Gel Synthesis of High-Density ZIF Monoliths via Ligand Assisted Methods: Exceptional Porosity, Hydrophobicity, and Applications in Vapor Adsorption. *Adv. Fun. Mat.*, 31(5), 2008357. doi:10.1002/adfm.202008357.

[HuX, 2011] Hu, X., Wang, J., Liu, Y., Li, X., et al. (2011). Adsorption of chromium (VI) by ethylenediamine-modified cross-linked magnetic chitosan resin: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *J. Hazard. Mater.*, 185(1), 306–314. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.034.

[**HuX, 2019**] Hu, X., Wen, J., Zhang, H., Wang, Q., Yan, C., & Xing, L. (2019). Can epicatechin gallate increase Cr(VI) adsorption and reduction on ZIF-8, *Chem. Engr. J.*, 123501. doi:10.1016/j.ccej.2019.123501.

I

[**Ighalo, 2022**] Ighalo, J. O., Rangabhashiyam, S., Adeyanju, C. A., Ogunniyi, S., Adeniyi, A. G., & Igwegbe, C. A. (2022). Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) for aqueous phase adsorption—a review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 105, 34-48.

[**Igwegbe, 2021**] C.A. Igwegbe, J.O. Ighalo, S. Ghosh, S. Ahmadi, V.I. Ugonabo, Pistachio (pistaciavera) waste as adsorbent for wastewater treatment: a review, *Biomass Convers. Biorefinery* (2021) 118.

[**Ilyichev, 1992**] V.I. Ilyichev and V.V. Anikiev, (1992). *Oceanic and Anthropogenic Controls of Life in the Pacific Ocean*. Springer Netherlands, 21; P206-209. ISBN: 978-94-010-5231-3, 978-94-011-2773-8.

[**IUM, 2023**] I. UM, O. SA, V. MS. Aqueous Pb(II) Removal Using ZIF-60: Adsorption Studies, Response Surface Methodology and Machine Learning Predictions. *Nanomaterials (Basel)*. 13(8):1402. doi: 10.3390/nano13081402. PMID: 37110986; PMCID: PMC10141474.

[**IUPAC, 1994**] International Union of Pure and Applied Chemistry Physical Chemistry Division Commission on Colloid and Surface Chemistry, Subcommittee on Characterization of Porous Solids: “Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 66(8), (1994), pp. 1739–1758.

[**Iwuozor, 2021**] Iwuozor, K. O., Ighalo, J. O., Emenike, E. C., Ogunfowora, L. A., & Igwegbe, C. A. (2021). Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, 4, 100179.

J

[**Jacobs, 2011**] Jacobs, B. W., Houk, R. J. T., Anstey, M. R., House, S. D., Robertson, I. M., Talin, A. A., & Allendorf, M. D. (2011). Ordered metal nanostructures self-assembly using metal–organic frameworks as templates. *Chem. Sci.*, 2(3), 411–416. doi:10.1039/c0sc00377h.

[**JangEH, 2020**] Jang, EH., Pack, S.P., Kim, I. et al. (2020). A systematic study of hexavalent chromium adsorption and removal from aqueous environments using chemically functionalized amorphous and mesoporous silica nanoparticles. *Sci Rep* 10, 5558. Doi :10.1038/s41598-020-61505-1

[**Jayakumar, 2018**] Jayakumar, V., Govindaradjane, S., & Rajasimman, M. (2018). Isotherm and kinetic modeling of sorption of Cadmium onto a novel red algal sorbent, *Hypnea musciformis*. *Modeling Earth Systems Environ.* doi:10.1007/s40808-018-0566-2.

[**Jiang, 2011**] Jiang, H.-L., Akita, T., Ishida, T., Haruta, M., & Xu, Q. (2011). Synergistic Catalysis of Au@Ag Core–Shell Nanoparticles Stabilized on Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, 133(5), 1304–1306. doi:10.1021/ja1099006.

[**Jiang, 2016**] Jiang, C., Fu, B., Cai, H., & Cai, T. (2016). Efficient adsorptive removal of Congo red from aqueous solution by synthesized zeolitic imidazolate framework-8. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 28(1-4), 199–208. doi:10.1080/09542299.2016.1224983.

[**JiangH, 2009**] Jiang, H.-L., Liu, B., Akita, T., Haruta, M., Sakurai, H., & Xu, Q. (2009). Au@ZIF-8: CO Oxidation over Gold Nanoparticles Deposited to Metal–Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, 131(32), 11302–11303. doi:10.1021/ja9047653.

[**John, 2001**] John Lynch, (2001). *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels - manuel pratique de caractérisation*. Editions TECHNIP. P13 et 300. ISBN-10: 2710807505. ISBN-13: 978-2710807506.

[**Joshua, 2022**] Joshua O. I., Selvasembian R., Comfort A. A., Samuel O., Adewale G. A., Chinenye A.I.(2022) Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs) for aqueous phase adsorption – A review, *J. Ind. Eng. Chem.*, 105, 34-48, Doi: 10.1016/j.jiec.2021.09.029.

[**Junior, 2015**] Junior K., Jean KAYEMBE S., Kifuani K.A., et al.,(2015). Removal of methylene blue, bromocresol green and methyl red dyes from aqueous solutions by adsorption using *Bryophyllum pinnatum* (Lam.) kurz stem powder and its activated carbon. *Congo Sci.* 3(2). ISSN:2410-4299.

K

[**Kajjumba, 2018**] Kajjumba, G. William, et al. "Modelling of adsorption kinetic processes—errors, theory and application." *Adv. sorption process app.* (2018): 1-19.

[**Katsenis, 2015**] Katsenis, A. D., Puškarić, A., Štrukil, V., Mottillo, C., Julien, P. A., Užarević, K., Friščić, T. (2015). In situ X-ray diffraction monitoring of a mechanochemical reaction reveals a unique topology metal-organic framework. *Nature Communications*, 6(1). doi:10.1038/ncomms7662.

[**Katz, 1994**] Katz, S. A. Salem, H. *The biological and environmental chemistry of chromium*. (VCH Publishers, New York, 1994).

[**Khan, 2018**] Khan, E. A., Shahjahan, & Khan, T. A. (2018). Synthesis of magnetic iron-manganese oxide coated graphene oxide and its application for adsorptive removal of basic dyes from aqueous solution: Isotherm, kinetics, and thermodynamic. *Env. Progress & Sustainable Energy*. doi:10.1002/ep.12974.

[**Kharisov, 2016**] Kharisov, B.I., Kharissova, O.V., & Ortiz-Mendez, U. (Eds.). (2016). *CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology (1st^{ed.})*. CRC Press. 561-570. doi: 10.1201/b19457.

[**Khelifi, 2016**] Khelifi O., Mehrez I., Ben Salah W., et al., (2016). Study of methylene blue (MB) adsorption from aqueous solutions on biosorbent prepared from algerian datte stones. *Larhyss Journal*. 28 pp.135-148. ISSN 1112-3680.

[**Khezami, 2005**] L. Khezami, R. Capart. Removal of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. *J. Hard Mater.*, B125 (2005), pp. 223-231.

[**Kim, 2019**] Kim, M. R., Kim, T., Rye, H. S., et al, (2019). Zeolitic imidazolate framework promoters in one-pot epoxy–amine reaction. *J. Mater. Sci.*, 55(5), 2068–2076. doi:10.1007/s10853-019-04111-5.

[**Klobes, 2006**] P. Klobes, K. Meyer, R.G. Munro, *Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*. National Institute of Standards and Technology, Spec. Publ. 960-17, Washington, DC, 2006.

[**Kocaoba, 2007**] Kocaoba, S., Orhan, Y., & Akyüz, T. (2007). Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite. *Desalination*, 214(1-3), 1–10. doi: 10.1016/j.desal.2006.09.023.

[**Koumanova, 2003**] B. Koumanova, P. Peeva, S. Allen, Variation of intraparticle diffusion parameter during adsorption of p-chlorophenol onto activated carbon made from apricot stones, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003) 582–587.

[**Kouser, 2022**] Kouser, S., Hezam, A., Khadri, M.J.N. et al. (2022). A review on zeolite imidazole frameworks: synthesis, properties, and applications. *J Porous Mater.* Doi: 10.1007/s10934-021-01184-z

[**Kukkar, 2021**] Kukkar, P., Kim, K.-H., Kukkar, D., & Singh, P. (2021). Recent advances in the synthesis techniques for zeolitic imidazolate frameworks and their sensing applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 446, 214109. doi:10.1016/j.ccr.2021.214109.

[**Kurajica, 2018**] Kurajica, S. et al. (2018) ‘Adsorption and degradation kinetics of methylene blue on as-prepared and calcined titanate nanotubes’, *Athens J. Sci.*, 5(1), pp. 7–22. doi:10.30958/ajs.5-1-1.

L

[**Lagergren, 1898**] Lagergren S., (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Sven. Ventenskapsakad. Handlingar* Band, V 2: 1-39.

[**LamariBCG, 2021**] Lamari R., Benotmane B. et Mezali S., (2021). Zeolite imidazolate framework-11 for efficient removal of Bromocresol Green in aqueous solution, isotherm kinetics, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*. 224. pp. 407-420. doi: 10.5004/dwt.2021.27183.

[**LamariMO, 2021**] Lamari R., Benotmane B. et Mostefa F., (2021). Removal of Methyl Orange from aqueous solution using Zeolitic Imidazolate Framework-11: Adsorption Isotherms, Kinetics and Error analysis. *Iranian J. Chem. Chem Eng.* doi: 10.30492/IJCCE.2021.131068.4236.

[**Lazaridis, 2005**] Lazaridis, N. K., & Charalambous, C. (2005). Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solutions by composite alginate–goethite beads. *Water Research*, 39(18), 4385–4396. doi:10.1016/j.watres.2005.09.013.

[**LeeH, 2009**] Lee, H. J., Cho, W., Jung, S., & Oh, M. (2009). Morphology-Selective Formation and Morphology-Dependent Gas-Adsorption Properties of Coordination Polymer Particles. *Advanced Materials*, 21(6), 674–677. doi:10.1002/adma.200802485.

[**Leng, 1995**] Leng, M., Leovey, E. and Zubkoff, P., (1995). *Agrochemical Environmental Fate State of the Art*. CRC Press; 1^{ed}. P102-105. ISBN-10: 9781566700344 ISBN-13: 1566700344-978 .

[**Lestari, 2012**] Lestari, G. (2012). Hydrothermal Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks-8 (ZIF-8) Crystals with Controllable Size and Morphology. *KAUST Research Repository*. Doi : 10.25781/KAUST-461G0.

[**Lewinsky, 2007**] Allison A. Lewinsky, (2007). *Hazardous Materials and Wastewater: Treatment, Removal And Analysis*. Nova Science Pub Inc; 1^{st ed}. P62. ISBN-10: 1600212573 ISBN-13: 978-1600212574.

[**Lewis, 2009**] Lewis, D. W., Ruiz-Salvador, A. R., Gómez, A., Rodriguez-Albelo, L. M., Coudert, F.-X., Slater, B., Mellot-Draznieks, C. (2009). Zeolitic imidazole frameworks: structural and energetics trends compared with their zeolite analogues. *CrystEngComm*, 11(11), 2272.

[Li, 2009] Li, Y.-S., Liang, F.-Y., Bux, H., Feldhoff, A., Yang, W.-S., & Caro, J. (2009). Molecular Sieve Membrane: Supported Metal-Organic Framework with High Hydrogen Selectivity. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(3), 548–551. doi:10.1002/anie.200905645.

[Li, 2014] Li, H., Ma, H., Wang, X., Gao, J., Chen, C., Shi, S., Xu, J. (2014). Efficient oxidation of ethylbenzene catalyzed by cobalt zeolitic imidazolate framework ZIF-67 and NHPI. *Journal of Energy Chemistry*, 23(6), 742–746. doi:10.1016/s2095-4956(14)60207-2.

[Li, 2020] Li, R., Li, W., Jin, C., He, Q., & Wang, Y. (2020). Fabrication of ZIF-8@TiO₂ micron composite via hydrothermal method with enhanced absorption and photocatalytic activities in tetracycline degradation. *Journal of Alloys and Compounds*, 825, 154008. doi:10.1016/j.jallcom.2020.154008.

[Lin, 2015] Lin, K.-Y. A., & Chang, H.-A. (2015). Ultra-high adsorption capacity of zeolitic imidazole framework-67 (ZIF-67) for removal of malachite green from water. *Chemosphere*, 139, 624–631. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.01.041.

[Lin, 2017] Lin, Y.-F., Huang, K.-W., Ko, B.-T., & Lin, K.-Y. A. (2017). Bifunctional ZIF-78 heterogeneous catalyst with dual Lewis acidic and basic sites for carbon dioxide fixation via cyclic carbonate synthesis. *Journal of CO₂ Utilization*, 22, 178–183. doi:10.1016/j.jcou.2017.10.005.

[Linlin , 2018] Linlin Z., Zhishan B., Yong Z., et al., (2018). Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl orange, *Chinese J. of Chem. Eng.*, 26 (3): 657-666. Doi: 10.1016/j.cjche.2017.08.015.

[Liu, 2014] Liu, P. S., & Chen, G. F. (2014). Characterization Methods. *Porous Materials*, 411–492. doi:10.1016/b978-0-12-407788-1.00009-5.

[Liu, 2019] Liu, D., Yuan, J., Li, J., & Zhang, G. (2019). Preparation of Chitosan Poly(methacrylate) Composites for Adsorption of Bromocresol Green. *American Chem. Society Omega*, 4(7), 12680–12686. doi:10.1021/acsomega.9b01576.

[LiX , 2015] Li, X., Gao, X., Ai, L., & Jiang, J. (2015). Mechanistic insight into the interaction and adsorption of Cr(VI) with zeolitic imidazolate framework-67 microcrystals from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 274, 238–246. doi:10.1016/j.cej.2015.03.127.

[LiY, 2008] Li, Y., & Yang, W. (2008). Microwave synthesis of zeolite membranes: A review. *J. Membrane Sci.*, 316(1-2), 3–17. doi:10.1016/j.memsci.2007.08.054

[LiY, 2020] Li, Y., Lu, Y.-L., Wu, K.-D., Zhang, D.-Z., Debliquy, M., & Zhang, C. (2020). Microwave-assisted hydrothermal synthesis of copper oxide-based gas-sensitive nanostructures. *Rare Metals*. doi:10.1007/s12598-020-01557-4.

[Lu, 2007] Lu, Y., Wei, B., Wang, Y., & Li, J. (2007). Studies on the Removal of Bromocresol Green from Water by Solvent Sublimation. *Sep. Sci. Technol.*, 42(8), 1901–1911. doi:10.1080/01496390601174398.

[Lucero, 2020] Lucero, J., Self, T., & Carreon, M. A. (2020). Synthesis of ZIF-11 Crystals by Microwave Heating. *New J. Chem.*. doi: 10.1039/c9nj04589a.

[Lv, 2019] Lv, S.-W., Liu, J.-M., Ma, H., et al., (2019). Simultaneous adsorption of methyl orange and methylene blue from aqueous solution using amino functionalized Zr-based MOFs. *Microporous and Mesoporous Materials*. doi:10.1016/j.micromeso.2019.03.017.

[Lyu, 2017] Lyu, J., Zhang, N., Liu, H., Zeng, Z., Zhang, J., Bai, P., & Guo, X. (2017). Adsorptive removal of boron by zeolitic imidazolate framework: kinetics, isotherms, thermodynamics, mechanism and recycling. *Separation and Purification Technology*, 187, 67–75. doi:10.1016/j.seppur.2017.05.059.

M

[Ma, 2012] Ma, J., Jia, Y., Jing, Y., Yao, Y., & Sun, J. (2012). Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption by cobalt-hectorite composite. *Dyes and Pigments*, 93(1-3), 1441–1446. doi:10.1016/j.dyepig.2011.08.010.

[Ma, 2013] Ma, W., Jiang, Q., Yu, P., Yang, L., & Mao, L. (2013). Zeolitic Imidazolate Framework-Based Electrochemical Biosensor for in Vivo Electrochemical Measurements. *Analytical Chemistry*, 85(15), 7550–7557. doi:10.1021/ac401576u.

[Mackay, 2000] Mackay D., Boethling R. S., (2000). *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals*

[Mahmoodi, 2013] N.M. Mahmoodi, J. Abdi, F. Najafi, (2013) Gemini polymeric nanoarchitecture as a novel adsorbent: Synthesis and dye removal from multicomponent system, *Journal of colloid and interface science*, 400, 88-96. Doi: 10.1016/j.jcis.2013.03.014.

[Mahmudi, 2020] Mahmudi M., Arsad S., Amalia M. C. et al. (2020). An Alternative Activated Carbon from Agricultural Waste on Chromium Removal. *Journal of Ecological Engineering*. 21(8), pp1–9. doi:10.12911/22998993/127431.

[Malash, 2010] Malash, G.F., El-Khaiary, M.I.: Piecewise linear regression: a statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models. *Chem. Eng. J.* 163, 256–263 (2010)

[MaZ, 2023] M. Zeren, G. Bin, G. Jiangfeng, et al. (2023) ‘Synthesis of zif-8@tio2 nanoribbon catalysts by ultrasonication for enhanced photocatalytic co2 reduction activity’, *Industrial & Engineering Chemistry Research* [Preprint]. doi:10.1021/acs.iecr.3c02726.

[Mehla, 2020] Mehla, S., Kandjani, A. E., Babarao, R., et al.. (2020). Porous Crystalline Frameworks for Thermocatalytic CO₂ Reduction: An Emerging Paradigm. *Energy & Environmental Science*. doi: 10.1039/d0ee01882a.

[Megharaj, 2003] Megharaj, M., Avudainayagam, S., & Naidu, R. (2003). Toxicity of Hexavalent Chromium and Its Reduction by Bacteria Isolated from Soil Contaminated with Tannery Waste. *Current Microbiology*, 47(1), 51–54. doi:10.1007/s00284-002-3889-0.

[Milburn, 2000] Milburn, K. Synthesis and Characterization of ZIF-8 and ZIF-8/Polymer Composites. Ph.D. Dissertation, University of Liverpool, Liverpool, UK, 2000.

[Miralda, 2011] Miralda, C. M., Macias, E. E., Zhu, M., Ratnasamy, P., & Carreon, M. A. (2011). Zeolitic Imidazole Framework-8 Catalysts in the Conversion of CO₂ to Chloropropene Carbonate. *ACS Catalysis*, 2(1), 180–183. doi:10.1021/cs200638h.

[Mittal, 2020] Mittal, J. (2020). Permissible Synthetic Food Dyes in India. *Resonance*, 25(4), 567–577. doi:10.1007/s12045-020-0970-6.

[**Moghimi, 2021**] Ali Moghimi, Milad Abniki, (**2021**). Dispersive Solid-Phase Extraction for Bromocresol Green Removal with β -Cyclodextrin Functionalized Magnetic Nanotubes. *Russ. J. Phys. Chem. B* 15 (Suppl 1), S130–S139. Doi: 10.1134/S1990793121090128.

[**Mohamed, 2022**] Mohamed, M., EL-Mahdy, A., Kotp, M. and Kuo, S., (**2022**). Advances in porous organic polymers: syntheses, structures, and diverse applications. *Materials Advances*, 3(2), pp.707-733. Doi: 10.1039/D1MA00771H

[**MOHANS, 1991**] Mohan, S., N. Sundaraganesan, and J. J. S. A. Mink. "FTIR and Raman studies on benzimidazole." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy* 47.8 (**1991**): 1111-1115.

[**Morin-Crini, 2017**] Morin-Crini, N., & Crini, G. (Eds.), *Eaux industrielles contaminées : Réglementation, paramètres chimiques et biologiques & procédés d'épuration innovants*. Presses universitaires de Franche-Comté. p. 241-273. ISBN : 9782848677583. doi :10.4000/books.pufc.11077.

[**Msaadi, 2019**] Msaadi, R., Yilmaz, G., Allushi, A., Hamadi, S., Ammar, S., Chehimi, M. M., & Yagci, Y. (**2019**). Highly Selective Copper Ion Imprinted Clay/Polymer Nanocomposites Prepared by Visible Light Initiated Radical Photopolymerization. *Polymers*, 11(2), 286. doi:10.3390/polym11020286

[**Murmu, 2018**] Murmu, B.M. ; Behera, S.S. ; Das, S. ; Mohapatra, R.K. ; Parhi, Pankaj, (**2018**). Extensive investigation on the study for the adsorption of Bromocresol Green (BCG) dye using activated Phragmites karka. *Indian J. Chem. Technol.* 25(5). pp.409-420. DOI: 10.56042/ijct.v25i5.15542.

N

[**Nagarathinam, 2019**] Nagarathinam, N., & Dhakshinamoorthy, A. (**2019**). Cu-Doped ZIF-8 metal organic framework as heterogeneous solid catalyst for aerobic oxidation of benzylic hydrocarbons. *New Journal of Chemistry*. doi:10.1039/c9nj03698a.

[**Najim, 2009**] Najim, T. S., & Yassin, S. A. (**2009**). Removal of Chromium from Aqueous Solution Using Modified Pomegranate Peel: Mechanistic and Thermodynamic Studies. *E-J. Chem.*, 6(s1), S153–S158. doi:10.1155/2009/804256.

[**Nalesso, 2021**] Nalesso, S., Varlet, G., Bussemaker, M. J., Sear, R. P., Hodnett, M., Monteagudo-Oliván, R., Lee, J. (**2021**). Sonocrystallisation of ZIF-8 in water with high excess of ligand: Effects of frequency, power and sonication time. *Ultrasonics Sonochemistry*, 76, 105616. doi:10.1016/j.ultsonch.2021.105616

[**Nasanjargal, 2021**] Nasanjargal, S. , Munkhpurev, B. , Kano, N. , Kim, H. and Ganchimeg, Y. (**2021**) The Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Amine-Functionalized Zeolite: Kinetics, Thermodynamics, and Equilibrium Study. *J. Environ. Protect.*, 12, 654-675. doi: 10.4236/jep.2021.129040.

[**Nasir, 2018**] Nasir, A. M., Md Nordin, N. A. H., Goh, P. S., & Ismail, A. F. (**2018**). Application of two-dimensional leaf-shaped zeolitic imidazolate framework (2D ZIF-L) as arsenite adsorbent: Kinetic, isotherm and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 250, 269–277. doi:10.1016/j.molliq.2017.12.005.

[**Nguyen, 2012**] Nguyen, L. T. L., LE, K. K. A., & PHAN, N. T. S. (**2012**). A Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 Catalyst for Friedel-Crafts Acylation. *Chinese Journal of Catalysis*, 33(4-6), 688–696. doi:10.1016/s1872-2067(11)60368-9.

[**Niknam, 2017**] Niknam S., M., Ghahramaninezhad, M., & Eydifarash, M. (2017). Zeolitic imidazolate framework-8 for efficient adsorption and removal of Cr(VI) ions from aqueous solution. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(10), 9624–9634. doi:10.1007/s11356-017-8577-5.

[**Nimibofa, 2017**] Paluri, P., Ahmad, K. A., & Durbha, K. S. (2020). Importance of estimation of optimum isotherm model parameters for adsorption of methylene blue onto biomass derived activated carbons. *Biomass Conversion and Biorefinery*. doi:10.1007/s13399-020-00867-y.

[**Noor, 2019**] Noor, T., Raffi, U., Iqbal, N., Yaqoob, L., & Zaman, N. (2019). Kinetic evaluation and comparative study of cationic and anionic dyes adsorption on Zeolitic Imidazolate frameworks based metal organic frameworks. *Mater. Res. Express*. pp. 1-26. doi:10.1088/2053-1591/ab5bdf.

[**Nosike, 2020**] Nosike, E. I., Jiang, Z., Miao, L., et al. (2020). A novel hybrid nanoadsorbent for effective Hg²⁺ adsorption based on zeolitic imidazolate framework-90 assembled onto poly acrylic acid capped Fe₃O₄ nanoparticles and cysteine. *Hazard. Mater.*, 122288. doi:10.1016/j.jhazmat.2020.122288.

[**Nouar, 2021**] Nouar, F., Mouchaham, G., & Serre, C. (2021). Metal-Organic Frameworks (MOFs)-Fabrication, propriétés et applications.

[**Nune, 2010**] Nune, S. K., Thallapally, P. K., Dohnalkova, A., et al., (2010). Synthesis and properties of nano zeolitic imidazolate frameworks. *Chemical Communications*, 46(27), 4878. doi: 10.1039/c002088e.

[**Nunes, 2019**] Nunes, D., Pimentel, A., Santos, L., Barquinha, P., Pereira, L., Fortunato, E., & Martins, R. (2019). Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures. *Metal Oxide Nanostructures*, 21–57. doi:10.1016/b978-0-12-811512-1.00002-3.

O

[**Ocampo-Pérez, 2012**] Ocampo-Pérez, R., Abdel Daiem, M.M., Rivera-Utrilla, J., MéndezDíaz, J., Sánchez-Polo, M.: (2012). Modeling adsorption rate of organic micropollutants present in landfill leachates onto granular activated carbon. *J. Colloid Interface Sci.* 385, 174–182.

[**OMS, 2017**] Organisation Mondiale de la Santé. Directives de qualité pour l'eau de boisson O.M.S (2017), 4^{ème} Edition, Genève. ISBN 978-92-4-254995-9.

[**Onu, 2022**] Onu C. E., Asadu C. O., Ohale P. E., (2022). Adsorptive removal of bromocresol green dye using activated corn cob. *J. Eng. and Applied Sci.*, 21(1). ISSN: 1119-8109.

[**Ortiz, 2014**] Ortiz, A. U., Freitas, A. P., Boutin, A., Fuchs, A. H., & Coudert, F.-X. (2014). What makes zeolitic imidazolate frameworks hydrophobic or hydrophilic? The impact of geometry and functionalization on water adsorption. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(21), 9940–9949. Doi: 10.1039/c3cp54292k.

[**Özdemir, 2015**] Özdemir, M., Durmuş, Ö., Şahin, Ö., & Saka, C., (2015). Removal of methylene blue, methyl violet, rhodamine B, alizarin red, and bromocresol green dyes from aqueous solutions on activated cotton stalks. *Desalin and Water treat.* 57(38), 18038–18048. doi: 10.1080/19443994.2015.1085916.

P

[Pachfule, 2012] Pachfule, P., Biswal, B. P., & Banerjee, R. (2012). Control of Porosity by Using Isostructural Zeolitic Imidazolate Frameworks (IRZIFs) as a Template for Porous Carbon Synthesis. *Chemistry - A European Journal*, 18(36), 11399–11408. doi:10.1002/chem.201200957.

[Pan, 2015] Pan, Z., Wang, Y., Huang, H., Ling, Z., Dai, Y., & Ke, S. (2015). Recent development on preparation of ceramic inks in ink-jet printing. *Ceramics International*, 41(10), 12515–12528. doi:10.1016/j.ceramint.2015.06.124.

[Park, 2006] Park, K. S., Ni, Z., Cote, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27), 10186–10191. doi:10.1073/pnas.0602439103.

[Peng, 2017] Peng Z., Runhu Z., Jianglin W., (2017). Adsorption of methyl orange from aqueous solution using chitosan/diatomite composite, *Water Sci. Technol.*, 75:(7), 1633–1642. doi : 10.2166/wst.2017.034.

[Pérez-Marín, 2007] Pérez-Marín, A. B., Zapata, V. M., Ortuño, J. F., Aguilar, M., Sáez, J., & Lloréns, M. (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials*, 139(1), 122–131. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.06.008.

[Phan, 2010] Phan, A., Doonan, C. J., Uribe-Romo, F. J., Knobler, C. B., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2010). Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Accounts of Chemical Research*, 43(1), 58–67. doi:10.1021/ar900116g.

[Pimentel, 2019] Pimentel, B. R., Jue, M. L., Zhou, E., et al., (2019). Sorption and Transport of Vapors in ZIF-11: Adsorption, Diffusion, and Linker Flexibility. *J. Phys. Chem. C*. doi:10.1021/acs.jpcc.9b02192.

[Polini, 2017] Polini, A., & Yang, F. (2017). Physicochemical characterization of nanofiber composites. *Nanofiber Composites for Biomedical Applications*, 97–115. doi:10.1016/b978-0-08-100173-8.00005-3.

Q

R

[Raghav, 2018] Raghav, S., & Kumar, D. (2018). Adsorption Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Studies of Fluoride Adsorbed by Tetrametallic Oxide Adsorbent. *J. Chem. & Eng. Data*, 63(5), 1682–1697. doi: 10.1021/acs.jced.8b00024.

[Raghvendra, 2021] Raghvendra S. Y., Ivo K., Jarmila V.. (2021). 2 - Spinel ferrite nanocomposites formation and characterization. *Micro and Nano Technol.*. 21-42. doi: 10.1016/C2018-0-05541-3.

[Rambabu, 2009] K Rambabu, F Banat, GS Nirmala, S Velu, P Monash, G. Arthanareeswaran. Activated carbon from date seeds for chromium removal in aqueous solution. *Desalin Water Treat*, 156 (2019), pp. 267-277, 10.5004/dwt.2018.23265

[Ray, 1996] M.S. Ray, Adsorption and adsorptive separations: a review and bibliographical update, *Adsorption* 2 (1996) 157–178.

[Reddy, 2009] Reddy, K.R. and Cameselle, C. (2009) Electrochemical remediation technologies for polluted soils, sediments, and groundwater. Hoboken, NJ: Wiley. ISBN: 978-0-470-52364-3. p 488.

[**Reif, 2018**] Reif, B., Paula, C., Fabisch, F., et al., (2018). Synthesis of ZIF-11 – Influence of the synthesis parameters on the phase purity. *Microporous and Mesoporous Materials*. doi: 10.1016/j.micromeso.2018.08.019.

[**Rita, 2012**] Rita Kant, (2012). Textile dyeing industry an environmental hazard. *Nat. Sci.* 4(1), 22–26. DOI: 10.4236/ns.2012.41004.

[**Robbie, 2005**] Robbie, K. (2005) OPTICAL MATERIALS. Sculptured Thin Films. *Encyclopedia of Modern Optics*, 1–9. doi:10.1016/b0-12-369395-0/00884-8.

[**Rouquerol, 1994**] Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), pp.1739-1758. doi:10.1351/pac199466081739.

[**Rowell, 2004**] Jesse L.C. Rowell; Omar M. Yaghi (2004). Metal–organic frameworks: a new class of porous materials., 73(1-2), 3–14. doi: 10.1016/j.micromeso.2004.03.034

[**Ruthusree, 2019**] Ruthusree, S.; Sundarajan, S.; Ramakrishna, S., (2019). Progress and Perspectives on Ceramic Membranes for Solvent Recovery. *Membranes*, 9, 128. doi:10.3390/membranes9100128.

[**Rytwo, 2003**] Rytwo, G., E. Ruiz-Hitzky, (2003). Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite Enthalpies of adsorption of dyes to montmorillonite. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 71(3), 751–759. doi: 10.1023/a:1023309806214.

S

[**Sabnis, 2008**] Sabnis, R. W, *Handbook of Acid-Base Indicators*, Taylor & Francis Group, LLC., (2008) . pp. 43–44 et 288. ISBN-13: 978-0849382185. ISBN-10: 0849382181.

[**Safak, 2016**] Safak Boroglu M. (2016). Structural characterization and gas permeation properties of polyetherimide (PEI) zeolitic imidazolate (ZIF-11) mixed matrix membranes, *J. Turkish Chem. Society Section A: Chem.*, 3(2):183-206. doi: 10.18596/jotcsa.62047.

[**Saha, 2011**] Saha, P., & Chowdhury, S. (2011). *Insight Into Adsorption Thermodynamics*. Thermodynamics. 16, 349-365. ISBN: 978-953-307-544-0. doi:10.5772/13474.

[**Saho, 2020**] Sahoo, Tapas Ranjan, and Benedicte Prelot. "Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology." *Nanomaterials for the detection and removal of wastewater pollutants*. Elsevier, 2020. 161-222.

[**Salmalian, 2019**] E. Salmalian. H. Rezaei. A. Shahbazi, (2019). Removal of bromocresol green from aqueous solutions using chitin nanofibers. *Environmental Resources Research*. 7(2). Print ISSN: 2783-4832 Online ISSN: 2783-4670.

[**Sanchez, 2018**] A. Sanchez-Hachair, A. Hofmann, Hexavalent chromium quantification in solution: Comparing direct UV–visible spectrometry with 1,5-diphenylcarbazide colorimetry, *Comptes Rendus Chimie*. 21 (2018) 890-896. doi : 10.1016/j.crci.2018.05.002.

[**Sánchez-L, 2015**] Sánchez-Láinez, J., Zornoza, B., Mayoral, Á. et al., (2015). Beyond the H₂/CO₂ upper bound: one-step crystallization and separation of nano-sized ZIF-11 by centrifugation and its application in mixed matrix membranes. *J. Mater. Chem. A*, 3(12), 6549–6556. doi:10.1039/c4ta06820c.

[**Sann, 2018**] Sann, E. E., Pan, Y., Gao, Z., Zhan, S., & Xia, F. (2018). Highly hydrophobic ZIF-8 particles and application for oil-water separation. *Separation and Purification Technology*, 206, 186–191. doi:10.1016/j.seppur.2018.04.027.

[**Stassen, 2015**] Stassen, Ivo; Styles, Mark; Van Assche, Tom; et al. (2015). Electrochemical Film Deposition of the Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Application in a Miniaturized Sorbent Trap. *Chem. Mater.*, 27(5), 1801–1807. doi:10.1021/cm504806p

[**Schierz, 2015**] Schierz, P., Fritzsche, S., Janke, W., et al., (2015). MD simulations of hydrogen diffusion in ZIF-11 with a force field fitted to experimental adsorption data. *Microporous and Mesoporous Materials*, 203, 132–138. doi:10.1016/j.micromeso.2014.10.031.

[**Sciencedirect, 2023**] Copyright © 2022 Elsevier B.V. or its licensors or contributors. ScienceDirect® is a registered trademark of Elsevier B.V. www.sciencedirect.com.

[**Selvan, 2021**] Selvan G. A., Rachel S., Gajendran T., (2021). Several assorted characterization methods of nanoparticles. *Nanomaterials*. P301-308. doi: 10.1016/B978-0-12-822401-4.00040-4.

[**Seoane, 2012**] Seoane, B., Zamaro, J. M., Tellez, C., et al., (2012). Sonocrystallization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-7, ZIF-8, ZIF-11 and ZIF-20). *CrystEngComm*, 14(9), 3103. doi:10.1039/c2ce06382d.

[**SGavhane, 2021**] S. Gavhane, J. Bhagwat, S. Jagdish B. Sapkale, et al., (2021).. Impact of Heavy Metals in Riverine and Estuarine Environment: A review. *Res. J. Chem. Environ.* . 25(5):226-233.

[**Shah, 2021**] Shah, S. S., Sharma, T., Dar, B. A., et al., (2021). Adsorptive removal of methyl orange dye from aqueous solution using populus leaves: Insights from kinetics, thermodynamics and computational studies. *Environ. Chem. and Ecotoxicology*, 3, 172–181. doi:10.1016/j.eneco.2021.05.002.

[**Shahid, 2021**] Shahid S. Shah, Taniya Sharma, Bashir A. Dar, Rajinder K. Bamezai, Adsorptive removal of methyl orange dye from aqueous solution using populus leaves: Insights from kinetics, thermodynamics and computational studies, *Environ. Chemi. and Ecotoxicol.*, **3**: 172-181 (2021).

[**Shair, 2021**] Shair A. S., Dena A., El-Sherbiny, I., (2021). Matrix-dispersed PEI-coated SPIONs for fast and efficient removal of anionic dyes from textile wastewater samples: Applications to triphenylmethanes. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 249, 119301. doi:10.1016/j.saa.2020.119301.

[**Shams, 2021**] Shams K., Sidqi A. A., Muhammad S. K., et al., (2021). Surfactant Adsorption Isotherms: A Review. *ACS Omega*, 6(48), 32342–32348. doi: 10.1021/acsomega.1c04661.

[**Shao, 2022**] Shao, Y., Tian, M., Zhen, Z., et al., (2022). Adsorption of Ag/Au nanoparticles by ordered macro-microporous ZIF-67, and their synergistic catalysis application. *Journal of Cleaner Production*, 346, p.131032. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.131032.

[**Shi-Wen, 2019**] Shi-Wen Lv, Jing-Min L., Hui Ma, et al., (2019). Simultaneous adsorption of methyl orange and methylene blue from aqueous solution using amino functionalized Zr-based MOFs, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **282**: 179-187. Doi: 0.1016/j.micromeso.2019.03.017.

[**Shokrollahi, 2011**] A. Shokrollahi, A. Alizadeh, Z. Malekhosseini, et al., (2011) Removal of Bromocresol Green from Aqueous Solution via Adsorption on *Ziziphus nummularia* as a New, Natural, and Low-Cost Adsorbent, *J. Chem. Eng. Data*, 56. pp.3738–3746. Doi: 10.1021/je200311y.

[**Simonin, 2016**] Simonin, J.-P. (2016). On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. *Chem. Eng. J.*, 300, 254–263. doi:10.1016/j.cej.2016.04.079.

[**Singh, 2016**] Singh, A. K. (2016). Nanoparticle Ecotoxicology. *Engineered Nanoparticles*, 343–450. doi:10.1016/b978-0-12-801406-6.00008-x

[**Sokolova, 2018**] Sokolova, A. I., Pavlova, E. R., Bagrov, D. V., et al., (2018). Dye adsorption onto electrospun films made of polylactic acid and gelatin. *mol. cryst. and liq. cryst.*, 669(1), pp.126–133. Doi: 10.1080/15421406.2018.1563945.

[**Sorokhaibam, 2014**] Sorokhaibam, L. G., & Ahmaruzzaman, M. (2014). Phenolic Wastewater Treatment. *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse*, 323–368. doi:10.1016/b978-0-08-099968-5.00008-8.

[**Song, 2016**] Song Z, Cheng N, Lushington A, Sun X. (2016) Recent Progress on MOF-Derived Nanomaterials as Advanced Electrocatalysts in Fuel Cells. *Catalysts*. 6(8):116. <https://doi.org/10.3390/catal6080116>

[**Spahn, 1975**] H. Spahn; E.U. Schlünder (1975). The scale-up of activated carbon columns for water purification, based on results from batch tests—I : Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch tests. , 30(5-6), 529–537. doi:10.1016/0009-2509(75)80023-6.

[**Sperling, 2005**] Sperling, M. (2005). CHROMIUM. *Encyclopedia of Analytical Science*, 113–126. doi:10.1016/b0-12-369397-7/00091-1.

[**Stock, 2011**] Stock, N., & Biswas, S. (2011). Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chem. Rev.*, 112(2), 933–969. doi:10.1021/cr200304e.

[**Sui, 2018**] Sui, X.-L., Zhang, L.-M., Zhao, L., Gu, D.-M., Huang, G.-S., & Wang, Z.-B. (2018). Nitrogen-doped graphene aerogel with an open structure assisted by in-situ hydrothermal restructuring of ZIF-8 as excellent Pt catalyst support for methanol electro-oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.09.223.

[**Sun, 2013**] Sun CY, Qin C, Wang XL, Su ZM. (2013) Metal-organic frameworks as potential drug delivery systems. *Expert Opin Drug Deliv*. 10(1):89-101. doi: 10.1517/17425247.2013.741583.

[**Sun, 2015**] Sun, Y., & Zhou, H. C. (2015). Recent progress in the synthesis of metal-organic frameworks. *Science and technology of advanced materials*, 16(5), 054202. doi :10.1088/1468-6996/16/5/054202.

[**Sun, 2019**] Sun, L., Shao, Q., Zhang, Y., Jiang, H., Ge, S., Lou, S., Guo, Z. (2019). N self-doped ZnO derived from microwave hydrothermal synthesized zeolitic imidazolate framework-8 toward enhanced photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Colloid and Interface Science*. doi:10.1016/j.jcis.2019.12.107.

[**Suvaci, 2020**] Suvaci, E., & Özel, E. (2020). Hydrothermal Synthesis. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. Eskisehir Technical University, Eskisehir, Turkey. doi:10.1016/b978-0-12-803581-8.12096-x.

[Syafiq, 2021] Syafiq A., Faisal S. K., Norzila O., et al., (2021). A Review on Adsorption of Heavy Metals from Wood-Industrial Wastewater by Oil Palm Waste. *J. Ecological Engin.*, 22(3), pp.249-265. ISSN 2299-8993, License CC-BY 4.0. doi: 10.12911/22998993/132854.

T

[Tan, 2010] Tan, J. C., Bennett, T. D., & Cheetham, A. K. (2010). Chemical structure, network topology, and porosity effects on the mechanical properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(22), 9938–9943. doi: 10.1073/pnas.1003205107.

[TanK, 2017] Tan, K. L., & Hameed, B. H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 74, 25–48. doi:10.1016/j.jtice.2017.01.024

[Tarun, 2018] Tarun G., Avinash K. A., Rashmi A. et al., (2018), *Environmental Contaminants: Measurement, Modelling and Control (Energy, Environment, and Sustainability)*. Springer 2018, pp.346-347. ASIN : B0784RK9L8. ISBN : 981135619X.

[Thanh, 2018] Thanh Tu, N. T., Thien, T. V., Du, P. D., Thanh Chau, V. T., Mau, T. X., & Khieu, D. Q. (2018). Adsorptive removal of Congo red from aqueous solution using zeolitic imidazolate framework–67. *J. Environ. Chem. Engin.*, 6(2), 2269–2280. doi:10.1016/j.jece.2018.03.031.

[Thanh, 2021] Thanh, T.S. et al. (2021) ‘Electrochemical determination of uric acid in urine by using zeolite imidazolate framework-11 modified electrode’, *J. Nanomater.*, pp. 1–13. doi:10.1155/2021/9914062.

[Thiripelu, 2024] P. Thiripelu, J. Manjunathan, M. Revathi, P. Ramasamy. Removal of hexavalent chromium from electroplating wastewater by ion-exchange in presence of Ni(II) and Zn(II) ions, *J. Water Proc. engineering.*, 2024, 58,104815, DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.104815.

[Thornton, 2012] Thornton, Aaron W.; Dubbeldam, David; Liu, Ming S.; Ladewig, Bradley P.; Hill, Anita J.; Hill, Matthew R. (2012). Feasibility of zeolitic imidazolate framework membranes for clean energy applications. *Energy & Environ. Sci.*, 5(6), 7637–. doi:10.1039/C2EE21743K

[Tiempos, 2022] Tiempos-Flores, N., Eugenio H., Rico-Barragana a. et al. (2022). Enhanced hydrophobicity of modified ZIF-71 metal-organic framework for biofuel purification. *Polyhedron*. 217, (2022), 115736.

[Timofeeva, 2022] Timofeeva, M. N., Lukoyanov, I. A., Panchenko, V. N., & Jhung, S. H. (2022). Particle size effect on the catalytic properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Russian Chemical Bulletin*, 71(4), 599-612.

[TimofeevaM, 2023] Timofeeva, M. N., Panchenko, V. N., & Jhung, S. H. (2023). Insights into the Structure–Property–Activity Relationship of Zeolitic Imidazolate Frameworks for Acid–Base Catalysis. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24(5), 4370; doi: 10.3390/ijms24054370

[Tran, 2011] Tran, U. P. N., Le, K. K. A., & Phan, N. T. S. (2011). Expanding Applications of Metal–Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction. *ACS Catalysis*, 1(2), 120–127. doi:10.1021/cs1000625.

[**Tran, 2020**] Tran, V. A., Kadam, A. N., & Lee, S.-W. (2020). Adsorption-assisted photocatalytic degradation of methyl orange dye by zeolite-imidazole-framework-derived nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 835, 155414. doi:10.1016/j.jallcom.2020.155414.

[**Tripathy, 2017**] Tripathy, S. P., Subudhi, S., Acharya, R., Acharya, R., Das, M., & Parida, K. (2019). Adsorptive removal of Cr(VI) onto UiO-66-NH₂ and its determination by radioanalytical techniques. *Radioanal. Nucl. Chem.*, 322(2), 983–992. doi:10.1007/s10967-019-06761-w.

[**TuN, 2019**] Tu, N. T. T., Sy, P. C., Thien, T. V., Toan, T. T. T., Phong, N. H., Long, H. T., & Khieu, D. Q. (2019). Microwave-assisted synthesis and simultaneous electrochemical determination of dopamine and paracetamol using ZIF-67-modified electrode. *Journal of Materials Science*. doi:10.1007/s10853-019-03709-z.

U

[**Uhl, 2019**] Uhl, M., Fischer, J. K. H., Sippel, P., Bunzen, H., Lunkenheimer, P., Volkmer, D., & Loidl, A. (2019). Glycerol confined in zeolitic imidazolate frameworks: The temperature-dependent cooperativity length scale of glassy freezing. *J. Chem. Phys.*, 150(2), 024504. doi:10.1063/1.5080334.

[**Usinenouvelle, 2023**] <https://www.usinenouvelle.com> > Matériaux Les étonnantes propriétés des matériaux nanoporeux 06/10/2023.

V

[**Vaitsis, 2018**] Vaitsis, C., Sourkouni, G., & Argiris, C. (2018). Metal Organic Frameworks (MOFs) and ultrasound: A review. *Ultrason. Sonochem.*, doi: 10.1016/j.ultsonch.2018.11.004

[**Vareda, 2023**] Vareda, J. P. (2023). On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models. *J. Mol. Liq.*, 121416.

[**Vardhan, 2019**] Vardhan, K. H., Kumar, P. S., & Panda, R. C. (2019). A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. *J. Mole. Liq.*, 290, 111197. doi:10.1016/j.molliq.2019.111197

[**Vassilis, 2006**] Vassilis J. Inglezakis and Stavros G. Pouloupoulos, (2006). Adsorption, Ion Exchange and Catalysis Design of Operations and Environmental Applications. Elsevier B.V. p-245. ISBN: 978-0-444-52783-7. doi: 10.1016/B978-0-444-52783-7.X5000-9.

[**Vasudevan, 2012**] Vasudevan, S., & Lakshmi, J. (2012). The adsorption of phosphate by graphene from aqueous solution. *RSC Advances*, 2(12), 5234. doi:10.1039/c2ra20270k.

[**Viegas, 2014**] Viegas, R. M. C., Campinas, M., Costa, H., & Rosa, M. J. (2014). How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes. *Adsorption*, 20(5-6), 737–746. doi: 10.1007/s10450-014-9617-9.

W

[Wan, 2022] Wan, H. et al. (2022) ‘Removal of polystyrene microplastics from aqueous solution using the metal–organic framework material of zif-67’, *Toxics*, 10(2), p. 70. doi:10.3390/toxics10020070.

[Wang, 2017] Wang, H.; Wang, Y.; Jia, Aizhong; W., Cunyue; Wu, Luming; Yang, Yongfang; Wang, Yanji (2017). A novel bifunctional Pd-ZIF-8/rGO catalyst with spatially separated active sites for the tandem Knoevenagel condensation-reduction reaction. *Catal. Sci. Technol.*, doi:10.1039/C7CY01725A.

[Wang, 2019] Wang, H., Grabstanowicz, L., Barkholtz, H., Rebollar, D., Kaiser, Z. B., Zhao, D., Liu, D.-J. (2019). Impacts of Imidazolate Ligand to Performance of Zeolitic-Imidazolate Frameworks-Derived Oxygen Reduction Catalysts. *ACS Energy Letters*. Doi:10.1021/acsenerylett.9b01740.

[Wauquier, 1998] WAUQUIER Jean-Pierre, (1998). *Raffinage du pétrole (Le). Tome 2. Procédés de séparation.* Editions Technip. P546-549. ISBN : 9782710807292.

[WetM, 1963] Weber Jr., W.J., Morris, J.C., (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division. ASCE*; 89, 31–59. doi: 10.1061/JSEDAI.0000430.

[Wiley, 2018] Hermenegildo G., Sergio N.,(2018). *Metal-Organic Frameworks: Applications in Separations and Catalysis*, First Edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Published 2018 by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. ISBN: 978-3-527-34313-3.

[William, 2019] William Kajjumba, G., Emik, S., Öngen, A., et al. (2019). Modelling of Adsorption Kinetic Processes—Errors, Theory and Application. *Advanced Sorption Process Applications*. doi:10.5772/intechopen.80495.

X

[Xiao, 2019] Xiao, T., & Liu, D. (2019). Progress in the synthesis, properties and applications of ZIF-7 and its derivatives. *Materials Today Energy*, 14, 100357. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.100357>

[Xie, 2013] Xie, J., Yan, N., Liu, F., et al., (2013). CO₂ adsorption performance of ZIF-7 and its endurance in flue gas components. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 8(2), 162–168. doi: 10.1007/s11783-013-0507-2.

[XueB, 2016] Xue, B., Zhang, J., Tang, X., Yang, C., Chen, Q., Man, X., & Dang, W. (2016). Micro-pore Structure and Gas Accumulation Characteristics of Shale in the Longmaxi Formation, Northwest Guizhou. *Petroleum Research*, 1(2), 191–204. doi:10.1016/s2096-2495(17)30042-x.

Y

[Yadav, 2019] Yadav, M., Gupta, R., & Sharma, R. K. (2019). Green and Sustainable Pathways for Wastewater Purification. *Advances in Water Purification Techniques*, 355–383. doi:10.1016/b978-0-12-814790-0.00014-4.

[Yadava, 2003] Ram Narayan Yadava Vijay P. Singh, (2003). *Wastewater Treatment and Waste Management ; Proceedings of the International Conference on Water and Environment.* Allied Publishers PVT. Limited. P257-258.

[Yaghi, 1995] O. M. Yaghi, G. Li and H. Li, *Nature*, 1995, 378, 703–706.

[**Yaghi, 2019**] Yaghi, O., Kalmutzki, M. and Diercks, C., (2019). Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks. Wiley-Vch, p.467. ISBN: 978-3-527-34502-1.

[**Yang, 2018**] Yang, Q., Ren, S., Zhao, Q., et al., (2018). Selective separation of methyl orange from water using magnetic ZIF-67 composites, *Chem. Eng. J.*, 333:49–57. doi: 10.1016/J.CEJ.2017.09.099.

[**Yang, 2019**] Yang, G., & Park, S.-J. (2019). Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application

[**Yang, 2020**] Yang, C., Wang, S., Yang, J., Xu, D., Li, Y., Li, J., & Zhang, Y. (2020). Hydrothermal liquefaction and gasification of biomass and model compounds: A review. *Green Chemistry*. doi:10.1039/d0gc02802a.

[**YangL, 2014**] Yang, L., Yu, L., Sun, M., & Gao, C. (2014). Zeolitic imidazole framework-67 as an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of ethyl methyl carbonate. *Catalysis Communications*, 54, 86–90. doi: 10.1016/j.catcom.2014.05.021.

[**YangX, 2020**] Yang, X., Zhou, Y., Sun, Z., Yang, C., & Tang, D. (2020). Effective strategy to fabricate ZIF-8@ZIF-8/polyacrylonitrile nanofibers with high loading efficiency and improved removing of Cr(VI). *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 603, 125292. doi:10.1016/j.colsurfa.2020.125292.

[**Yanhong, 2019**] Yanhong W., Minhua S., Jiawei C., et al., (2019). Superior adsorption of methyl orange by h-MoS₂ microspheres: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies, *Dye and Pigment.*, 170: 107591. Doi: 10.1016/j.dyepig.2019.107591.

[**Yao, 2021**] Yao, P., Cao, J., Gong, X., Han, C., Ruan, M., Song, P., & Xu, W. (2021). ZIF-Derived Co–N–S Tridoped Carbon Frameworks for Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(18), 9839–9846. doi:10.1021/acs.jpcc.1c02833

[**Yin, 2020**] Yin, H., Cay-Durgun, P., Lai, T., Zhu, G., Engebretson, K., Setiadji, R., ... Lind, M. L. (2020). Effect of ZIF-71 ligand-exchange surface modification on biofuel recovery through pervaporation. *Polymer*, 195, 122379. doi:10.1016/j.polymer.2020.122379.

[**Yogesh, 2017**] K. Yogesh Kumar, S. Archana, T.N. Vinuth Raj, et al., (2017). Superb adsorption capacity of hydrothermally synthesized copper oxide and nickel oxide nanoflakes towards anionic and cationic dyes. *J. of Sci.: Adv. Mate. And Devices*. 2: 183-191. Doi: 10.1016/j.jsamd.2017.05.006

[**Yumru, 2018**] Yumru, A. B., Safak Boroglu, M., & Boz, I. (2018). ZIF-11/Matrimid® mixed matrix membranes for efficient CO₂, CH₄, and H₂ separations. *Greenhouse Gases: Sci, Technol.*, 8(3), pp.529–541. doi:10.1002/ghg.1760.

[**YZhang, 2023**] Y. Zhang, P. Tan, L. Yang, et al., (2023). Separation and Purification Technology. Mannitol-assisted Fe-O clusters@ZIF-L for Cr(VI) photocatalytic reduction under neutral conditions inspired by Fe-based MOFs photocatalysts. DOI:10.1016/j.seppur.2023.124174.

Z

[**Zakzeski, 2011**] Zakzeski, J., Dębczak, A., Bruijninx, P. C. A., et al., (2011). Catalytic oxidation of aromatic oxygenates by the heterogeneous catalyst Co-ZIF-9. *Applied Catalysis A: General*, 394(1-2), 79–85. doi:10.1016/j.apcata.2010.12.026.

[Zeldowitsch, 1934] Zeldowitsch J (1934) Über den Mechanismus der katalytischen Oxydation von CO an MnO₂. *Acta Phys Chim URSS*. 1:364–449.

[Zhang, 2014] Zhang, K., Nalaparaju, A., Chen, Y., & Jiang, J. (2014). Biofuel purification in zeolitic imidazolate frameworks: the significant role of functional groups. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(20), 9643–9655. doi:10.1039/c4cp00739e.

[Zhang, 2016] Zhang, Y., Xie, Z., Wang, Z., Feng, X., Wang, Y., & Wu, A. (2016). Unveiling the adsorption mechanism of zeolitic imidazolate framework-8 with high efficiency for removal of copper ions from aqueous solutions. *Dalton Transactions*, 45(32), 12653–12660. doi:10.1039/c6dt01827k.

[Zhang, 2022] Zhang, X. et al. (2022a) ‘Removal of Cr(VI) from solution using UiO-66-NH₂ prepared in a green way’, *Korean J. Chem. Eng.*, 39(7), pp. 1839–1849. doi:10.1007/s11814-021-1015-x.

[Zhao, 2017] Zhao P., Zhang R., Wang J. (2017) Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution Using Chitosan/ Diatomite Composite, *Water Sci. Technol.*,75(7): 1633–1642.

[Zhao, 2020] P., Jian, M., Xu, R., Zhang, Q., Xiang, C., Liu, R., ... Liu, H. (2020). Removal of arsenic(III) from water by 2D zeolitic imidazolate framework-67 nanosheets. *Environmental Science: Nano*. Doi:10.1039/d0en00851f.

[Zheng, 2017] Zheng, B., Zhu, Y., Fu, F., Wang, L. L., Wang, J., & Du, H. (2017). Theoretical prediction of the mechanical properties of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs). *RSC Advances*, 7(66), 41499–41503. doi:10.1039/c7ra07242b.

[Zhitkovich, 2011] Zhitkovich, A. (2011). Chromium in Drinking Water: Sources, Metabolism, and Cancer Risks. *Chemical Research in Toxicology*, 24(10), 1617–1629. doi:10.1021/tx200251t.

[Zhu, 2017] Zhu, L., Liu, X.-Q., Jiang, H.-L., & Sun, L.-B. (2017). Metal–Organic Frameworks for Heterogeneous Basic Catalysis. *Chemical Reviews*, 117(12), 8129–8176. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00091.

[Zhu, 2021] Zhu, R., Tian, L., Liu, M., ... Liao, L. (2021). Study on the adsorption properties of methyl orange by natural one-dimensional nano-mineral materials with different structures. *Scientific Reports*, 11(1). doi:10.1038/s41598-021-90235-1.

[ZLiu, 2023] Z. Liu, A. Bahadoran, A. Alizadeh, N. Emami, et al. (2023) Sonocrystallization of a novel ZIF/zeolite composite adsorbent with high chemical stability for removal of the pharmaceutical pollutant azithromycin from contaminated water, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 97, 106463, ISSN 1350-4177, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106463>.

[ZMo, 2022] Z. Mo, D. Tai, H. Zhang, A. Shahab, (2022). A comprehensive review on the adsorption of heavy metals by zeolite imidazole framework (ZIF-8) based nanocomposite in water, *Chem. Eng. J.*, Volume 443, 136320, ISSN 1385-8947, doi: 10.1016/j.cej.2022.136320.

[Zou, 2021] Zou, Y., Liu, X., & Zhang, H. (2021). A dual enzyme-containing microreactor for consecutive digestion based on hydrophilic ZIF-90 with size-selective sheltering. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 197, 111422. Doi: 10.1016/j.colsurfb.2020.111422.

[Zukal, 2010] Zukal, A., Mayerová, J., Kubů, M. (2010). Adsorption of Carbon Dioxide on High-Silica Zeolites with Different Framework Topology. *Topics in Catalysis* 53, 1361–1366. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9594-5>.

[Zurayk, 2015] Abu-Zurayk, R. A., Al Bakain, R. Z., Hamadneh, I., et al. (2015). Adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cr(VI) from aqueous solution by surfactant-modified diatomaceous earth. *Int. J. Mineral Process.*, 140, 79–87. doi:10.1016/j.minpro.2015.05.004.

Annexes

A. COURBES D'ETALONNAGE

A.1 Courbe d'étalonnage vert de bromocrésol

Un balayage de la longueur d'onde compris entre 192 et 1100 nm nous permet de déterminer la longueur d'onde d'absorbance maximale « λ_{\max} » pour le vert de bromocrésol (**Fig. A.1.a**), elle vaut 412 nm. La courbe d'étalonnage est réalisée à cette longueur d'onde, elle obéit à la loi de Beer-Lambert pour des concentrations comprises entre 0 et 200 mg.L⁻¹. Les concentrations résiduelles de colorant sont déterminées à partir de la courbe d'étalonnages qui a pour équation suivante :

$$\text{Abs (vert de bromocrésol)} = 0.0106 C_{\text{VBC}}$$

Où :

Le coefficient de détermination R^2 vaut 0.993. La courbe d'étalonnage de l'absorbance pour le MO est indiquée dans la **figure A.1.b**

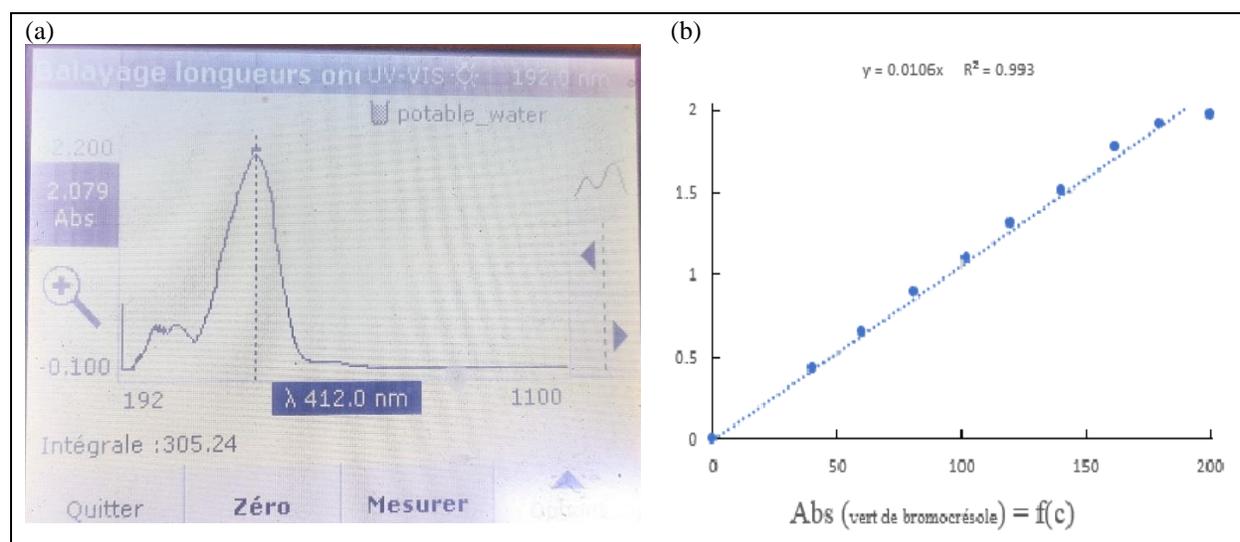


Fig. A.1: Spectre d'absorption (a) et courbe d'étalonnage de l'absorbance (b) pour le VBC.

A.2 Courbe d'étalonnage d'orange de méthyle

Un balayage de la longueur d'onde compris entre 300 et 850 Å nous permet de déterminer la longueur d'onde d'absorbance maximale « λ_{\max} » pour l'orange de méthyle ; elle vaut 465 nm. Les courbes d'étalonnage sont réalisées à ces longueurs d'ondes. Elles obéissent à la loi de Beer-Lambert pour des concentrations comprises entre 0 et 25 mg.L⁻¹. Les concentrations résiduelles des colorants sont déterminées à partir des courbes d'étalonnages qui sont linéaires (**Fig. A.2**) :

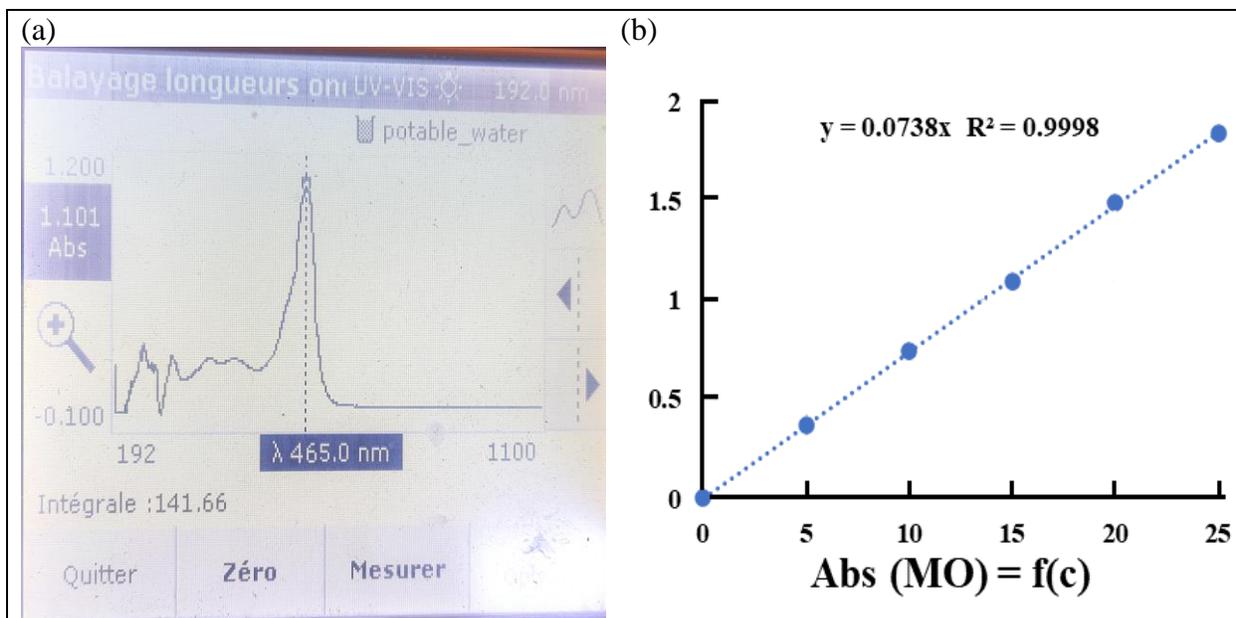


Fig. A.2: Spectre d'absorption (a) et courbe d'étalonnage de l'absorbance (b) de la solution d'orange de méthyle.

B. Guide pas à pas pour la mise en œuvre de la régression linéaire par morceaux en utilisant Microsoft Excel

La méthode statistique de ‘régression linéaire par morceaux’ a été utilisée dans une feuille de calcul Microsoft Excel développée pour l’étude de la diffusion intraparticulaire du p-chlorophenol sur les particules de charbon actif de différentes tailles [Malash et El-Khaiary, 2010]. C’est une procédure à plusieurs étapes, présentée sur plusieurs feuilles de calcul Excel.

La feuille 1 présente les instructions à suivre pour renseigner les différentes cellules.

La feuille 2 comprend l’insertion des données relatives à la cinétique d’adsorption (capacité d’adsorption en fonction du temps) (dans ce cas 10 expériences ont été réalisées).

La feuille 3 présente le calcul et le tracé du modèle de Boyd. La valeur de q_e (capacité d’adsorption à l’équilibre) doit être indiquée. Le calcul de B_t est effectué dans la feuille de calcul en tapant la fonction (F1) dans la cellule B12 et ensuite la collant dans la plage B13:B21.

$$=(\text{IF}((\text{C2}/\text{\$F\$2})<0.85,(1.77245-\text{SQRT}(3.14-9.87*(\text{C2}/\text{\$F\$2})/3))^2,\text{IF}((\text{C2}/\text{\$F\$2})>0.85,(-0.4977-\text{LN}(1-\text{C2}/\text{\$F\$2)))))) \quad (\text{F1})$$

Les valeurs de B_t étant calculées à partir de $\ln(1-F(t))$, elles deviennent manifestement sensibles aux changements (et à l’erreur expérimentale) de q lorsque l’on s’approche de q_e . Le même effet est encore plus accentué pour des valeurs plus élevées de $F(t)$. Il n’est donc pas recommandé d’étendre le diagramme de Boyd aux périodes proches de l’équilibre. En outre, les points de données qui ont des valeurs B_t élevées (sur l’axe Y) deviennent également des "points influents" parce que leurs valeurs sont beaucoup plus grandes que les points dans la phase initiale de l’adsorption. Par conséquent, il est recommandé d’inclure suffisamment de points dans la gamme du premier et deuxième segments (au moins 4-5 points) en évitant une dispersion accrue et/ou des valeurs aberrantes évidentes sur le graphique B_t vs. t .

Application de la régression linéaire par morceaux aux données relatives au modèle de Boyd, B_t vs. t et au modèle de Weber, q_e vs $t^{0.5}$.

L'équation courante de *la régression linéaire par morceaux* est la suivante

$$Y = a_1 + b_1 * X \leq J_1$$

$$Y = a_2 + b_2 * J_2 \geq X \geq J_1 \quad (4)$$

$$Y = a_n + b_n * X \geq J_n$$

Où a_1 à a_n et b_1 à b_n sont respectivement les ordonnées et les pentes des segments linéaires.

Sur les cellules spécifiées a_1, b_1, a_2, b_2, j_1 les formules correspondantes sont insérées :

$$a_1 = \text{coeff1} + (\text{coeff3} * \text{coeff4}) \quad b_1 = \text{coeff2} - \text{coeff3}$$

$$a_2 = \text{coeff1} - (\text{coeff3} * \text{coeff4}) \quad b_2 = \text{coeff2} + \text{coeff3}$$

$$j_1 = \text{coeff4}$$

Estimations initiales des paramètres de régression

La régression non linéaire estime les paramètres du modèle (a_1 à a_n) par la méthode des moindres carrés. Pour ce faire, la somme des carrés des écarts (SSE) est minimisée à l'aide des techniques d'optimisation numérique. La fonction objectif pour la minimisation est :

$$SSE = \sum_{i=1}^N (Y_{\text{exp}} - Y_{\text{est}})^2 \quad (1)$$

où Y_{exp} et Y_{est} sont les valeurs expérimentales et estimées de Y , respectivement ($Y \equiv Bt$)

La procédure d'optimisation recherche l'ensemble des valeurs des paramètres qui produisent la plus petite valeur de SSE. Pour ce faire, des estimations initiales des paramètres sont nécessaires. Par défaut, on peut attribuer des estimations initiales de 0 ou de 1 à tous les paramètres de régression (cellules correspondant aux coefficients 1 à 4, 1 à 6 ou 1 à 8 pour les diagrammes à 2, 3 ou 4 segments respectivement).

Calcul des paramètres de régression (coefficients et point de rupture)

Les valeurs des paramètres du modèle sont calculées en exécutant le programme 'Solveur' d'Excel. Le Solveur permet de trouver une valeur minimale pour la formule (1), insérée dans la cellule objectif en modifiant les valeurs des paramètres jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

Les résultats de cette optimisation s'affichent dans les cellules correspondantes, à savoir SSE (valeur minimale atteinte), coefficients de régression pour chaque segment de droite du diagramme et le ou les points de rupture entre ces segments (j1, j2...).

Les graphes correspondant aux régressions (diagrammes segmentés) sont tracés illustrant le nuage de points expérimentaux et les segments de droite ajustés à ces points.

Comparaison des modèles entre eux

La procédure d'optimisation renvoie les résultats relatifs à chaque diagramme, à 2, 3 ou 4 segments. Il s'agit de comparer ces diagrammes pour choisir le meilleur d'entre eux. Dans ce cas le critère d'information d'Akaike, (en anglais Akaike information criterion ou AIC) proposé par Hirotugu Akaike en 1973 a été utilisé. Le critère AIC mesure la qualité d'un modèle statistique et peut être calculé par l'expression

$$AIC = N \ln\left(\frac{SSE}{N}\right) + 2N_p + \frac{2N_p(N_p + 1)}{N - N_p - 1} \quad (2)$$

où N est le nombre de données expérimentales (N= 10 dans ce cas), Np représente le nombre de paramètres du modèle (Np = 4 pour le diagramme à 2 segments, Np = 6 pour le diagramme à 3 segments et Np = 8 pour le diagramme à 4 segments).

Si l'on considère un ensemble de modèles candidats, le modèle choisi est celui qui aura la plus faible valeur d'AIC. Ce critère repose donc sur un compromis entre la qualité de l'ajustement et la complexité du modèle, en pénalisant les modèles ayant un grand nombre de paramètres, ce qui limite les effets de sur-ajustement (augmenter le nombre de paramètre améliore nécessairement la qualité de l'ajustement).