

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE**  
**SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE AKLI MOHAND OULHADJE-BOUIRA**



Faculté des Science et des Sciences Appliquées  
Département chimie

**Mémoire de fin d'étude**

Présenté par :  
**AMARA Lamia**  
**AISSAT Khouloud**

En vue de l'obtention du diplôme de **Master** en :

Filière : **Chimie**  
Option : **Chimie des matériaux**

**Thème :**

**Elaboration, caractérisation et valorisation de matériaux poreux innovants dans  
l'élimination des éléments toxiques**

**Devant le jury composé de :**

<b>Mr. LAKHDAR. BERRICHE</b>	MCB	UAMOB	Président
<b>Mr. SIDALI. KHEDIDJI</b>	MCA	UAMOB	Encadreur
<b>Mr. FARID. AOUDJIT</b>	MCA	UAMOB	Examineur
<b>Mr. TAKI EDDINE MOHAMMED MANSOURI</b>	Dr	USTHB	Co-Encadreur

**Année Universitaire 2022/2023**

# Remerciment

Nous remercions Allah, notre Dieu qui nous a donné la volonté, la santé, le courage et la patience pour accomplir ce travail.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie de faculté des sciences et sciences appliquées à l'Université AKLI MOHAND OULHADJE-BOUIRA.

Nous remercions sincèrement **Mme HAMANI** responsable de laboratoire,

Nous remercions aussi notre chef de département **Mme HALEM Zohra** ainsi que l'ensemble des enseignants du département de chimie qui ont contribué à notre formation, auxquels nous exprimons notre profonde gratitude.

Nos profondes gratitudes et nos vifs remerciements Vont directement vers notre encadreur monsieur **Dr S. KHEDIDJI** et monsieur Mansouri notre Co-encadreur.

Nos remerciements s'adressent aussi aux Membres de jury **Mr. BERRICHE, Mr. AOUDJIT** qui nous font l'honneur d'examiner ce travail.

### ***Dédicace***

*C'est à cœur ouvert, avec un énorme plaisir, une immense joie que je dédie ce mémoire de fin d'études à tous ceux qui me sont chers Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect et la reconnaissance que j'ai pour vous mes très chers parents.*

*Ma tendre maman GHAZI Karima ; je te remercie pour ton amour inconditionnel, mon cher papa Belkacem que je remercie pour ses précieux conseils.*

*Je vous remercie pour tous les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction, ma réussite et mon bien-être.*

*Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices.*

*Puisse DIEU, le très haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.*

*A mes frères Oussama et Amine, et ma petite sœur Ines qui ont toujours cru en moi et en mes capacités.*

*A mes chères Selma, Khouloud, Zineb et Narimene merci pour les merveilleux moments inoubliables qu'on a passés ensemble*

أهديها الى زوجي ورفيق دربي بوربعة سعيد  
سندي بعد أبي شكر ااا على الدعم وثقتك بنجاحي  
ودفعي نحو الافضل دائما

A.Lamia

## *Dévouement*

*Le voyage n'a pas été court et il ne devrait pas l'être, le rêve n'était pas proche et le chemin n'était pas semé d'embûches, mais je l'ai fait.*

### *Dévouement de fin d'étude*

*À celui dont je porte le nom avec fierté..... et tu me manques depuis l'enfance, J'aimerais que tu sois avec moi pour voir mon succès après une longue attente « Mon cher père que Dieu ait pitié de lui et le place dans ses refuges ».*

*À mon ange dans la vie et la prunelle de mes yeux et la chose la plus chère qui j'ai.... Mon précieux..... qui est resté éveillé et a été avec moi dans toutes mes situations et circonstances et pressions, Il vous suffit de savoir que vous avez une fille qui attend une occasion de vous donner son cœur et ses yeux en cadeau pour ce que vous avez donné, Je vous ai toujours promis le succès, et me voici aujourd'hui, remplissant ma promesse et vous la dédiant « Ma chère mère que Dieu la sauve ».*

*À celle qui m'a tenu la main et sou m'a tenu avec amour, « Mon chère Rabah »*

*A un ami des situations, pas des années, et un partenaire à distance...qui a toujours été la source des faux pas de ma vie « chahinez »*

*Au cœur le plus pur et à l'amitié la plus pure « Houda, Lamia, Hanane, Tassadit ».*

*Comme on l'a dit, c'était un rêve, puis une possibilité, puis c'est devenu une réalité, pas un fantasme.*

*A. Khouloud*

## Liste des abréviations

ANOVA	Analyse de la variance
AP	Aminophenol
BC	Bande de Conduction
BBD	Conception de Box $\pi$ -Behnken
CCD	Conception du plan composite centrale
DRX	Diffraction de Rayon X
E <sub>g</sub>	L'énergie de bande interdite
FFD	Conception du plan factorielle complète
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fpurier
ICDD	Centre international de données de diffraction
IRMOFs	Isorecticular MOFs (Isorécticulaires structures métalliques-organique)
L-H	Langmuir- Hinshelwood
MEB	Microscope électronique à Balayage
MES	Matières en suspension
MO	Méthyle Orange
MOFs	Métal-Organic Frameworks
PCP	Porous Coordination Polymers
POA	Procédé d'oxydation avancé
PPB	Plan plackett-Burman
RSM	Méthodologie surfaces de réponses
SBU	Secondary building units (unités de concentration secondaires)
SED	Spectroscopie d'énergie dispersive
UV	Ultra-Violet
ZnOCuO	Oxyde de Zinc et Oxyde de Cuivre

## Liste des tableaux

**Tableau 1 :** Energie de la bande interdite et positions approximatives de la bande de valence et de la bande de conduction (V vs ENH, pH = 0) pour différents oxydes métalliques usuels

**Tableau 2 :** Liste des réactifs inorganiques et organiques utilisés.

**Tableau 3 :** Quelques caractéristiques ainsi que la provenance des composés chimiques étudiés

**Tableau 4 :** *Propriétés physico-chimiques du méthyle orange.*

**Tableau 5 :** paramètre des effets du plan de Plackett-Burman.

**Tableau 6 :** Résultats expérimentaux selon le plan de Plackett-Burman.

**Tableau 7 :** paramètre des effets du plan de Box-Behnken.

**Tableau 8 :** Résultats expérimentaux selon le plan de Box-Behnken.

**Tableau 9 :** les effets d'interaction, les coefficients de régression, le modèle Fischer F value et la p-value.

**Tableau 10 :** L'analyse des variances du modèle.

**Figure 11 :** Représentation des effets des interactions sur la variation du rendement R (%).

**Tableau 12 :** Les constantes de vitesse Kapp à différentes concentrations initiales.

## Liste des figures

**Figure 1 :** Procédure de photodégradation en utilisant à la fois la méthode classique et méthodologie de surface de réponses (RSM)

**Figure 2 :** Structure type d'un nanoréseau métallo-organique : ligands organiques (bleus) reliant entre eux les ions métalliques ou clusters (rouges).

**Figure 3 :** Nombre d'articles publiés sur les MOF par année

**Figure 4 :** Représentation de la structure du MOF-5

**Figure 5 :** Montage de synthèse à reflux utilisé.

**Figure 6 :** Protocole de synthèse du MOF-5(Zn).

**Figure 7 :** Courbe d'étalonnage du méthyle orange.

**Figure 8 :** Diffractogramme des rayons X du MOF-5(Zn) élaboré.

**Figure 9 :** Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon élaboré MOF-5(Zn)@ZnOCuO, les modèles simulés de ZnO (ICDD : 01-089-0510) et CuO (ICDD : 00-048-1548).

**Figure 10 :** Spectre de réflectance diffuse du MOF-5(Zn) synthétisé.

**Figure 11 :** Transition de bande interdite indirecte du MOF-5(Zn) synthétisé

**Figure 12 :** Spectre d'absorbance diffuse du MOF-5(Zn)@ZnOCuO synthétisé.

**Figure 13 :** *Pourcentage de photodégradation de MO par MOF-5(Zn).*

**Figure 14 :** *Mécanisme catalytique proposé pour la dégradation de MO par MOF-5(Zn)/persulfate*

**Figure 15 :** Diagramme de Pareto des effets.

**Figure 16 :** Diagramme des effets principaux pour R (%).

**Figure 17 :** Représentation des effets des interactions sur la variation du rendement R (%).

**Figure 18 :** Représentation du tracé de la surface de réponse de R (%), (a) interaction Rapport S/L\*Persulfate, (b) interaction Rapport S/L\*Concentration du (MO), (c) interaction Concentration de (MO)\*Persulfate.

**Figure 19 :** Variation de la cinétique de photodégradation du MO en fonction de sa con



**Figure 20 :** Variation de la cinétique de photodégradation du MO en fonction de sa ln concentration (pH  $\sim$  6,3, dose de catalyseur = 0,35 g/L et T = 25°C).

Centration (pH  $\sim$  6,3, dose de catalyseur = 0,35 g/L et T = 25°C).

**Figure 21 :** Variation de la cinétique de photodégradation du MO du composite MOF-5(Zn)@ZnOCuO et son substrat - MOF-5(Zn) -.

Figure 22 : Transition de bande interdite indirecte du MOF-5(Zn)@ZnOCuO synthétisé.

# SOMMAIRE

## Introduction générale

<b>Chapitre I : partie bibliographique .....</b>	<b>15</b>
<b>Généralité sur le traitement des éléments toxique par des matériaux poreux innovantes .....</b>	<b>15</b>
<b>I-Introduction : .....</b>	<b>15</b>
<b>II-Traitement des éléments toxiques en milieu aqueux : .....</b>	<b>15</b>
II-1- Généralités sur l'adsorption : .....	15
II.2. Généralités sur la photo dégradation : .....	16
II.2.1. Photocatalyse homogène : .....	17
II.2.2. Photocatalyse hétérogène : .....	17
<b>III. Optimisation de la photodégradation des polluants organiques : .....</b>	<b>17</b>
III.1. Choix des facteurs affectant la photodégradation.....	19
Plan de Plackett-Burman : .....	20
III.2. Choix de la matrice pour la conception expérimentale .....	20
Plan de Box-Behnken : .....	21
III.3. Outils et procédures statistiques pour l'analyse des résultats : .....	21
III.4. Modélisation par surface de réponse .....	22
<b>IV. Metal–Organic Frameworks .....</b>	<b>22</b>
IV.1. Synthèse des MOFs : .....	23
IV.2. Synthèse de MOF à reflux : .....	24
IV.3. MOF-5(Zn) : .....	24
<b>V. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse .....</b>	<b>25</b>
V.1. Théorie des bandes et familles de matériaux : .....	25
V.2. Méthodes de préparation des matériaux microporeux : .....	26
V.2.1. Méthode de précipitation .....	26
V.2.2. Méthode d'hydrothermal/solvothermal.....	26
<b>Chapitre II Partie Expérimental :       Préparations et Caractérisations .....</b>	<b>28</b>
<b>I.Procédés d'élaboration de matériaux poreux innovants .....</b>	<b>28</b>
I.1.Procédés d'élaboration du MOF-5(Zn) .....	28
I.2. Procédés d'élaboration du MOF-5(Zn)@ZnOCuO .....	28
I.3. Réactifs utilisés : .....	28
I.4. Réacteur et matériel utilisé : .....	29
Montage de synthèse à reflux .....	29
I.5. Protocole de synthèse du MOF-5(Zn) : .....	30
<b>II. Protocole de synthèse du composite MOF-5(Zn)@ZnOCuO .....</b>	<b>32</b>
<b>III. Caractérisation des matériaux préparés.....</b>	<b>32</b>

<b>IV. Produits chimiques .....</b>	<b>32</b>
IV.1. Réactifs chimiques.....	32
IV.2. Polluants étudiés .....	33
<b>V. Techniques expérimentales .....</b>	<b>34</b>
V.1. Préparation des solutions.....	34
V.2. Variation de la valeur du pH initial .....	34
V.3. Traçage de la courbe d'étalonnage : .....	34
<b>VI. Protocole expérimentale .....</b>	<b>35</b>
VI.1. Protocole expérimental de la photodégradation de MO .....	35
VI.2. Procédé photolyse directe .....	35
VI.3. Procédé photo-induite ( $h\nu$ /Accepteur d'électrons).....	35
VI.4. Procédé photocatalytique ( $h\nu$ /catalyseur/Accepteur d'électrons) .....	35
<b>VI I. Modélisation par la méthode des plans d'expérience .....</b>	<b>36</b>
VI I.1. Application du plan de Plackett-Burman :.....	36
VI I.2. Application du plan de Box-Behnken : .....	37
VI I.3 Protocole expérimentale d'étude cinétique de la photodégradation : .....	38
<b>VIII. Mesure de la concentration du colorant en solution :.....</b>	<b>38</b>
<b>Chapitre III : Résultat et discussion.....</b>	<b>41</b>
<b>PARTIE A : Caractérisation des matériaux élaborés .....</b>	<b>41</b>
<b>I. Identification des phases par diffraction des Rayons X .....</b>	<b>41</b>
I.1. Matériau élaboré MOF-5(Zn) .....	41
I.2. Matériau élaboré MOF-5(Zn)@ZnOCuO .....	42
<b>II. Evaluation des propriétés optiques.....</b>	<b>43</b>
II.1. Matériau élaboré MOF-5(Zn) .....	43
II.2. Matériau élaboré MOF-5(Zn)@ZnOCuO .....	45
<b>PARTIE B : Application des matériaux MOFs élaboré dans le traitement de l'effluent organique le Méthyle Orange (MO) .....</b>	<b>46</b>
I.1. Évaluation du MOF-5(Zn) élaboré pour élimination de Méthyle Orange (MO) par la photodégradation : .....	46
I.1.1. Mécanisme de photodégradation : .....	48
I.2. Optimisation des paramètres de fonctionnement sur la photodégradation du colorant MO. ..	50
I.2.1. Sélection des facteurs significatifs influençant la photodégradation de Méthyl Orange par le MOF-5(Zn) élaborée à l'aide du Plan de Plackett-Burman : .....	50
I.2.1.1. Diagramme de Pareto : .....	51
I.2.1.2. Diagramme des effets principaux : .....	52
I.2.2. Analyse des Variances (ANOVA) : .....	54

I.3. Optimisation des facteurs paramétriques de photodégradation de Méthyl Orange par le MOF-5 (Zn) :	55
I.3.1. Plan de Box-Behnken :	55
I.3.2. Plan d'expérience et analyse statistique :	57
I.3.2.1. Estimation des Coefficients par régression pour la réponse R (%) :	57
I.2.2.2. Analyse des Variances (ANOVA) :	58
I.2.2.3. Effets principaux et interactions :	59
I.2.2.3.1. Effets d'interaction :	59
I.2.2.3.2. Surface de réponse et optimisation :	60
I.4. Etude Cinétique de la photodégradation.....	63
I.4.1. Cinétique de la photo dégradation .....	63
I.4.2. Performances d'adsorption et d'oxydation photocatalytique du composite MOF-5(Zn)@ZnOCuO élaboré .....	66
<b>Conclusion générale :</b> .....	<b>69</b>

## Introduction générale

Les Metal-Organic Frameworks (MOFs) sont des solides hybrides (organique/inorganique) micro- ou méso-poreux ordonnés. L'engouement scientifique et technologique pour cette famille de composés ne cesse de croître au vu de leur grande diversité chimique et structurale, et de leurs nombreuses applications potentielles. Ce Travail propose un aperçu global *sur* les MOFs, notamment sur leurs modes de synthèses et les méthodes de caractérisations, leurs structures, leurs propriétés aisément modulables ainsi que certains exemples représentatifs d'applications potentielles. De plus, leur mise à l'échelle à moindre coût par des procédés respectueux de l'environnement, ainsi que leur mise en forme sont discutées.[1]

Notre travail a consisté d'abord, à identifier et caractériser différents matériaux poreux ayant une organisation de pores bien définie et une taille de l'ordre de quelques nanomètres. Ils sont alors capables d'inclure, dans leurs pores, des nanoparticules métalliques dans le but de synthétiser des composés hybrides.

Les solides poreux traditionnels comme les zéolithes résultent de l'interconnexion de briques inorganiques aux caractéristiques immuables, l'approche moléculaire autorise une quasi infinité de combinaisons entre des entités organiques et/ou inorganiques dont les caractéristiques et les propriétés physiques sont ajustables à dessein.

En conséquence, quand les zéolithes présentent au maximum des diamètres de pores de l'ordre de 1 nm et des surfaces spécifiques voisines de 1000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, les solides moléculaires les plus performants montrent des diamètres de pores de l'ordre de 10 nm, et certains de ces matériaux peuvent atteindre des surfaces spécifiques supérieures à 6000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. En plus de la possibilité de préparer des solides dont les propriétés de sorption sont accrues par rapport aux solides poreux existants, la flexibilité de l'approche moléculaire offre l'accès à des architectures poreuses qui peuvent être le siège de propriétés physiques forme/taille/propriété des pores sont modulables.[2]

L'adsorption a été considérée comme étant supérieure aux autres méthodes de décontamination en raison de son coût comparativement faible, de sa large gamme d'applications, de sa simplicité de conception, de son fonctionnement facile, de ses produits secondaires peu nocifs et de sa régénération facile des adsorbants. L'élimination par adsorption est basée sur la capacité d'un adsorbant poreux à adsorber sélectivement certains composés spécifiques de l'atmosphère ou des effluents liquides

Divers adsorbants poreux tels que les zéolithes [3-4], les matériaux mésoporeux [5, 6] et les MOFs [7,8] ont été étudiés pour l'élimination par adsorption des composés dangereux.[9]

Notre thèse est divisée en trois chapitres :

- Le premier chapitre donne un aperçu sur les structures métalliques-organiques (Metal-Organic Frameworks MOFs) et la définition de l'adsorption et la photo dégradations en générale et aussi sur les semi-conducteurs actifs en photocatalyse.
- Le deuxième chapitre est consacré, en premier lieu également à la procédés délaboration de matériaux poreux innovants : aussi le protocole de synthèses du MOF-5(Zn) utilisé dans l'adsorption et la photodégradation. Ces techniques sont appliquées dans le but de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux,  
En deuxième lieu, ce chapitre sera consacré aux différentes étapes de préparation des matériaux utilisés dans l'étude de l'adsorption et la photo-dégradation de colorant Méthyle Orange.  
En dernier lieu, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés et les outils nécessaires à la réalisation des expériences d'adsorption et la photodégradation en batch de colorant Méthyle Orange sur les MOFs élaborés.
  - Le troisième chapitre, nous suivons les résultats majeurs obtenus et tenterons de les discuter. Et dédié l'application dans le quelle utilisé le plan d'expérience.Enfin, nous clôturerons ce travail par une conclusion générale et quelques perspectives

# Chapitre I : partie bibliographique

# **Chapitre I : partie bibliographique**

## **Généralité sur le traitement des éléments toxique par des matériaux poreux innovantes**

### **I-Introduction :**

De nos jours, divers composés organiques et inorganiques toxiques ont été détectés à des niveaux critiques dans les eaux usées, souterraines et de surface. Parmi Les polluants les plus abondants dans les effluents liquides sont les métaux lourds et les colorants. Ces derniers ont une structure moléculaire complexe les rendant stables et par conséquent difficiles à biodégrader. Ils sont largement utilisés dans les industries du textile, du cuir, du papier, de la peinture et du plastique. Environ 100 000 colorants disponibles dans le commerce sont produits à un rythme de  $7 \times 10^5$  tonnes par an dont 2% sont rejetés dans les systèmes aquatiques sous forme d'effluents. Parmi ces matières, les colorants constituent une classe importante dont ceux ayant des groupes azoïques ( $N=N$ ) connus pour leur faible biodégradabilité. De plus, la plupart des colorants azoïques sont cancérigènes, mutagènes et toxiques [10].

Dans cette partie et en dernier lieu de ce chapitre, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés et les outils nécessaires à la réalisation des expériences d'adsorption et la photodégradation en batch de colorant Méthyle Orange sur les matériaux élaborés.

### **II-Traitement des éléments toxiques en milieu aqueux :**

Le traitement des effluents liquides toxiques est devenu un défi mondial en raison des activités industrielles, agricoles, domestiques et autres activités anthropiques de millions d'habitants humains sur la planète. L'inefficacité du traitement et de la gestion des eaux polluées a entraîné une contamination généralisée des systèmes d'approvisionnement en eau, tandis que la considération mondiale a principalement mis l'accent sur la pénurie d'eau et l'efficacité de l'utilisation de l'eau [11].

#### **II-1- Généralités sur l'adsorption :**

Le concept d'adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 afin de le distinguer par rapport à une absorption. L'adsorption se produit uniquement sur des surfaces solides il n'y a pas de pénétration dans la masse, alors que l'absorption est un processus dans lequel les molécules pénétrer la masse. En d'autres termes, l'adsorption est un processus dans lequel les



molécules une substance appelée adsorbat se fixe sur une surface solide appelée adsorbant [12]. L'adsorption présente plusieurs avantages et inconvénients parmi lesquelles on peut citer :

**-les avantages :**

- Bonnes attentes quant à l'efficacité de plusieurs substances
- Complémentaire au traitement préalable traditionnel
- Bonne reproductibilité dans les tests de laboratoire à l'échelle industrielle
- Possibilité de régénérer plusieurs fois
- Flexibilité opérationnelle
- Adaptation facile à la finition des moules existants (par réglage protégé par filtration pour éviter le colmatage)
- Un des procédés les moins coûteux parmi les procédés équivalents cités dans l'étude (moins de matériel et d'instruments, principe simple)
- Possibilité de louer des équipements mobiles (ne serait-ce que pour vérifier que l'industrie commence)

**-les inconvénients :**

- Gestion de l'eau de lavage (si l'eau est régénérée)
- Si un fonctionnement continu est requis, connectez 2 unités en parallèle (1 régénération, 1 en marche), ou utiliser des cylindres interchangeables
- Des essais préalables en laboratoire sont nécessaires (capacité d'adsorption, version, autorité de certification la mieux adaptée, estimation des coûts d'exploitation)
- Ne convient pas au traitement des eaux usées chargées (saturées)
- Précautions à prendre lors d'un redémarrage après un arrêt prolongé (risque de relâchement)
- Surveillance analytique périodique pour prévoir la régénération
- Processus non sélectif – risque de coûts de régénération ou de renouvellement élevés en raison de cas des polluants à haute concentration [13].

## **II.2. Généralités sur la photo dégradation :**

La photocatalyse est une méthode émergente qui s'applique pour la purification de l'air, de l'eau et pour les opérations d'auto nettoyage de surface, les réactions catalytiques sont classées en deux grandes catégories : catalyse homogène et la catalyse hétérogène [14].

### **II.2.1. Photocatalyse homogène :**

La décomposition des polluants organiques à l'état naturel. Le processus de dégradation directe de l'environnement par photolyse est connu pour être lent. C'est ainsi qu'est née l'idée de mettre en œuvre une solution qui serait plus efficace. La mise en œuvre de techniques de dépollution utilisant le rayonnement UV et les espèces photoactives est essentielle. Il est impératif de mettre en place ces méthodes afin de lutter efficacement contre la pollution. La capacité à produire des réactions de dégradation oxydative rapides et efficaces est induite. Les procédés d'oxydation avancés, également appelés POA, sont des techniques spécifiques numérotées [11].

### **II.2.2. Photocatalyse hétérogène :**

La photocatalyse est un type particulier de catalyse hétérogène dans laquelle la source d'énergie nécessaire pour activer la réaction est précisément la lumière. La photocatalyse hétérogène est définie comme un changement de photocatalyse (accélération) de la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible lorsqu'elle est chauffée à la lumière en présence d'une substance appelée photocatalyseur [15].

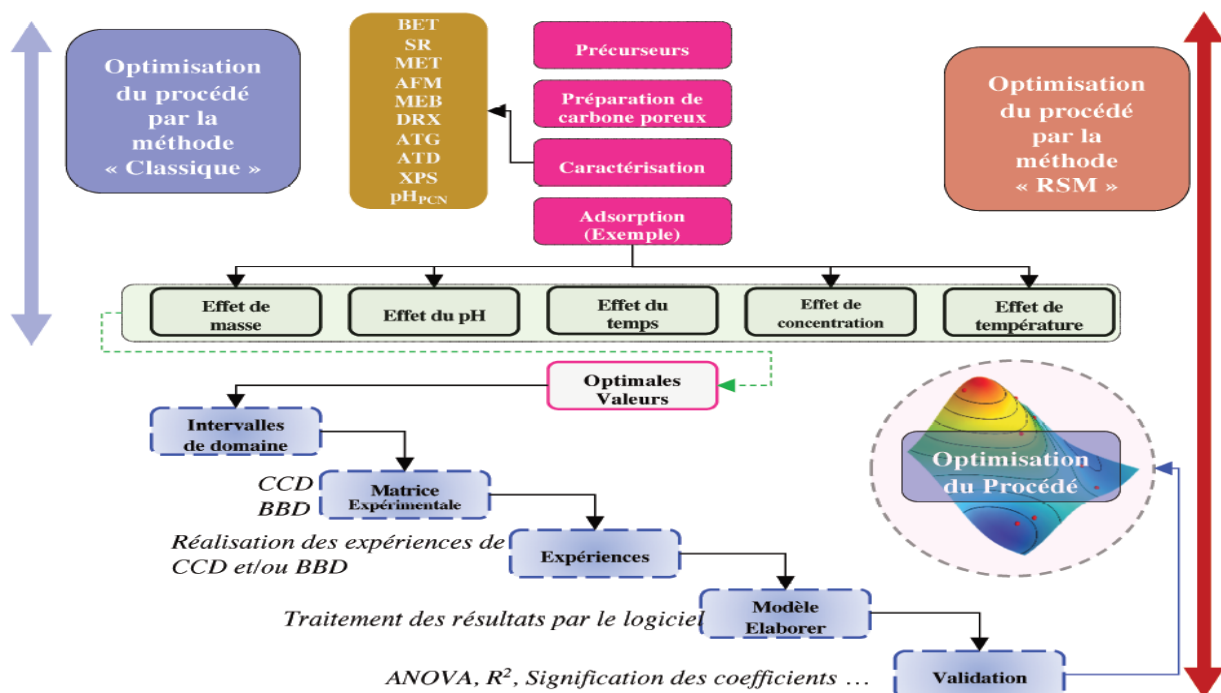
La photocatalyse hétérogène utilisée comme procédé d'oxydation avancée est un processus catalytique basé sur l'activation d'un semi-conducteur par l'action de la lumière. Dans ce procédé, la réaction photochimique est accélérée par l'action entre les composés organiques absorbés à la surface du photo-catalyseur et les paires électrons/trous [14].

## **III. Optimisation de la photodégradation des polluants organiques :**

Le contrôle du processus de photodégradation nécessite le contrôle de plusieurs paramètres opératoires. La masse du photocatalyseur, le pH, le temps de réaction, la concentration de la solution et la température de réaction. En effet, ces paramètres clés doivent être contrôlés et optimisés à chaque fois (figure I.1). La méthode classique de l'optimisation de la photodégradation est basée sur la fixation de tous les paramètres et de faire varier un. Lors de la photodégradation, l'optimisation d'un paramètre donne des informations importantes sur le processus et explique un point dans le mécanisme de photodégradation parmi plusieurs.

L'optimisation et l'amélioration des processus de photodégradations deviennent une préoccupation majeure en raison du nombre de variables qu'il faut contrôler. Au cours de la dernière décennie, des outils chimiométriques ont été fréquemment utilisés pour optimiser les procédés unitaires. Ces outils, se caractérisent par une efficacité statistique en termes de corrélations ainsi une réduction du nombre d'expériences (moins de travaux de laboratoire) [16]. La méthodologie de surfaces de réponses (RSM, en anglais) est un exemple de ces outils [17]. La méthodologie de surface

de réponse est un ensemble de techniques statistiques qui permettent l'optimisation multivariable et la modélisation mathématique d'un processus [18,19].



**Figure 1:** Procédure de photodégradation en utilisant à la fois la méthode classique et méthodologie de surface de réponses (RSM)

La technique RSM permet d'avoir une idée du degré d'influence de chaque paramètre sur l'efficacité du processus et d'étudier l'interaction entre eux par la mise en place d'un modèle mathématique (fonctions polynomiales linéaires, carrées et autres) [20]. La (figure1) montre la différence entre les deux approches (méthode classique et méthode RSM). En effet, l'étape finale de la méthode classique peut être le début de la méthode RSM et ceci par la détermination des domaines expérimentaux de chaque facteur. Au cours de la procédure d'optimisation multivariées, il existe deux types de variables : les réponses (variables dépendantes) et les facteurs (variables indépendantes, qui peuvent être qualitatives ou quantitatives) [16]. Généralement, dans la photodégradation, une réponse est mesurée : l'efficacité d'élimination (%). Après le choix de la matrice de conception et l'exécution des expériences, le traitement des données par un logiciel spécifique permet la création d'un modèle et la construction des réponses des surfaces. En conséquence, l'optimisation multivariable par RSM se compose de six étapes essentielles (fig1).

- 1) Sélection des facteurs indépendants et sélection des réponses souhaitées.
- 2) Choix de la matrice pour la conception expérimentale.

- 3) Exécution des expériences de photodégradation.
- 4) Ajustement du modèle mathématique.
- 5) Confirmation et validation du modèle.
- 6) Optimisation du processus et validation expérimentale.

### **III.1. Choix des facteurs affectant la photodégradation**

Avoir une idée de la mesure de la réponse est l'une des étapes essentielles lors de l'application de la méthode RSM. Le choix de la réponse peut être considéré comme une clé pour la méthode RSM ainsi un faux choix signifie de mauvais résultats. La réponse doit expliquer les performances du processus et l'influence de différents paramètres.

En plus de la sélection de la réponse souhaitée, le choix des facteurs considérés affectant l'opération de photodégradation était très importante. La première étape dans l'application de la méthode RSM est de choisir ces facteurs parmi d'autres et leurs domaines expérimentaux. Dans le processus de photodégradation, ce choix se fait pour plusieurs raisons, notamment :

- D'après des études préliminaires, qui s'intéressent à l'influence des paramètres opérationnels sur la photodégradation d'un tel polluant sur une telle matrice photocatalyseur [21]. L'inconvénient de ce choix est généralement lié au changement des conditions opératoires dans lesquelles les expériences sont menées (conditions climatiques et opératoires).
- En réalisant des tests préliminaires de chaque facteur étudié, puis en déterminant les facteurs puissants qui influencent le rendement d'élimination [22]. A titre exemple, des chercheurs ont rapporté des expériences préliminaires qui ont été faites pour obtenir les niveaux extrêmes des variables d'entrée [23].
- Projection d'un plan d'expérience de criblage (exp : Plackett-Burman) [24], cela permet d'identifier l'influence de chaque paramètre sur la réponse mesurée à l'aide d'un diagramme de Pareto, afin de choisir des variables significatives. Il s'agit d'une méthode très recommandable.
- Utilisation de résultats de la méthode classique, ce qui est également très recommandable. Ce choix permet de valoriser les résultats de la méthode classique avec une meilleure connaissance des différents domaines expérimentaux. En effet, par cette méthode, la plage d'influence sera étudiée lors de la méthode classique qui permet d'avoir une idée claire des domaines expérimentaux [25].

### Plan de Plackett-Burman :

La conception Plackett-Burman est utilisée pour cribler les facteurs clés pour une étude plus approfondie. Et puis, la méthode de montée la plus raide est utilisée pour approcher le voisinage des conditions optimales [26].

Plan expérimental Plackett-Burman est basé sur le modèle du premier ordre :

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i \quad (I.6)$$

Où, Y est la réponse et  $\beta_0$  est l'ordonnée à l'origine du modèle et  $\beta_i$  est le coefficient linéaire, et  $X_i$  est le niveau de la variable indépendante. À des fins de criblage, divers composants du milieu et paramètres de culture ont été étudiés. Sur la base du plan expérimental de Plackett-Burman, chaque facteur a été préparé en deux niveaux : -1 pour le niveau bas et +1 pour le niveau haut. Huit variables assignées et trois variables non assignées, communément appelées variables fictives, ont été examinées dans douze plans expérimentaux [27].

### III.2. Choix de la matrice pour la conception expérimentale

L'étape suivante permet de préciser le nombre d'expériences et la qualité du modèle élaboré. Plusieurs types de plans d'expériences sont utilisés et chaque stratégie a une utilité spécifique. La conception du plan composite centrale (CCD, en anglais), la conception de Box-Behnken (BBD, en anglais) et la conception du plan factorielle complète (FFD, en anglais) sont les modèles les plus utilisés. Chacun de ces plans utilise une matrice mathématique qui permet le développement d'un modèle. L'optimisation à l'aide de la méthode RSM implique l'estimation des coefficients et la prédiction de la réponse avec un modèle mathématique [28,29], qui peut être exprimé comme l'équation 1 :

$$Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \pm e \quad (3)$$

Où Y est la réponse, f est la fonction de réponse,  $X_i$  est les variables indépendantes et e est l'erreur expérimentale [29].

La forme finale de l'équation :  $Y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$  est très compliquée et dépend de la relation entre la réponse et les facteurs ainsi les interactions facteur/facteur [28]. Par conséquent, un polynôme d'ordre supérieur, tel qu'un modèle quadratique, a été utilisé et peut être exprimé par l'équation 2 [29] :

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (I.7)$$

Où, Y est la réponse prédite ;  $\beta_0$  une constante ;  $\beta_i$  les termes linéaires ;  $\beta_{ii}$  les termes au carré ; et  $\beta_{ij}$  les termes d'interaction.

### Plan de Box-Behnken :

Le plan de Box-Behnken pour la méthodologie de surface de réponse peut être utilisé pour estimer la relation entre une réponse et ces facteurs clés au voisinage de l'optimum, puis localiser les conditions optimales sur la base d'un modèle polynomial du second ordre [26].

Un plan de Box-Behnken à trois variables avec trois répétitions au point central a été appliqué. Pour les calculs statistiques, la relation entre les valeurs codées et les valeurs réelles est décrite par l'équation suivante : [27]

$$X_i = (A_i - A_0)/\Delta A \quad (I.8)$$

Où  $X_i$  est une valeur codée de la variable ;  $A_i$  la valeur réelle de la variable ;  $A_0$  la valeur réelle de  $A_i$  au point central ; et  $\Delta A$  le pas de changement de variable.

Pour prédire le point optimal, une fonction polynomiale du second ordre (équation I.3) a été ajustée pour corréler la relation entre les variables et la réponse (Ps).

### III.3. Outils et procédures statistiques pour l'analyse des résultats :

Après la sélection de la stratégie (plan expérimental, CCD ou BBD), l'étape suivante consiste à réaliser les tests de photodégradation en respectant la matrice donnée par la stratégie choisie. Pour chaque système de coordonnées, la réponse finale a été calculée (dans le cas de la photodégradation, c'est l'efficacité d'élimination et/ou la quantité adsorbée). Lorsque toutes les réponses expérimentales sont enregistrées, l'étape suivante vise à développer un modèle mathématique quadratique en utilisant un logiciel spécifique (les réponses sont transformées en une équation mathématique qui donne la réponse en fonction des facteurs ainsi que des relations entre eux). Après, les performances du modèle élaboré ont été réalisées à l'aide de plusieurs tests statistiques, notamment [30] :

- Analyse de la variance (ANOVA) utilisée pour identifier l'importance de la régression multiple. Cette analyse fournit des informations sur la précision du modèle et indique la signification des facteurs basés sur les valeurs de F et P-value.
- Le coefficient de détermination ( $R^2$ ) l'efficacité du modèle de régression à prédire les réponses pour des nouvelles observations. Certains constructeurs préfèrent d'utiliser le coefficient de détermination ajusté ( $R^2_{adj}$ ) (car le coefficient de détermination ( $R^2$ ) augmente toujours lorsque nous ajoutons des termes au modèle). Donc, pour valider un modèle de régression, les valeurs  $R^2$  et  $R^2_{adj}$  obtenues doivent être proche de 1.

- D'autres tests sont également recommandés comme le graphique des résidus bruts en fonction de nombres d'expériences (montre la distribution homogène des résidus autour de l'axe '0', qui confirme l'exactitude et la validité du modèle [31]) et la probabilité en fonction du résidu (confirmant la normalité des résidus et l'absence de valeur aberrante [32]).

### III.4. Modélisation par surface de réponse

La dernière étape consiste à trouver les niveaux de paramètres qui répondent aux objectifs initiaux (optimisation). À cette fin, des présentations 3D (méthode RSM) et des présentations de tracé de contour 2D sont utilisées. Le modèle prédictif a été utilisé pour construire les différentes surfaces 3D. Dans la RSM, nous avons toujours gardé un paramètre constant à un point défini et faire varier deux autres variables ainsi d'évaluer la valeur des réponses mesurées par le modèle postulé. Des expériences de vérification expérimentales ont été utilisées [33].

## IV. Metal–Organic Frameworks

Les MOFs sont décrits comme étant l'assemblage par coordination de deux types de constituants : des unités inorganiques à base de cations métalliques avec les ligands organiques permettent d'obtenir ces adsorbants à charpente ouverte avec un réseau cristallin ordonné (Figure 2).

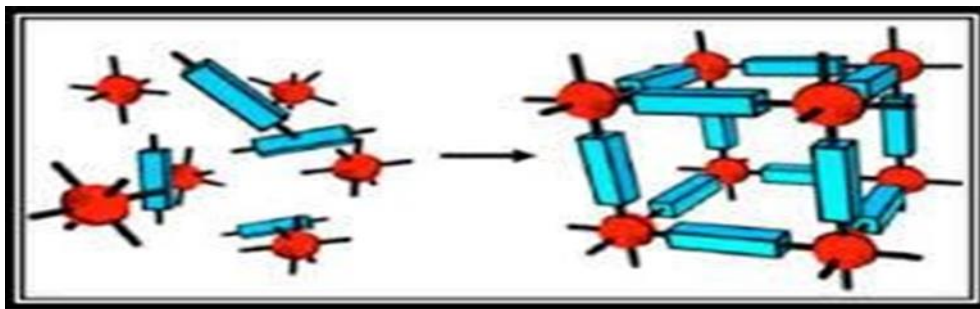


Figure 2 : Structure type d'un nanoréseau métallo-organique : ligands organiques (bleus) reliant entre eux les ions métalliques ou clusters (rouges).

Les unités inorganiques sont les sommets de ces réseaux et contiennent soit des cations métalliques seuls, des clusters (dimères, trimères, tétramères...), des chaînes ou des plans. Ce sont le plus souvent des cations (di, tri ou tétravalents) de métaux de transition 3d ( $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ...), éléments de type p ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ), d'alcalins, alcalino-terreux ( $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , ...) ou des lanthanides [34].

Les molécules organiques sont les arêtes qui peuvent relier les entités inorganiques et sont très variées. Parmi eux les composés carboxylate, d'imidazole et de pyridine sont les fonctionnalités les plus couramment utilisées pour concevoir et construire des structures MOFs [35 ].

Pour cela, des milliers d'articles ont été publiés chaque année montrant de nouvelles structures, méthode de synthèse ainsi que des nouvelles méthodes de mise en forme ou d'application, l'évolution de ces publications au fil du temps est illustrée dans la figure 3.

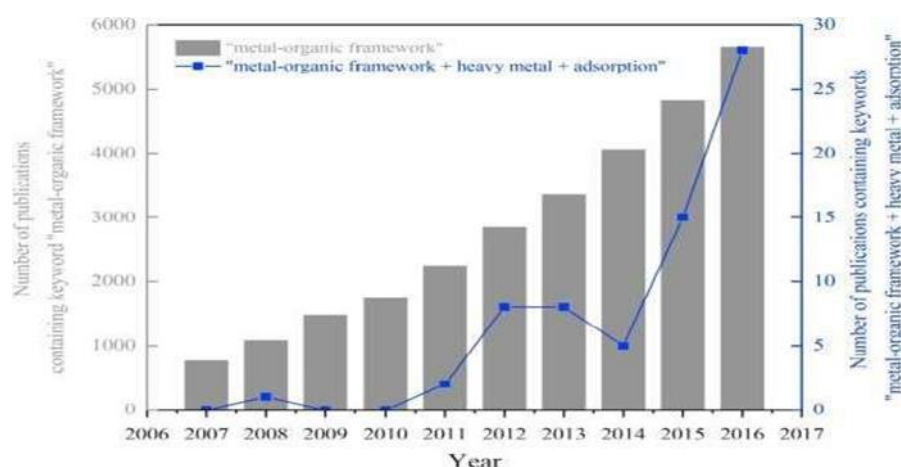


Figure 3 : Nombre d'articles publiés sur les MOF par année [37]

#### IV.1. Synthèse des MOFs :

De façon générale, les MOFs sont préparés par voies hydro et/ou solvothermale, microonde, sonochimique, électrochimique ou par précipitation à partir d'espèces métalliques (sels, oxydes, métaux) et des entités organiques dans des conditions plus ou moins douces. L'autoassemblage est fortement influencé par une grande variété de conditions de synthèse, dont la nature des sources métalliques et organiques, le système de solvants, la source de chaleur, la température et la durée de réaction, le pH du milieu de synthèse, la pression et les quantités de réactifs introduits (rapport métal/ligand et quantité de solvant particulièrement) etc...

Chacun de ces facteurs joue un rôle primordial dans la formation des MOFs. Ainsi, il ne semble pas surprenant que la formation de ces derniers demeure complexe et parfois, difficile à maîtriser.

Une étape d'activation est ensuite souvent nécessaire pour éliminer l'ensemble des molécules occluses dans la porosité (ligands libres et/ou molécules de solvant). Cette étape, longue et délicate dans certain cas, améliore notablement la porosité du matériau. De même, les conditions de



stockage influencent grandement les propriétés texturales des matériaux finaux. En effet, un certain nombre MOFs sont sensibles à l'air et à l'humidité. Les meilleures performances de ces matériaux peuvent être obtenues par une manipulation minutieuse sous atmosphère inerte. [38]

La synthèse des MOFs peut être réalisée par différentes méthodes, notamment la synthèse à reflux et la synthèse sono-chimique. Voici comment ces deux méthodes fonctionnent :

#### **IV.2. Synthèse de MOF à reflux :**

Le montage à reflux permet de chauffer un mélange réactionnel en évitant de perdre une partie des réactifs lorsqu'ils entrent en ébullition.

On aurait pu imaginer boucher le ballon pendant le chauffage, mais ceci est une très mauvaise idée : les vapeurs formées au cours du chauffage augmenteraient fortement la pression dans le ballon. Ceci ferait alors sauter le bouchon, accompagné de projections brûlantes, ou pire, exploser le ballon. Il ne faut donc jamais boucher un récipient que l'on chauffe.

Le rôle du réfrigérant à boules est de recondenser les vapeurs qui se forment grâce à une circulation d'eau froide constante. Ainsi les réactifs qui s'évaporent sous l'action de la chaleur retournent dans le ballon.

Le support élévateur placé sous la chauffe ballon permet de retirer rapidement ce dernier de manière à stopper instantanément le chauffage du ballon en cas de problème.

Les méthodes de synthèse des MOFs à reflux sont plus pratiques et faciles et ont été proposées afin de réduire le temps de synthèse et d'obtenir des rendements élevés de produits solides. Elles ont lieu à des températures relativement basses et sous pression atmosphérique, ce qui permet de suivre le processus de synthèse tout en maintenant les conditions optimales en évitant. [39]

#### **IV.3. MOF-5(Zn) :**

Le MOF-5(Zn) appelé aussi IRMOF-1 a une structure cubique ( $Fm\bar{3}m$ ) tridimensionnelle résultant de la connexion de tétramères de zinc  $[Zn_4O(CO_2)_6]$  par des ions téréphtalate (Figure4). Ce tétramère de zinc, bâti à partir de quatre tétraèdres  $ZnO_4$  partageant un sommet oxygéné commun, peut être assimilé à un SBU octaédrique dont les sommets correspondent aux 6 atomes de carbone des fonctions carboxylate en formant ainsi des canaux avec un diamètre d'environ 12 Å. La structure se résume alors à un réseau cubique primitif dans lequel chaque nœud est occupé par un octaèdre. La grande stabilité de ce composé ainsi que la possibilité de fonctionnalisation des ligands font de cette structure une référence pour diverses applications telles que l'adsorption de gaz.

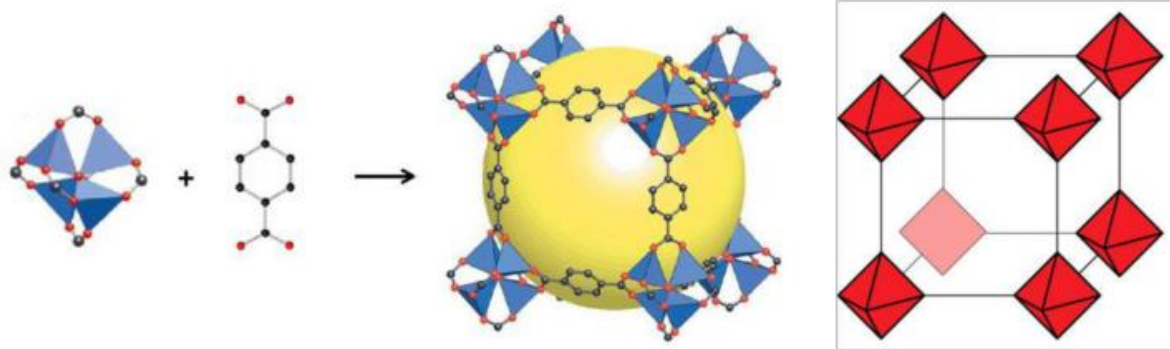


Figure 4 : Représentation de la structure du MOF-5

## V. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse

### V.1. Théorie des bandes et familles de matériaux :

Les semi-conducteurs peuvent être classés selon la nature et la quantité d'éléments chimiques qui les composent. On distingue deux grandes familles : les semi-conducteurs élémentaires et les semi-conducteurs composites. Les semi-conducteurs élémentaires sont constitués d'un seul élément comme C dans sa forme diamant, Si,  $\square$ -Sn ou Ge. La couche de valence de ces atomes est à moitié remplie. Les semi-conducteurs composites sont composés de plusieurs éléments chimiques. Ils peuvent être binaires (SiC, CdS, etc.), ternaires (AlGaAs, PbSnTe, etc.), quaternaires (InGaAsN, GaAsSbN, etc.) ou quinaires (GaInNAsSb, etc.).

Certains semi-conducteurs composites ne rentrent pas dans ces catégories, c'est le cas des oxydes métalliques comme TiO<sub>2</sub>, CuO, WO<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> etc. Ils présentent une certaine mobilité des porteurs de charge pouvant être expliquée par la présence de défauts ponctuels.

Ces défauts conditionnent la nature du semi-conducteur (n ou p), la densité de porteurs de charge et leur mobilité. Par exemple, des lacunes électroniques anioniques ou la présence de cations en position interstitielle sont donneurs d'électrons et confèrent un caractère n au semi-conducteur. À l'inverse, des lacunes cationiques ou des anions en position interstitielle sont accepteurs d'électrons et résultent en un matériau de type p.

L'activité photocatalytique des oxydes métalliques pour l'oxydation des composés organiques est dépendante de la morphologie, de la taille des particules, de la vitesse de recombinaison des paires électron-trou et de la présence ou non de lacunes d'oxygène.<sup>29</sup> Certains oxydes métalliques ont une énergie de bande interdite suffisante pour promouvoir des réactions photochimiques (40) (Tableau 1

**Tableau 1 :** Energie de la bande interdite et positions approximatives de la bande de valence et de la bande de conduction (V vs ENH, pH = 0) pour différents oxydes métalliques usuels

Semi-conducteur	Energie de bande interdite (eV)	Bande de valence (V vs ENH)	Bande de conduction (V vs ENH)
TiO <sub>2</sub> (anatase)	3.2	3.1	-0.1
Ti <sub>2</sub> (rutile)	3	3	0
SnO <sub>2</sub>	3.8	4.1	0.3
<u>ZnOO</u>	3.2	3	-0.2
WO <sub>3</sub>	2.8	3	0.2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.2	2.5	-0.4
CeO <sub>2</sub>	3	2.5	0.4

## V.2. Méthodes de préparation des matériaux microporeux :

Il existe plusieurs méthodes de préparation des matériaux microporeux à base de zinc et de cuivre utilisés comme catalyseurs. Voici quelques-unes des méthodes couramment utilisées :

**V.2.1. Méthode de précipitation :** Dans cette méthode, des sels de zinc et de cuivre sont dissous dans une solution, généralement de l'eau, pour former des précurseurs métalliques. Ensuite, un agent précipitant est ajouté pour provoquer la formation de précipités solides contenant les métaux. Ces précipités sont ensuite lavés, séchés et calcinés pour obtenir le matériau microporeux.

**V.2.2. Méthode d'hydrothermal/solvothermal :** Dans cette méthode, les précurseurs métalliques et d'autres réactifs sont mélangés dans un solvant organique ou une solution aqueuse. Le mélange est ensuite chauffé dans un autoclave à des températures élevées et à des pressions élevées pour déclencher des réactions chimiques contrôlées. Ce processus permet la formation de matériaux microporeux à base de zinc et de cuivre.

# **Chapitre II**

## **Partie Experimental :**

### **Préparations et Caractérisations**

# Chapitre II Partie Expérimental : Préparations et Caractérisations

## *Introduction*

---

La première partie de ce chapitre est consacré, en premier lieu aux différentes étapes de préparation des matériaux poreux innovants dans l'élimination des éléments toxiques.

En deuxième lieu, ce chapitre sera consacré également à la description des techniques et appareils de mesure qui ont été mis en œuvre pour la caractérisation des matériaux élaborés. Ces techniques sont appliquées dans le but de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux, à savoir l'analyse structurale des solides par diffraction des rayons X (DRX), l'observation de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB), la détermination des éléments chimique par spectroscopie d'énergie dispersive (SED), l'étude structurale des poudre par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), la mesure du surface spécifique par la méthode BET et l'étude des transitions électroniques par l'UV-visible.

### **I.Procédés d'élaboration de matériaux poreux innovants**

#### **I.1.Procédés d'élaboration du MOF-5(Zn)**

Dans cette partie de notre travail, nous décrivons la préparation d'un Metal–Organic Framework de type Metal–Organic Frameworks-5 (MOF-5(Zn)) selon le procédé solvothermale et ce procédé a été effectuée par la méthode de synthèse à reflux.

#### **I.2. Procédés d'élaboration du MOF-5(Zn)ZnOCuO**

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, divers procédés de préparation de catalyseurs à base d'oxydes supportés sont décrits dans la littérature. Dans le cadre de notre travail, Nous avons préparé un composite à base de MOF-5(Zn) dopé par l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre (MOF-5(Zn)ZnOCuO) par la méthode d'imprégnation humide.[41]

#### **I.3. Réactifs utilisés :**

Le tableau 2 regroupe tous les réactifs (source métallique, organiques et solvant) utilisés au cours de ces élaborations.

**Tableau 2 :** Liste des réactifs inorganiques et organiques utilisés.

Source		Réactifs		Pureté	Fournisseur
Métallique	Zinc	Nitrate de zinc tétrahydraté	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	> 98 %	Merck
	Cuivre	d'Acétate de cuivre anhydre	$\text{Cu}_2(\text{OAc})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	> 98 %	Merck
Organique	BDC	Acide téréphtalique ( $\text{H}_2\text{BDC}$ )	$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$	> 99%	Merck
Solvant	Solvant organique	N,N-diéthylformamide (DMF)	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$	> 99%	Merck
Solvant pour Rinçage	Solvant 1	Chloroforme	$\text{CHCl}_3$	> 99 %	Sigma- Aldrich
	Solvant 2	N,N-diéthylformamide (DMF)	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$	> 99 %	Merck

#### I.4. Réacteur et matériel utilisé :

##### Montage de synthèse à reflux

Pour appliquer la méthode de synthèse par reflux, une conception d'un montage à base d'un réacteur en verre, d'un condenseur à reflux et d'une chauffe ballon associée à un agitateur magnétique (Fig. 5).

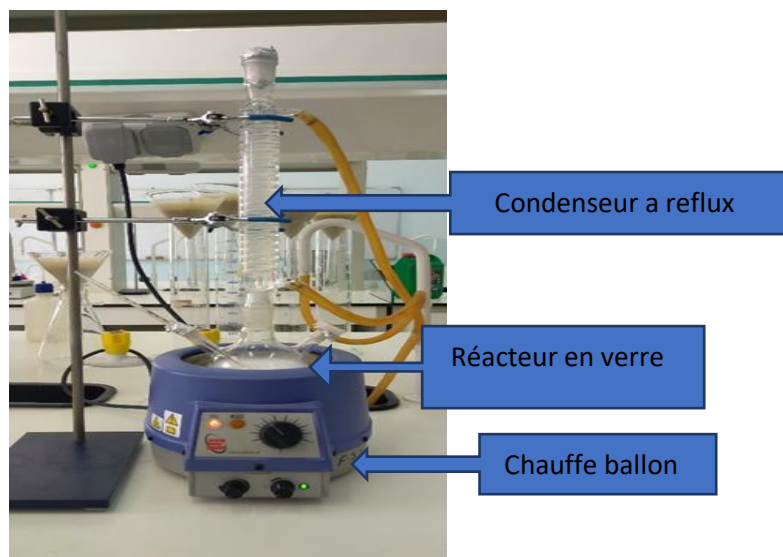


Figure 5 : Montage de synthèse à reflux utilisé.

### I.5. Protocole de synthèse du MOF-5(Zn) :

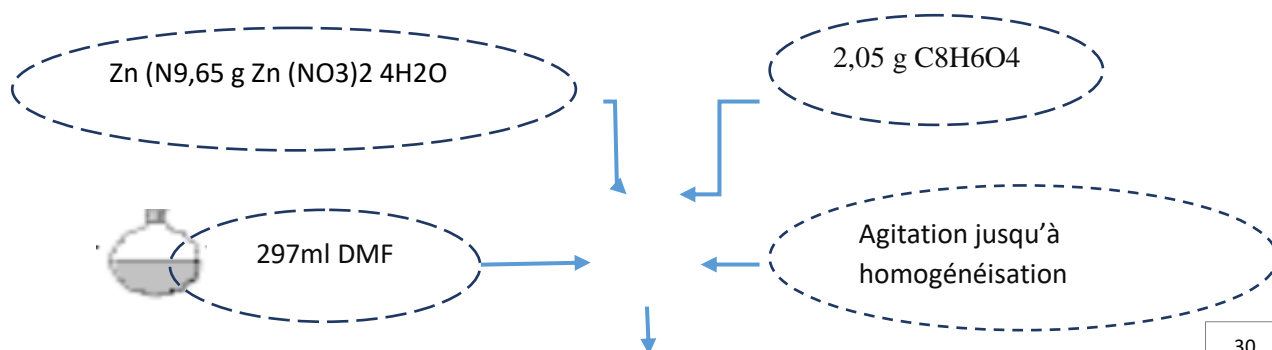
Le MOF-5(Zn) a été synthétisé selon le protocole rapportée dans la littérature [2]. On prépare un gel de composition molaire :

**3,7 Zinc : 1,2 BDC : 390 DMF**

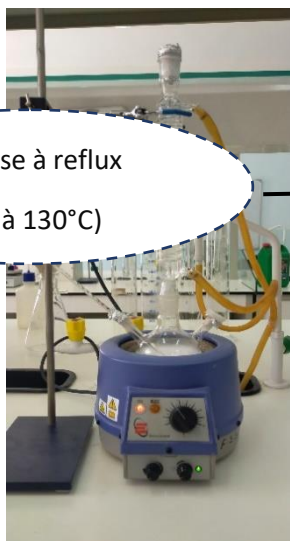
La préparation du gel du MOF-5(Zn) a été réalisée en mélangeant 9,65 g de nitrate de zinc  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et 2,05 g d'acide téréphthalique ( $\text{H}_2\text{BDC}$ )  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$  sont dissouts dans 297 ml de N, N-diéthylformamide DMF sous agitation modérée et dans des conditions ambiantes. Ensuite, le mélange est agité dans un ballon en pyrex relié à un condenseur à reflux et chauffé à  $130^\circ\text{C}$  pendant 4 h. Après, le produit final est refroidi jusqu'à la température ambiante.

Le produit final filtré et immergé par la suite dans du DMF (100 ml) pendant 8h. Les cristaux de MOF-5(Zn) ont subi trois échanges dans du chloroforme pur  $\text{CHCl}_3$  (150 ml) pendant 7 jours.

Enfin, le MOF-5(Zn) obtenu est activé pendant 3 h à  $60^\circ\text{C}$  sous une pression réduite ( $\sim 0,2$  mbar). [41]



Synthèse à reflux  
(4h à 130°C)



Refroidissement lent  
à 24 h



Filtration

Immergé dans 100 ml de DMF pendant

Filtration

Immergé trois fois dans 150 ml  
de  $\text{CHCl}_3$  en 7 jours

Activation pendant 3 h à 60 °C et ~ 0,2 mbar

Poudre de MOF-5(Zn)



**Figure 6 :** Protocole de synthèse du MOF-5(Zn).

## **II. Protocole de synthèse du composite MOF-5(Zn)ZnOCuO**

La préparation de composite MOF-5(Zn)ZnOCuO a été réalisée en mélangeant une quantité stœchiométrique de 50 :50 (ratio massique) de Nitrate de zinc tétrahydraté  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et d'Acétate de cuivre anhydre  $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$  dans le N, N-diéthylformamide DMF (50,0 ml) à 60°C pour former une solution bleu-vert claire. Ensuite, du MOF-5 sans invité (1,0 g) a été ajouté à la solution sous agitation continue. Le mélange a été agité pendant 12 à 15 h dans l'air, puis filtré, séché sous vide à 60 °C pendant 2 h pour donner une poudre bleu-vert claire de MOF-5Zn  $(\text{NO}_3)_2 \text{Cu}_2(\text{OAc})_4$ . Enfin, la poudre a été directement réduite sous un flux de d'air à 350 °C pendant 3 h pour obtenir le catalyseur MOF-5(Zn)ZnOCuO.

## **III. Caractérisation des matériaux préparés**

Plusieurs techniques ont été utilisées pour la caractérisation des échantillons obtenus lors de différentes synthèses à savoir La-diffraction des rayons X et les propriétés optique.

## **IV. Produits chimiques**

### **IV.1. Réactifs chimiques**

Le tableau présente les formules chimiques, les pourcentages de pureté et la provenance des différents composés utilisés dans ce travail :

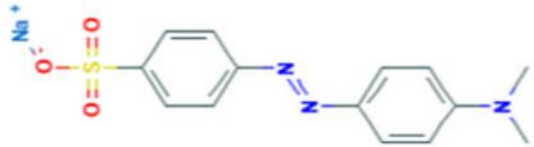
**Tableau 3 :** Quelques caractéristiques ainsi que la provenance des composés chimiques étudiés

Produit	Formule	Provenance	Pureté ( $\geq$ %)
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Labosi	30
Hydroxyde de sodium	NaOH	Carlo erba	98
Acide chlorhydrique	HCl	Merck	25
Persulfate	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Merck	98

## IV.2. Polluants étudiés

Parmi l'ensemble des polluants organiques de l'eau, le choix du Méthyle Orange nous a semblé judicieux. Le colorant testé appartient à la grande famille des colorants azoïques de catégorie anioniques. Donc sa structure comporte un cycle aromatique et un groupement sulfonate (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), tous deux souvent présents dans les polluants aquatiques. Cependant certaines propriétés physico-chimiques sont mentionnées sur la fiche technique sont portés sur le **tableau 4**.

**Tableau 4** : Propriétés physico-chimiques du méthyle orange.

Formule	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>3</sub> S
Structure	
Masse Moléculaire (g/mol)	327,34
pKa	3,7
Solubilité	5,2 g/L dans l'eau à 20°C 1,0 g/L dans éthanol à 20°C
Couleur	Rouge orangé ( $\lambda_{\text{max}}$ = 508 nm) à pH < 3,2 et Jaune ( $\lambda_{\text{max}}$ = 465 nm) à pH > 4,4.
Fonction	Sulfonate de Sodium (SO <sub>3</sub> Na), groupement Azo (N=N) et Amine tertiaire

Taille moléculaire (Å)	13,1 x 5,5 x 1,8
------------------------	------------------

## V. Techniques expérimentales

### V.1. Préparation des solutions

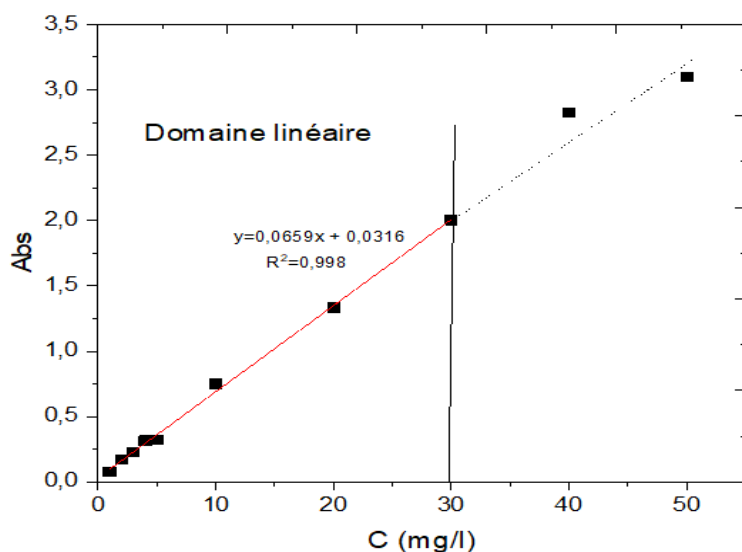
Une solution mère aqueuse (1000 mg/L) a été préparée à partir de méthylorange (MO)  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  dissout dans de l'eau distillée. Des solutions de MO à différentes concentrations (10 à 150 mg/L) ont été préparées par dilutions successives.

### V.2. Variation de la valeur du pH initial

Le pH initial de la solution aqueuse des colorants est modifié, en vue de l'étude de l'effet de ce paramètre sur le taux de décoloration de la solution colorée, par addition de quelques gouttes de HCl ou de NaOH. Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre.

### V.3. Traçage de la courbe d'étalonnage :

A partir d'une solution mère du MO de concentration 1g/L, on prépare une série de solutions de concentration différentes par dilutions successives. Celles-ci sont, par la suite analysées par spectrophotométrie UV. Nous avons, ensuite, tracé les droites d'étalonnage en représentant la densité optique (A) en fonction de la concentration C des solutions, les courbes sont représentés dans la **Figure 7**.



**Figure 7 :** Courbe d'étalonnage du méthyle orange.

## **VI. Protocole expérimentale**

### **VI.1. Protocole expérimental de la photodégradation de MO**

Les expériences de photodégradation de MO par les différents procédés photochimique ont été réalisées en mode batch dans des béchers sous agitation magnétique.

### **VI.2. Procédé photolyse directe**

Dans le cas de la photolyse, un volume connu de solution de MO avec une concentration fixée est irradié par la lumière solaire, en absence des particules de catalyseur. L'ensemble est mis sous agitation pendant un temps défini selon le cas étudié. Et la variation de la concentration en solution du colorant organique MO à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. Les échantillons, une fois prélevés, sont protégés de la lumière.

### **VI.3. Procédé photo-induite ( $h\nu$ /Accepteur d'électrons)**

Dans le cas de la photoinduite, une concentration fixe selon le cas étudié d'accepteur d'électrons ( $H_2O_2$  ou  $S_2O_8^{2-}$ ) est introduite dans un volume connu de solution de MO ayant une concentration fixée. L'ensemble est irradié par la lumière solaire est mis sous agitation pendant un temps défini selon le cas étudié. Et la variation de la concentration en solution du colorant organique MO à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. Les échantillons, une fois prélevés, sont protégés de la lumière.

### **VI.4. Procédé photocatalytique ( $h\nu$ /catalyseur/Accepteur d'électrons)**

Dans le cas de la photocatalytique, une quantité de catalyseur (selon le cas étudié) est introduite dans un volume connu de solution de MO avec une concentration fixée.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption du MO en solution à la surface de catalyseur élaboré. L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité pendant 60 minutes jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint. À l'instant  $t=0$  de dégradation photocatalytique, les suspensions sont irradiées par la lumière solaire sous agitation magnétique constante et une concentration selon le cas étudié d'accepteur d'électrons ( $H_2O_2$  ou  $S_2O_8^{2-}$ ) est ajoutée à la solution

aqueuse du colorant. L'ensemble est mis sous agitation pendant un temps défini selon le cas étudié. Et la variation de la concentration en solution du colorant organique MO à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. Les échantillons, une fois prélevés, sont protégés de la lumière.

## VI I. Modélisation par la méthode des plans d'expérience

L'approche expérimentale adoptée dans cette étude comprend deux étapes distinctes. La première consiste en une étude de criblage des paramètres qui peuvent avoir une influence éventuelle sur les réponses considérées dans cette étude, à savoir le pourcentage de photodégradation de Méthyle Orange sur le MOF-5(Zn) élaboré. Pour atteindre cet objectif, le plan de Plackett-Burman (PPB) est appliqué. La deuxième consiste en l'optimisation de l'ensemble des paramètres du procédé. Pour ce faire, une méthode des surfaces de réponses est appliquée, il s'agit du plan de Box-Behnken (PBB).

### VI I.1. Application du plan de Plackett-Burman :

Le processus de la photodégradation était considéré comme un système complexe et influencé par de nombreux facteurs tels que la masse d'adsorbant, la concentration, le pH et la température. Le plan Plackett et Burman a été appliqué pour déterminer les facteurs les plus importants agissant sur les processus de la photodégradation de Méthyle Orange sur le MOF-5(Zn) élaboré afin de commencer l'optimisation par le modèle Box-Behnken.

Notre étude a été réalisée à deux niveaux pour six facteurs (**Taleau 5**), sachant que ces facteurs et leurs domaines d'étude (les niveaux) sont choisis suite à la réalisation d'essais préliminaires et une recherche bibliographique qui ont permis d'évaluer pour chaque facteur, le domaine d'étude susceptible de donner les meilleures réponses.

**Tableau 5 :** paramètre des effets du plan de Plackett-Burman.

Paramètres	Unités	Valeurs minimales (-1)	Valeurs maximales (+1)
Temps	Min	30	90
Ph		4	9
Rapport S/L	g/L	0,05	0,1
Concentration MO	mg/L	50	250
persulfates (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	mM	5	25

Le tableau suivant (**Tableau 6**) présente une matrice d'expériences selon le plan expérimentale de Plackett-Burman pour les six facteurs choisis à deux niveaux, qui montre la conception expérimentale de douze expériences utilisées.

**Tableau 6 :** Matrice des effets du plan de Plackett-Burman.

N° EXP	t (mn)	pH	Rapport S/L (g/L)	C <sub>MO</sub> (mg/L)	persulfates (mM)	R(%)
1	180	9	0.2	150	25	?
2	60	9	0.5	30	25	?
3	180	4	0.5	150	5	?
4	60	9	0.2	150	25	?
5	60	4	0.5	30	25	?
6	60	4	0.2	150	5	?
7	180	4	0.2	30	25	?
8	180	9	0.2	30	5	?
9	180	9	0.5	30	5	?
10	60	9	0.5	150	5	?
11	180	4	0.5	150	25	?
12	60	4	0.2	30	5	?

Les résultats de la matrice de plan de Plackett-Burman précédente sont analysés à l'aide du logiciel Design-Expert 10.

## VI I.2. Application du plan de Box-Behnken :

Pour améliorer le pourcentage de photodégradation (la réponse), un second plan d'expérience doit être effectué on utilisant uniquement avec les paramètres les plus importants obtenus à partir d'expériences préliminaires utilisant la conception de Plackett Burman. Un plan Box Behnken avec trois paramètres devient donc très utile pour optimiser la photodégradation de Méthyle Orange sur le MOF-5(Zn) élaboré. Les effets de ces trois paramètres et leurs interactions ont été étudiés selon le plan Box

Behnken dans des intervalles plus larges par rapport au plan de criblage (Plackett-Burman), tout en gardant les autres conditions opératoires constantes.

Le logiciel Design-Expert 10 a été utilisé dans ce travail pour développer une équation polynomiale quadratique.

### **VI I.3 Protocole expérimentale d'étude cinétique de la photodégradation :**

Les expériences d'étude de cinétique de photodégradation sont réalisées à différents concentrations, en fixant la masse de catalyseur, pH de solution, l'agitation et la température. Les expériences sont effectuées en introduisant une quantité précisément pesée de catalyseur dans un bécher contenant 200 mL de solution de MO à une concentration désirée. Les prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue avec filtre ; Au début, ils sont pris à de courts intervalles, puis commencent à être espacés jusqu'à ce qu'ils durent jusqu'à 10 minutes. Celles-ci sont, par la suite analysées par spectrophotométrie UV. Nous avons, ensuite, représenté les cinétiques de photodégradation à différent concentration en traçant la concentration instantanée en fonction de temps.

### **VIII. Mesure de la concentration du colorant en solution :**

Des échantillons ont été prélevés à différents intervalles de temps, et à l'aide d'une centrifugeuse (3000 rpm), nous avons séparé le substrat de la solution. L'analyse des solutions récupérées a été effectuée par spectroscopie UV-Visible.

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre piloté par un ordinateur. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Afin de mesurer les absorbances des échantillons, nous avons calculé les concentrations résiduelles en utilisant la courbe d'étalonnage de colorant MO.

Le pourcentage d'adsorption de MO a été calculé à partir de la relation :

$$\text{Adsorption (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{V.2})$$

Le pourcentage de photodégradation de MO a été calculé à partir de la relation :

$$\text{Photodégradation (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (\text{V.4})$$

Où  $C_0$  (mg/L) est la concentration initiale de MO,  $C_e$  (mg/L) est la concentration d'équilibre,  $C_t$  (mg/L) est la concentration au temps  $t$  de MO,  $V$  (L) est le volume de la solution, et  $M$  (g) est la masse d'adsorbant.



# **Chapitre III :**

## **Résultats et discussion**

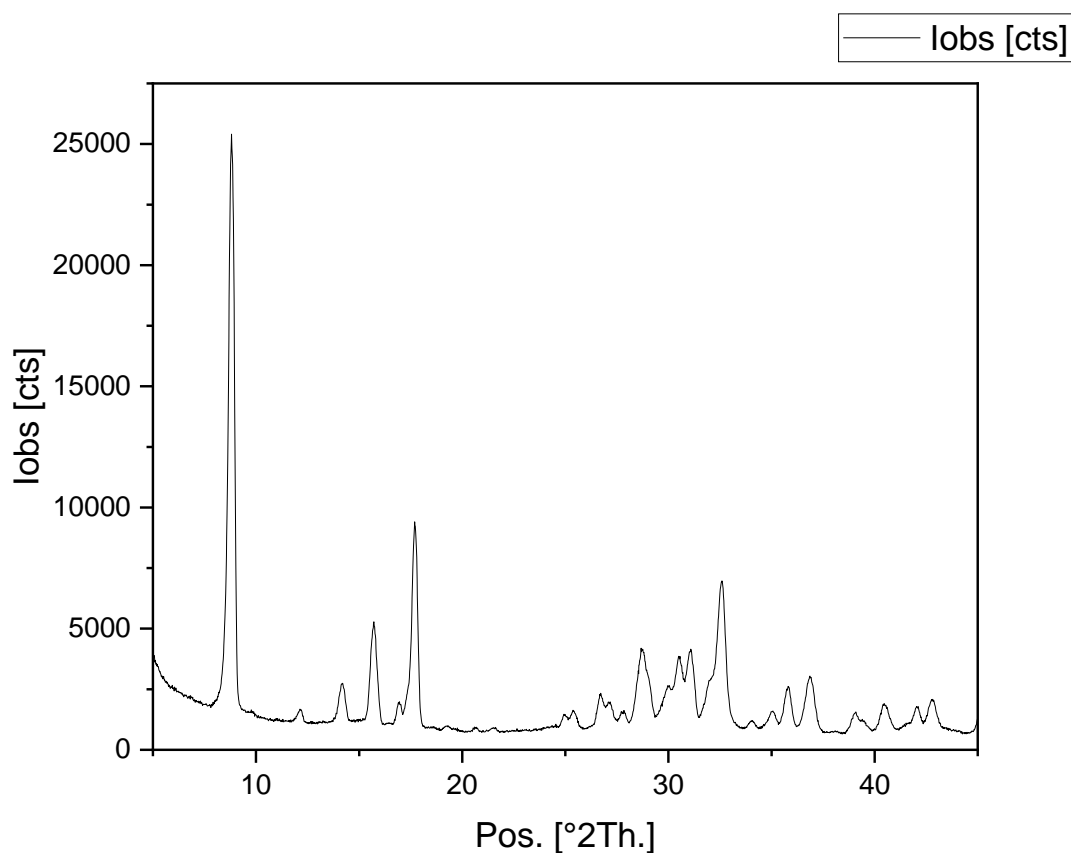
## Chapitre III : Résultat et discussion

### PARTIE A : Caractérisation des matériaux élaborés

#### I. Identification des phases par diffraction des Rayons X

##### I.1. Matériau élaboré MOF-5(Zn)

(La Figure. 8) montre le diffractogramme de l'échantillon MOF-5(Zn) synthétisée selon la méthode solvothermale. Il présente plusieurs pics de diffraction caractéristiques du MOF-5 à 2 $\theta$  de 8,8° ; 14° ; 15,5° et 17,8° et qui correspondent aux plans de cristallisation [200], [220], [400] et [420] respectivement [42].



**Figure 8 :** Diffractogramme des rayons X du MOF-5(Zn) élaboré.

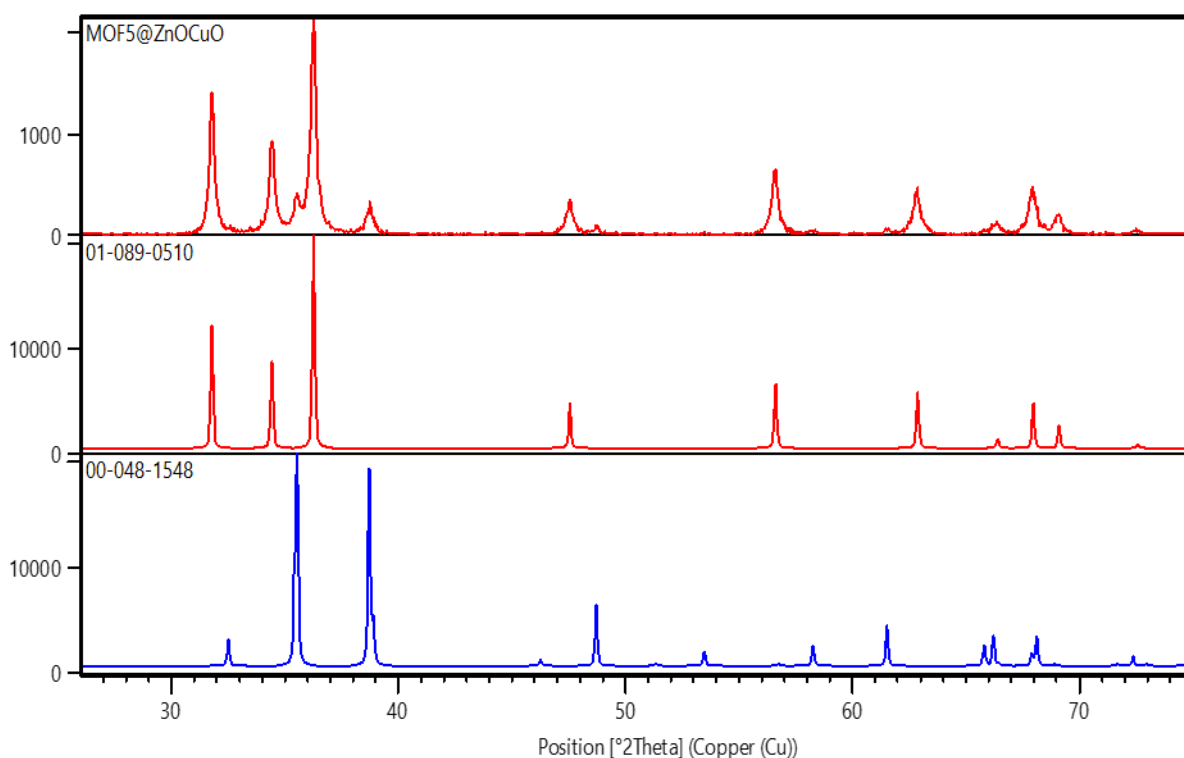
## I.2. Matériau élaboré MOF-5(Zn)@ZnOCuO

(La figure 9) montre le spectre de diffraction des rayons X de composite préparé MOF-5(Zn)@ZnOCuO. L'identification du composite préparé a été réalisée par rapport aux diffragrammes des modèles simulés de l'oxyde de zinc ZnO (ICDD : 01-089-0510) et de cuivre CuO (ICDD : 00-048-1548), qui suggèrent la coexistence des deux phases de l'oxyde de zinc et de cuivre.

Les pics à  $2\theta = 31,78^\circ$ ,  $34,43^\circ$  et  $36,26^\circ$  correspondent aux pics principaux de l'oxyde de zinc et qui correspondent aux plans de cristallisation (100), (002) et (101). Cependant, l'apparition des pics DRX principaux de la phase de l'oxyde de cuivre, tels que les pics  $35,53^\circ$  et  $38,74^\circ$  clairement observables et correspondent aux plans de cristallisation (11-1) et (111).

Ainsi qu'on observe la disparition des pics principaux caractéristiques la phase MOF-5(Zn) résultant du forte dispersé des deux phases de l'oxyde de zinc et de cuivre à la surface du MOF-5(Zn) avec une petite taille de grain. Avec l'augmentation de la teneur en oxyde de zinc et cuivre dans le composite MOF-5(Zn)@ ZnOCuO, l'intensité maximale appartenant au MOF-5(Zn) a été considérablement réduite.

Outre la diminution de masse du MOF-5(Zn) dans le composite, l'effet de bouclier des amas de ZnO et CuO hautement dispersés sur la surface de MOF-5(Zn) aux signaux de diffraction de MOF-5(Zn) devrait être la raison la plus possible.

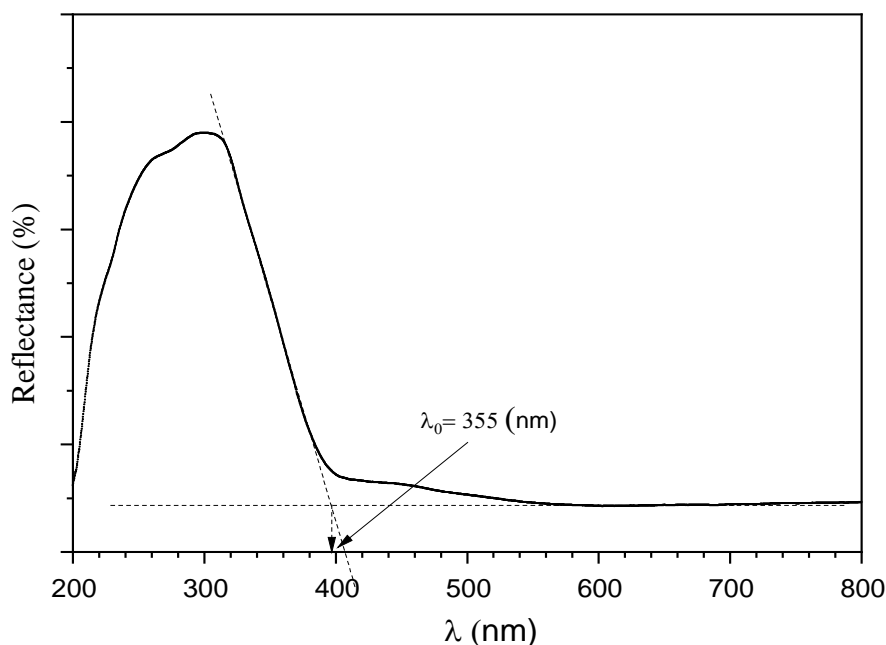


**Figure 9 :** Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon élaboré MOF-5(Zn)ZnOCuO, les modèles simulés de ZnO (ICDD : 01-089-0510) et CuO (ICDD : 00-048-1548).

## II. Evaluation des propriétés optiques

### II.1. Matériau élaboré MOF-5(Zn)

Nous avons réalisé des mesures par spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse afin d'obtenir plus d'informations sur notre échantillon, notamment sur leur propriété d'absorption. Le spectre de réflectance diffuse est présenté sur (la figure III.3). L'échantillon MOF-5(Zn) présente un spectre qui ne montre presque aucune absorption dans la région visible avec un bord d'absorption franc aux alentours de 355 nm. Il présente aussi deux pics à 275 nm est attribué aux transitions électroniques  $\pi \rightarrow \pi^*$  du cycle aromatique [43] et à 300 nm provient du transfert de charge ligand-métal de O(II)  $\rightarrow$  Zn (III), impliquant la liaison de l'oxygène carboxylate au métal [44-45].

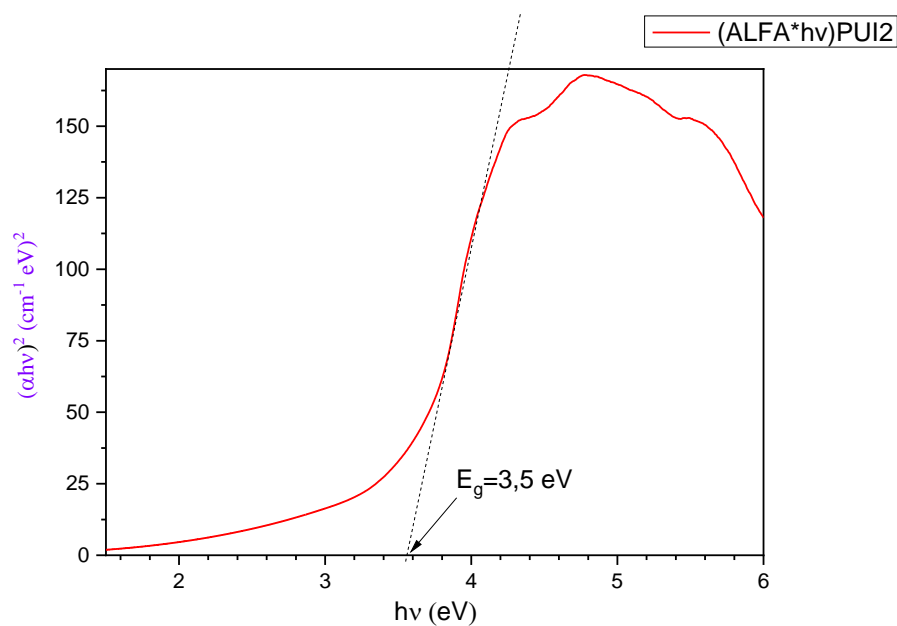


**Figure 10 :** Spectre de réflectance diffuse du MOF-5(Zn) synthétisé.

La bande interdite optique ( $E_g$ ) peut être évaluée par différentes méthodes. En première approximation, elle peut être estimée directement en extrapolant le bord de grande longueur d'onde du pic dans le spectre d'absorbance à zéro, ou plus précisément, elle peut être obtenue en analysant par le tracé de Tauc la dépendance de l'absorbance avec l'énergie du photon, selon la nature du semi-conducteur (direct ou indirect) [46].

L'énergie de bande interdite ( $E_g$ ) de 3,49 eV a été calculée par l'équation de  $E_g \text{ (eV)} = 1239,84/\lambda \text{ (nm)}$ , et ce qui est basé sur le tracé de Tauc également s'est avéré être de 3,5 eV (Figure 11), ce qui est en accord avec la couleur blanche de la poudre (encadré sur la figure 10).

Ces transitions optiques confirment ainsi le comportement semi-conducteur du matériau MOF-5(Zn) synthétisé. Ce comportement a été déjà décrit dans le sous chapitre IV.2.1 et 2 a été rapporté dans la littérature [47-48]. En plus, le MOF-5(Zn) a été utilisé pour la dégradation du phénol sous irradiation de la lumière visible et sa photo-efficacité était comparable à celle du semi-conducteur TiO<sub>2</sub> [49].

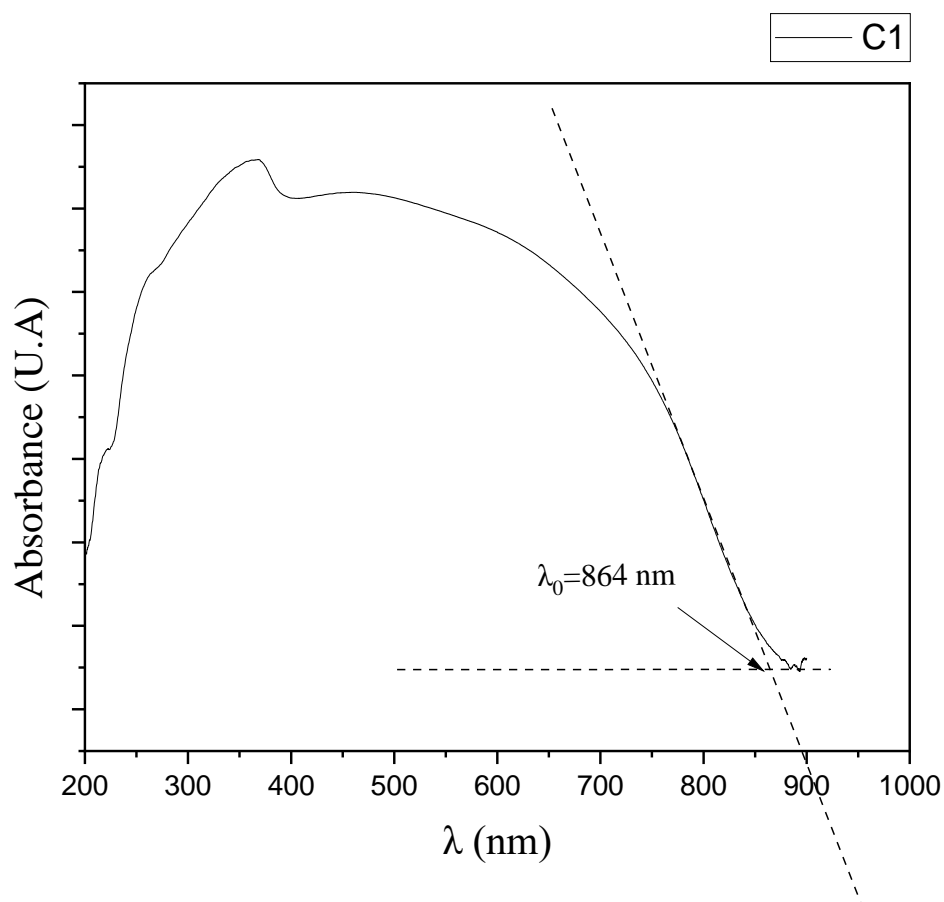


**Figure 11 :** Transition de bande interdite indirecte du MOF-5(Zn) synthétisé

## II.2. Matériau élaboré MOF-5(Zn)@ZnOCuO

Le spectre d'absorbance diffuse du MOF-5(Zn)@ZnOCuO est montré par (la figure 12). On observe des bandes d'absorption à 220, 260, 365 et 460 nm. La bande à 220 est attribué aux transitions électroniques  $\pi \rightarrow \pi^*$  du cycle aromatique. La bande à 260 nm provient du transfert de charge ligand-métal de O(II)  $\rightarrow$  Zn (III), impliquant la liaison de l'oxygène carboxylate au métal [50-51]. La forte absorption à 365 nm a été attribuée à la fraction inorganique Zn<sub>4</sub>O (SBU) du cadre MOF-5 [52]. En fin, l'échantillon présente un pic d'absorption plus large à environ 460 nm et la longue queue d'absorption pénètre dans la région visible, ce qui implique que la capacité d'absorption de la lumière visible est améliorée [53].

Selon l'équation  $E_g = 1239,84/\lambda$ , la bande interdite optique calculée est de 1,43 eV, et il convient de noter que le spectre optique de MOF-5(Zn)@ZnOCuO a un bord d'absorption clair de 864 nm, ce qui signifie la couleur noire de la poudre (encadré sur la figure 12).



**Figure 12 :** Spectre d'absorbance diffuse du MOF-5(Zn)ZnOCuO synthétisé.

## **PARTIE B : Application des matériaux MOFs élaboré dans le traitement de l'effluent organique le Méthyle Orange (MO)**

### **I.1. Évaluation du MOF-5(Zn) élaboré pour élimination de Méthyle Orange (MO) par la photodégradation :**

Avant d'étudier la dégradation photocatalytique de Méthyle Orange (MO) par MOF-5(Zn) élaboré par différents procédés de photodégradation en lumière solaire et également en présence d'un oxydant, nous avons voulu dans cette partie de notre travail acquérir des données de base permettant de prévoir le comportement photochimique de ce substrat dans l'environnement et une maîtrise de quelques paramètres influençant les réactions mises en jeux. Nous avons donc étudié successivement, le comportement de MO au cours d'une photolyse directe en lumière solaire et ensuite le comportement de MO au cours d'une photoinduite en présence de  $H_2O_2$  et en présence de persulfates.

Dans tous les cas l'accent est mis sur l'étude cinétique, pour comprendre l'effet de la présence de matière organique sur les mécanismes de photodégradation des composés modèles de notre travail.

Dans ce sens, nous avons retenu les conditions opératoires suivantes :

- Concentration de Méthyle orange (MO) : 30mg/l.
- pH de la solution ~ 6,3.
- Température : 25 °C.
- Rapport solide/ liquide : 0,2g/l.
- Temps de contact : 2h.
- Oxydant ( $H_2O_2$  ou Persulfates) : 5 mM

La première partie des expériences a été consacrée à l'adsorption du MO en solution sur la surface des MOF-5(Zn) bien conçu. L'étape d'adsorption a été effectuée dans l'obscurité jusqu'à ce qu'une concentration à l'état d'équilibre soit atteinte. En effet, après un temps égal à 60min, la concentration est quasiment stable.

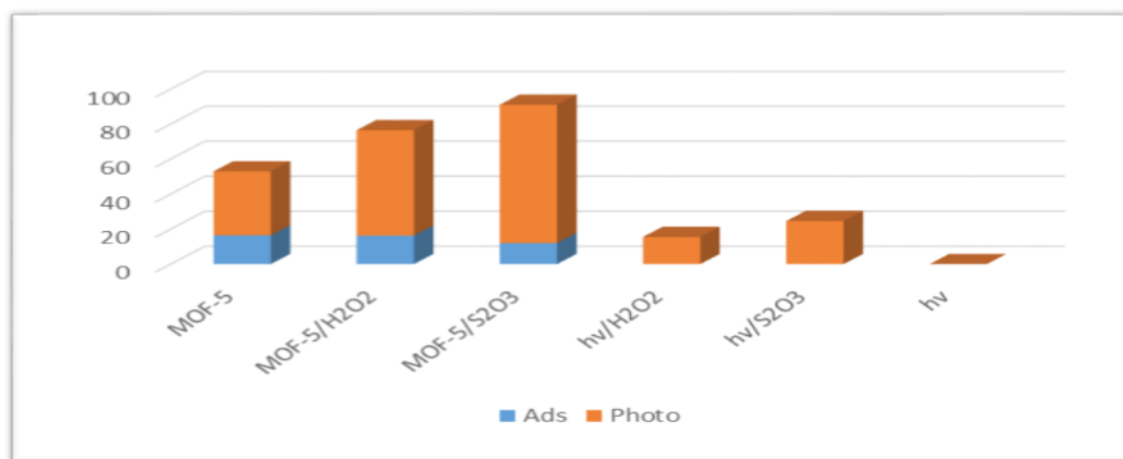
Après 60min d'adsorption, lorsque le temps de dégradation photo catalytique  $t=0$ , la suspension est irradiée par la lumière du soleil ( $\sim 1000 \text{ W/m}^2$ ), ce qui équivaut à émettre  $\sim 50 \text{ W/m}^2$  d'UV et  $\sim 400 \text{ W/m}^2$  de rayonnement visible lumière, et le reste est de la lumière infrarouge sous agitation magnétique constante. Une concentration de 5 mM d'oxydant est ajoutée aux suspensions comme accepteur d'électron.

Des expériences de contrôle ont été réalisées en irradiant la solution aqueuse de MO en l'absence de photocatalyseur et d'oxydant. Aucune dégradation de MO n'a été observée après 2h d'irradiation, ce qui explique que la contribution de la photolyse directe est négligeable. D'autre part, en l'absence de photo catalyseur, l'irradiation directe de MO aqueux contenant du  $H_2O_2$  et une autre solution contenant du persulfate et a entraîné moins de 24% de dégradation et de 15% après 2 h respectivement, tandis que une photodégradation moyen de l'ordre de 36 % du MO est obtenu en 2 h sans oxydant et en présence de photocatalyseur MOF-5(Zn).

En revanche, un pourcentage significatif de photodégradation du méthyl orange a été observé via le processus d'oxydation avancé, où nous avons utilisé le photocatalyseur (MOF-5(Zn)) avec un oxydant, soit  $H_2O_2$ , soit du persulfate, ce qui nous a donné des rapports de 60% et 80%, respectivement. Cela peut s'expliquer par la morphologie différente du MOF-5(Zn), qui peut présenter une supériorité dans la distribution spatiale régulière en quantité élevée des sites de métaux catalytiques par rapport les autres MOFs élaborés, en raison de sa charpente à pores ouverts



et aussi au volume des poreux élevé, qui permettant la diffusion rapide des MO et les espèces réactives vers aux sites de métaux catalytiques.



**Figure 13 :** Pourcentage de photodégradation de MO par MOF-5(Zn).

### I.1.1. Mécanisme de photodégradation :

Le mécanisme de photodégradation est important pour mieux comprendre le mécanisme impliqué et améliorer le processus. En outre, la réaction photocatalytique comprend la photo excitation des paires électron/trou ( $e^-$ ,  $h^+$ ), la séparation des charges et la migration vers l'interface, suivies de réactions d'oxydation/réduction sur la surface du catalyseur MOF-5(Zn).

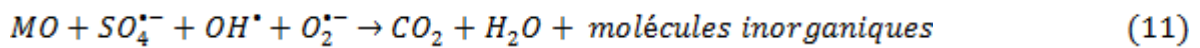
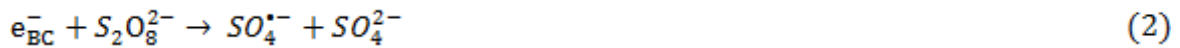
Par rapport aux photocatalyseurs à semi-conducteurs classiques, la supériorité de MOF-5(Zn) provient de leur distribution spatiale régulière en quantité élevée des sites de métaux catalytiques puisque ces sites interagissent avec des molécules organiques. Deux raisons sont possibles :

- Premièrement, la nanoporosité élevée et la charpente à pores ouverts de MOF-5(Zn) permettent la diffusion rapide des MO vers les espèces réactives.
- Deuxièmement, les cages dans le MOF-5(Zn) permettent une accessibilité totale des espèces réactives aux sites de métaux catalytiques.

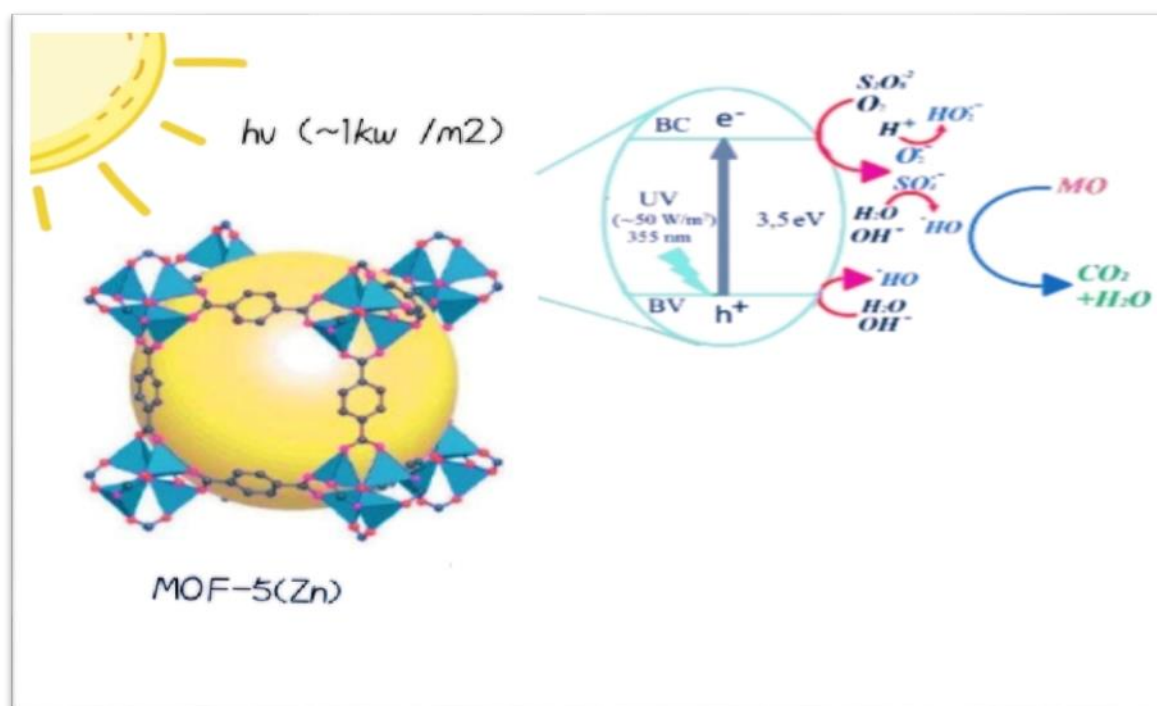
Les espèces réactives générées lors de l'illumination sont  $SO_4^{\bullet-}$ ,  $O_2^{\bullet-}$ ,  $HO_2^{\bullet}$  et  $OH^{\bullet}$ . En règle générale, les électrons sont transférés de BV à BC sous irradiation aux rayons UV du photocatalyseur. Ces espèces réactives ou radicaux actifs s'attaquent au colorant MO adsorbé sur la surface du catalyseur, en oxydant et en décomposant la structure moléculaire et enfin en se

minéralisant partiellement en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>.

L'énergie photonique de la lumière solaire est supérieure à l'écart de photocatalyseur MOF-5(Zn) élaborés favorisant ainsi la formation de paires (e<sup>-</sup>, h<sup>+</sup>). Par la suite, les trous photo générés oxydent soit directement le colorant azoïque, soit réagissent avec l'hydroxyle (OH<sup>-</sup>) et/ou H<sub>2</sub>O pour générer des radicaux hydroxyles (\*OH), selon la valeur du pH. En même temps, les photoélectrons soit réduisent directement le colorant azoïque, soit réagissent avec les persulfates (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) pour générer des radicaux sulfate (SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>) et/ou réduisent l'oxygène dissous (O<sub>2</sub>) en radical superoxyde (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) sur la surface du photocatalyseur. Enfin, les colorants azoïques ont été décomposés par les SO<sub>4</sub><sup>•-</sup>, OH<sup>•</sup> et O<sub>2</sub><sup>•-</sup> générés en eau et CO<sub>2</sub> et composés intermédiaires. Les réactions photo électrochimiques impliquées dans le mécanisme inter facial sont données par les réactions ci-dessous []:



Où  $h\nu$  est l'énergie photonique nécessaire pour exciter l'électron du MOF de BV à BC. Par conséquent, sur la base des discussions ci-dessus, le mécanisme de dégradation du MO catalysé par le MOF-5(Zn) élaboré est illustré par la figure 14.



**Figure 14 :** Mécanisme catalytique proposé pour la dégradation de MO par MOF-5(Zn)/persulfate.

## I.2. Optimisation des paramètres de fonctionnement sur la photodégradation du colorant MO.

### I.2.1. Sélection des facteurs significatifs influençant la photodégradation de Méthyl Orange par le MOF-5(Zn) élaborée à l'aide du Plan de Plackett-Burman :

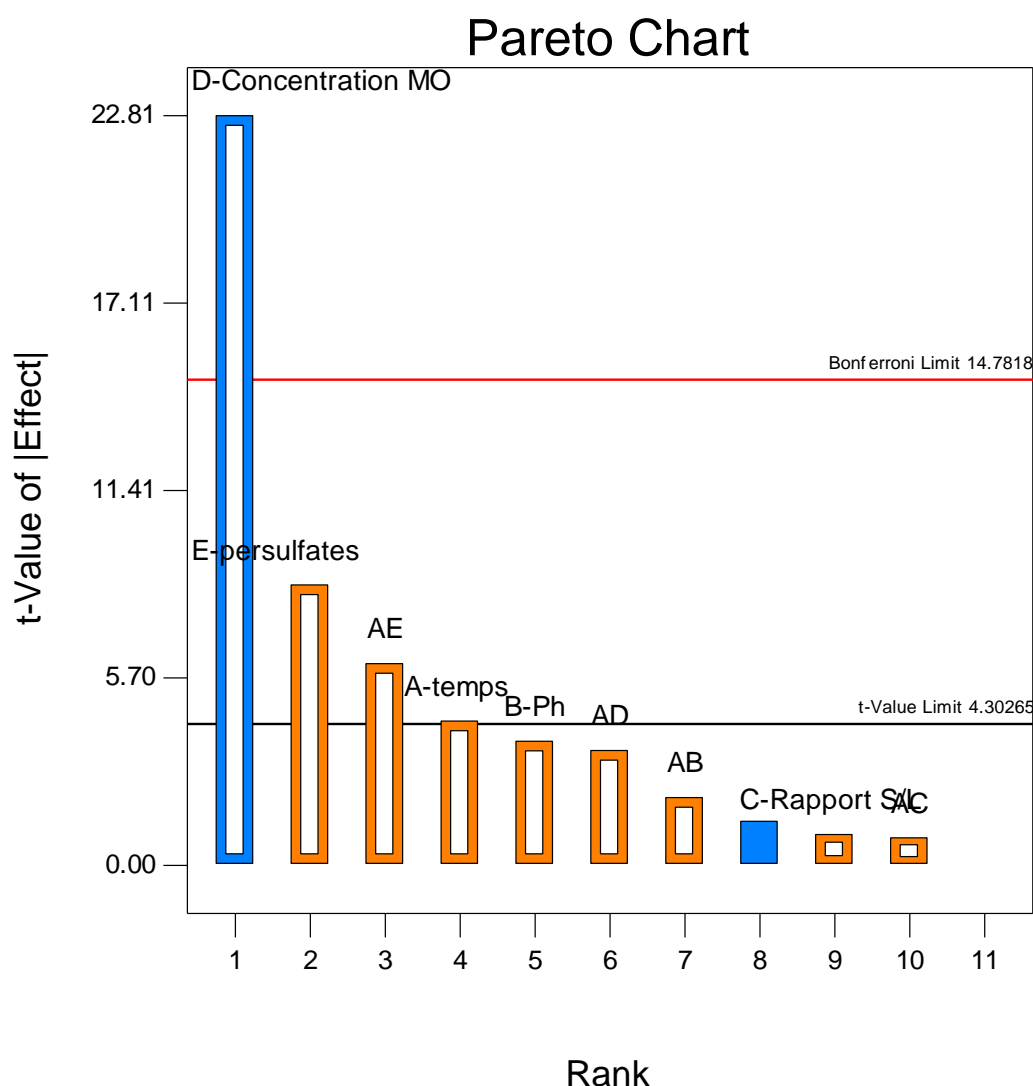
Comme mentionné précédemment, le but de l'étude actuelle n'était pas seulement d'éliminer le méthyle orange par photodégradation sur le MOF-5(Zn) élaboré, mais également d'augmenter l'efficacité de photodégradation sur ce photocatalyseur synthétique sélectionné. Cet objectif pourrait être atteint via l'application de PPB. La configuration expérimentale a été établie selon la matrice présentée dans le **tableau (7)**. En tant qu'approche de dépistage, la PPB est couramment utilisée pour étudier les principaux effets, où ils sont généralement profondément confondus avec les interactions factorielles [14,36-37]. Une réponse a été prise en compte pour l'étude en cours : R (Rendement de photodégradation). L'objectif était de maximiser cette réponse.

**Tableau 6 :** Résultats expérimentaux selon le plan de Plackett-Burman.

Expériences	Temps (min)	Ph	Rapport S/L (g/l)	Concentration (mg/l)	Persulfates (Mm)	R (%)
1	240	9	0,2	150	25	55,29
2	60	9	0,5	30	25	90,07
3	240	4	0,5	150	5	0
4	60	9	0,2	150	25	15,54
5	60	4	0,5	30	25	88,43
6	60	4	0,2	150	5	0
7	240	4	0,2	30	25	95,09
8	240	9	0,2	30	5	72,41
9	240	9	0,5	30	5	74,24
10	60	9	0,5	150	5	8,78
11	240	4	0,5	150	25	46,96
12	60	4	0,2	30	5	81,06

#### **I.2.1.1. Diagramme de Pareto :**

Le diagramme de Pareto des effets est un moyen pour identifier les facteurs les plus importants. D'après la **figure (15)**, on peut constater que le facteur le plus important est la concentration de MO et le rapport S/L. Le temps est un facteur le moins important alors que la température et le pH à un effet faible.



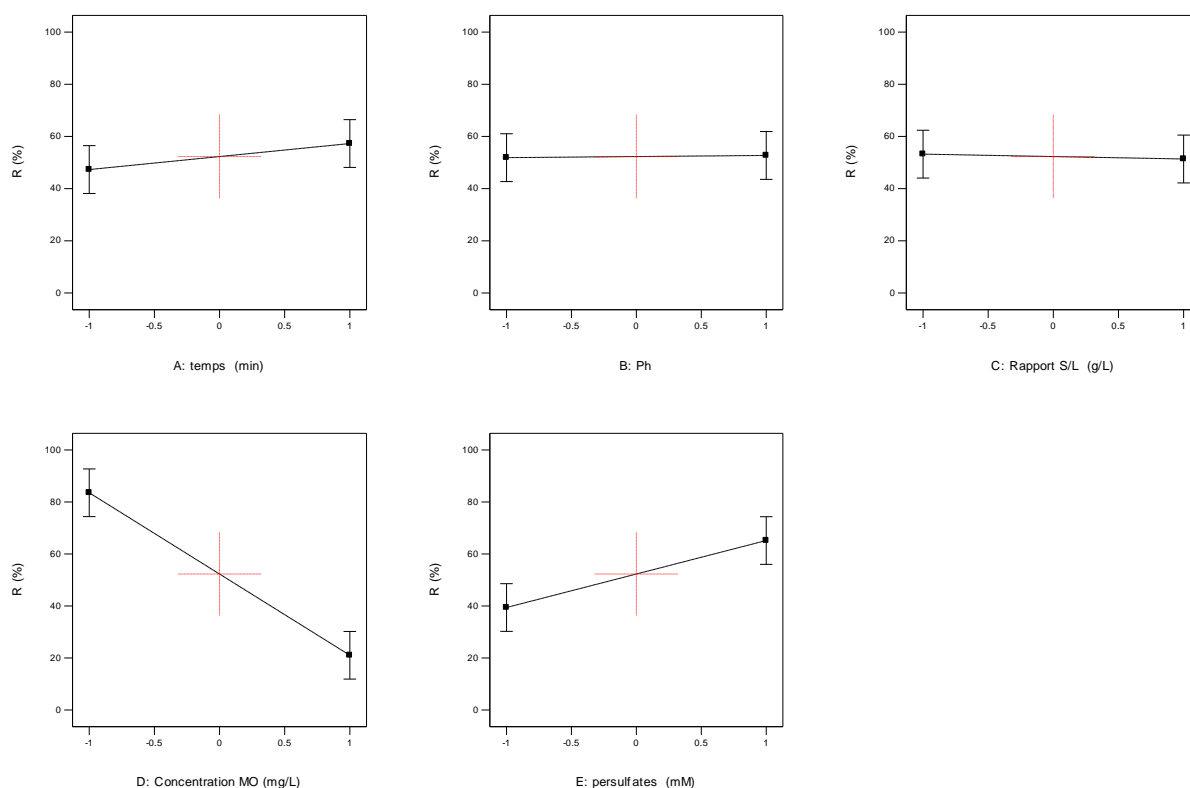
**Figure 15 :** Diagramme de Pareto des effets.

#### **I.2.1.2. Diagramme des effets principaux :**

Le diagramme des effets principaux est le plus utile quand il y a plusieurs facteurs, nous pouvons déduire l'influence de tous ces facteurs. Les effets que on un coefficient de contraste positif ou négatif élevé indique que le facteur a un impact significatif sur la réponse ; alors qu'un coefficient proche de zéro signifie que le facteur a peu ou pas d'effet.

D'après la figure (16), on remarque que les facteurs qui ont un coefficient de contraste positif élevé sur le rendement de photodégradation du méthyl orange (MO) est la dose des persulfates. Et ces qui ont un coefficient de contraste élevé mais négatif est la concentration du MO. Quant au temps, il a un effet négatif ainsi que le pH et la température, mais ces trois

derniers ayant un coefficient de contraste proche de zéro signifiant qu'ils ont peu ou pas d'effet.



**Figure 16 :** Diagramme des effets principaux pour R (%).

L'influence du temps sur la photodégradation du MO a été étudiée sur une gamme de temps allant de, 60 à 180 min comme la montre (la figure 16). L'augmentation du temps entraine une légère augmentation de rendement de photodégradation du MO.

L'influence du pH sur la photodégradation du MO a été étudiée sur une large gamme de pH allant de 4 à 9 comme le montre (la figure 16). On constate que la performance de photocatalyse est relativement stable dans une large gamme de pH, ce qui est d'une grande importance dans le traitement réel des eaux usées.

Le rapport solide-liquide est un paramètre important qui peut affecter considérablement son efficacité. L'influence de ce rapport sur la photodégradation du MO a été vérifiée dans l'intervalle de 0,2 à 0,5 g/L. Comme la montre (la figure 30). Le rendement de photodégradation de MO a légèrement augmenté avec l'augmentation du rapport solide/liquide.

L'influence de la concentration du MO sur la photodégradation est réalisée en variant la concentration de colorant MO de 30 à 150 mg/L. (la figure 30) montre que la dégradation

dépend de manière significative de  $C_0$  ; la vitesse de photodégradation diminue avec l'augmentation du  $C_0$ , tandis qu'une décoloration complète est rapidement atteinte pour les faibles valeurs de  $C_0$ . Ceci peut s'expliquer que de plus en plus de molécules d'MO sont adsorbées sur la surface du photocatalyseur, lorsque la concentration initiale du colorant est augmentée. Parce que de nombreux sites actifs sont occupés par les molécules de colorant, l'adsorption de MO par MOF-5(Zn) responsable du processus d'oxydation avancée (AOP) sur le photocatalyseur diminue, conduisant ainsi à une concentration réduite des radicaux  $O_2^{\bullet-}$  et  $^{\bullet}OH$ . En revanche, les concentrations élevées de  $C_0$  conduisent à la formation de plusieurs monocouches de colorant adsorbé à la surface du catalyseur et affaiblissent la pénétration de la lumière, inhibant ainsi considérablement le processus photo catalytique.

### I.2.2. Analyse des Variances (ANOVA) :

L'influence de six facteurs importants a été analysée statistiquement à l'aide du PBD. Les facteurs avec  $P < 0,05$  (niveaux de confiance  $> 95\%$ ) étaient supposé significatifs et choisi pour le prochain niveau d'optimisation par la conception de Box-Behnken (BB) de RSM. Une analyse de régression multiple a été appliquée aux résultats expérimentaux et adaptée à l'équation polynomiale du premier ordre représentée par Y.

$$Y = 52.30341 + 4.98671 \text{ temps} + 0.42333 \text{ pH} - 0.93165 \text{ Rapport S/L} - 31.25071 \text{ Concentration MO} + 12.88477 \text{ Température}.$$

Où Y dans l'équation. (4) est la réponse (le rendement de photodégradation).

Le tableau donne des informations sur les facteurs significatifs ( $P < 0,05$ ). La valeur du coefficient de détermination ( $R^2$ ) s'est avérée être de 0.9328, ce qui indiquait que 93,28 % de la variabilité pouvait être expliquée par le modèle sélectionné et ne pouvait expliquer que 6,72 % de la variabilité totale.

De plus, la valeur  $R^2$  prédite de 0.8768 s'est avérée être un accord inéquitable avec la valeur  $R^2$  ajustée de 0.7312 qui signifié la validité du modèle. Le tableau 6 montre les informations sur l'analyse statistique des données expérimentales à l'aide du test de Fischer pour l'analyse de la variance et fournit des informations détaillées sur les valeurs T et les valeurs P pour chaque variable indépendante qui ont servi d'outils pour identifier les facteurs significatifs affectant le processus. La valeur du modèle Fischer de 7,21 et la valeur p d'ont été obtenues.

	Sum of		Mean	F	p-value	
Source	Squares	Df	Square	Value	Prob > F	
Model	14022.47	5	2804.49	16.66	0.0018	Significant
<i>A-temps</i>	<i>298.41</i>	<i>1</i>	<i>298.41</i>	<i>1.77</i>	<i>0.2314</i>	
<i>B-Ph</i>	<i>2.15</i>	<i>1</i>	<i>2.15</i>	<i>0.013</i>	<i>0.9137</i>	
<i>C-Rapport S/L</i>	<i>10.42</i>	<i>1</i>	<i>10.42</i>	<i>0.062</i>	<i>0.8119</i>	
<i>D-Concentration MO</i>	<i>11719.28</i>	<i>1</i>	<i>11719.28</i>	<i>69.62</i>	<i>0.0002</i>	
<i>E-persulfates</i>	<i>1992.21</i>	<i>1</i>	<i>1992.21</i>	<i>11.83</i>	<i>0.0138</i>	
Residual	1010.01	6	168.34			
Cor Total	15032.48	11				

### I.3. Optimisation des facteurs paramétriques de photodégradation de Méthyl Orange par le MOF-5 (Zn) :

Le plan d'expérience Plackett–Burman est une première étape pour déterminer les paramètres les plus importants d'exploitation pour élimination par photodégradation le Méthyl Orange par MOF-5(Zn). Cependant pour améliorer l'efficacité de ce processus une optimisation des de ces paramètres peut être effectuée par la méthodologie de surface de réponse (RSM) en utilisant un plan d'expérience de second ordre.

#### I.3.1. Plan de Box-Behnken :

A partir des résultats obtenus ci-dessus en utilisant le plan Plackett-Burman, il a été montré que le rapport S/L, la dose de Persulfate **et** la concentration de Méthyl Orange (MO) étaient les paramètres les plus importants sur la photodégradation de Méthyl Orange.

Pour améliorer la capacité de photodégradation, un second plan d'expérience doit être effectué en utilisant uniquement avec les paramètres les plus importants. Un plan Box Behnken avec trois paramètres devient donc très utile pour optimiser la photodégradation de Méthyl Orange (MO). Les effets de ces trois paramètres et leurs interactions ont été étudiés dans des intervalles plus larges par rapport au plan de criblage (Plackett-Burman), tout en gardant les autres conditions opératoires constantes (pH =6.5, température= 20°C et temps =1h). Les expériences ont été réalisées selon le plan Box Behnken (tableaux 9 ,10).



**Tableau 7** : paramètre des effets du plan de Box-Behnken.

Paramètres	Unité	Niveaux		
		Valeurs minimales (-1)	0	Valeur maximales (+1)
Rapport (s/l)	g/L	0,2	0,35	0,5
Persulfate (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Mm	5	15	25
Concentration de MO	mg/L	30	90	150

**Tableau 8** : Résultats expérimentaux selon le plan de Box-Behnken.

	Rapport (s/l) (g/l)	Persulfate (mM)	Concentration MO (g/L)	R (%)
1	0,2	5	90	68,7994
2	0,5	5	90	69,4855
3	0,2	25	90	81,3358
4	0,5	25	90	78,2500
5	0,2	15	30	94,0777
6	0,5	15	30	94,7327
7	0,2	15	150	76,6528

8	0,5	15	150	48,9195
9	0,35	5	30	88,3464
10	0,35	25	30	94,3692
11	0,35	5	150	22,4330
12	0,35	25	150	64,3974
13	0,35	15	90	74,5080
14	0,35	15	90	73,0904
15	0,35	15	90	59,9026

### I.3.2. Plan d'expérience et analyse statistique :

#### I.3.2.1. Estimation des Coefficients par régression pour la réponse R (%) :

Logiciel Design Expert 10 a été utilisé pour exécuter les résultats de la matrice précédente. Le tableau suivant regroupe les effets d'interaction, les coefficients de régression, le modèle Fischer F value et la p-value.

**Tableau 9 :** les effets d'interaction, les coefficients de régression, le modèle Fischer F value et la p-value.

	Coefficient		Standard	95% CI	95% CI	
Factor	Estimât	Df	Errer	Low	High	VIF
Intercept	72,62	1	2,76	66,54	78,70	
A-Rapport(s/l)	-3,68	1	3,78	-12,01	4,64	1,00
B-persulfate(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	8,66	1	3,78	0,34	16,98	1,00

C-Concentration MO	-19,89	1	3,78	-28,21	-11,57	1,00
AB	-0.94	1	4.78	-11.96	10.07	1.00
AC	-7.10	1	4.78	-18.11	3.92	1.00
BC	8.99	1	4.78	-2.03	20.00	1.00

**Avec :**

R-Squared 0,8578

Adj R-Squared 0,7511

Pour vérifier l'adéquation du modèle, le coefficient de détermination ( $R^2$ ) a été utilisé. Une valeur  $R^2$  proche de 1 signifie une meilleure corrélation entre les réponses expérimentales et prédites. Ainsi, plus  $R^2$  est proche de 1, plus le modèle est considéré comme adéquat. Dans ce modèle, la valeur du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) de 0,8578 est incompatible avec la valeur ajustée du coefficient de détermination ( $R^2_{adj}$ ) de 0,7511 pour la signification du modèle. Par conséquent, ces valeurs n'indiquent pas une bonne adéquation et une signification élevée pour le modèle statistique [52].

$R = 72,62 - 3,68 \text{ Rapport S/L} + 8,66 \text{ persulfate} - 19,89 \text{ Concentration} - 0,94 \text{ Rapport S/L} * \text{persulfate} - 7,10 \text{ Concentration} * \text{Rapport S/L} + 8,99 \text{ persulfate} * \text{Concentration}$

#### **I.2.2.2. Analyse des Variances (ANOVA) :**

L'analyse des variances (ANOVA), présentée dans le **tableau 10**, a été utilisée pour évaluer les résultats. L'ANOVA est utilisée pour déterminer si le modèle prédit est significatif et adéquat.

**Tableau 10 : L'analyse des variances du modèle.**

	Sum of		Mean	F	p-value	
Source	Squares	Df	Square	Value	Prob > F	
Model	4401.73	6	733.62	8.04	0.0048	Significant
<i>A-Rapport S/L</i>	<i>108.62</i>	<i>1</i>	<i>108.62</i>	<i>1.19</i>	<i>0.3070</i>	
<i>B-persulfates</i>	<i>600.11</i>	<i>1</i>	<i>600.11</i>	<i>6.58</i>	<i>0.0334</i>	
<i>C-Concentration MO</i>	<i>3165.02</i>	<i>1</i>	<i>3165.02</i>	<i>34.69</i>	<i>0.0004</i>	
<i>AB</i>	<i>3.56</i>	<i>1</i>	<i>3.56</i>	<i>0.039</i>	<i>0.8484</i>	
<i>AC</i>	<i>201.48</i>	<i>1</i>	<i>201.48</i>	<i>2.21</i>	<i>0.1756</i>	
<i>BC</i>	<i>322.95</i>	<i>1</i>	<i>322.95</i>	<i>3.54</i>	<i>0.0967</i>	
Residual	729.95	8	91.24			
<i>Lack of Fit</i>	<i>600.20</i>	<i>6</i>	<i>100.03</i>	<i>1.54</i>	<i>0.4441</i>	<i>not significant</i>
<i>Pure Error</i>	<i>129.75</i>	<i>2</i>	<i>64.87</i>			
Cor Total	5131.68	14				

Les résultats de l'analyse des variances du modèle proposé conduisent à cette conclusion :

La valeur F du modèle de 8.04 implique qu'il y a 0.48 % de chances qu'une valeur F aussi élevée puisse se produire en raison du bruit. "Les valeurs de ""Prob > F"" inférieures à 0,0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. " Dans ce cas, C'est un terme du modèle significatif. Les valeurs supérieures à 0,1000 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. S'il existe de nombreux termes de modèle non significatifs

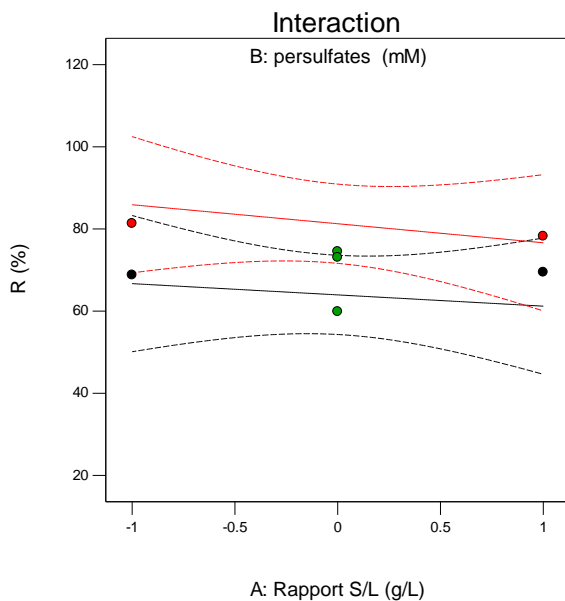
### **I.2.2.3. Effets principaux et interactions :**

#### ***I.2.2.3.1. Effets d'interaction :***

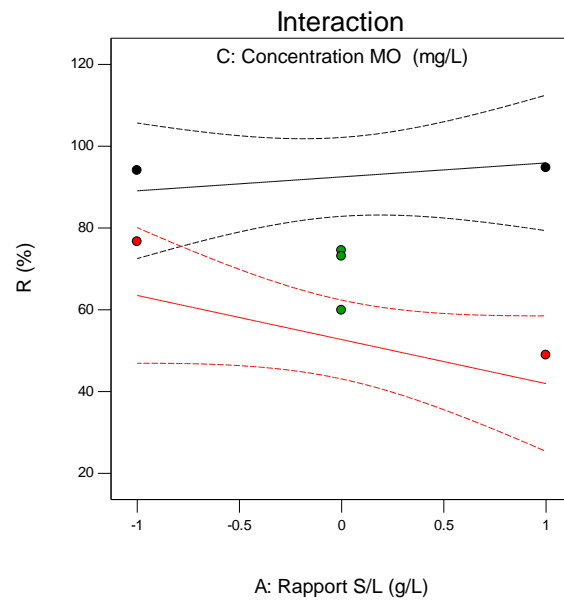
L'effet des interactions est relatif à l'influence combinée entre deux paramètres en question. Certaines interactions peuvent avoir un effet positif sur la variation de la réponse, tandis que d'autres ont un effet négatif ou nul. Les effets, Rapport S/L et Persulfate, Rapport S/L et Concentration du (MO), Concentration de (MO) et Persulfate ont été étudiés. Leurs tracés sont

regroupés dans la figure 11). On constate l'effet des interactions Rapport- Persulfate (figure 11(a)) et Rapport- concentration (figure 11 (b)) ne sont pas important. En effet, ils ne sont pas significatifs et n'ont aucun effet sur le rendement. Par contre, l'interaction Concentration-Persulfate (figure 11 (c)) est significative et a un effet important sur le rendement.

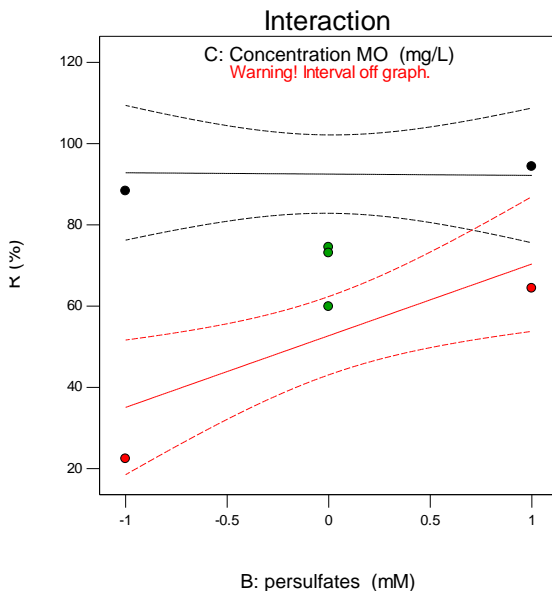
(a)



(b)



(c)



**Figure 11** : Représentation des effets des interactions sur la variation du rendement R (%).

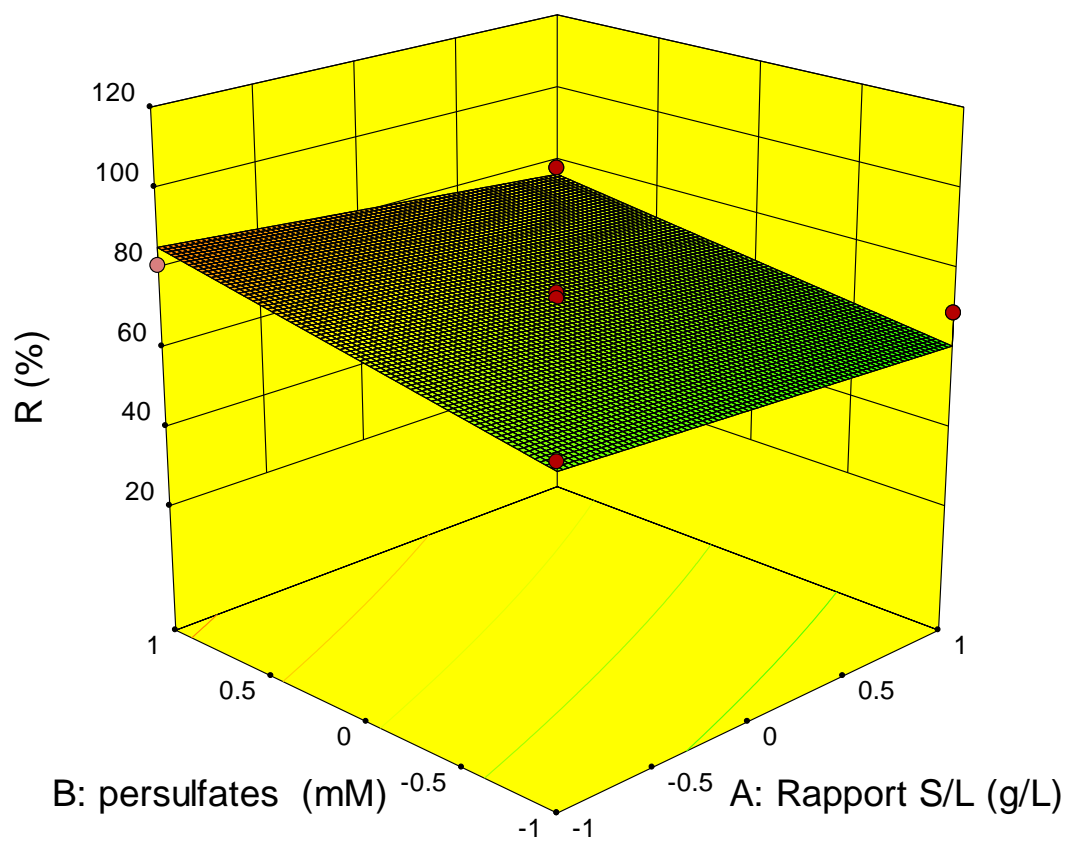
#### 1.2.2.3.2. Surface de réponse et optimisation :

L'équation du modèle nous a permis de tracer les surfaces de réponse en 3D afin d'éclaircir l'effet des différents paramètres tels que les effets principaux et les effets d'interaction de deux facteurs sur le rendement de photodégradation du MO par le MOF-5(Zn). Les résultats sont regroupés dans (la figure 18). Cette dernière montre les surfaces de réponse en 3D des effets individuels et d'interaction des paramètres qui influencent le processus de photodégradation des MO sur le MOF-5(Zn). Les courbes 3D ont été tracées en faisant varier deux paramètres dans le domaine expérimental, tandis que le troisième paramètre est maintenu constant (au niveau central). Il s'avère que le rendement de photodégradation plus élevé peut-être atteinte à des doses élevées du persulfate et à un rapporte S/L faible comme la montre (la figure 18 (a)). Cependant, concernant l'effet de Rapport S/L de MOF-5(Zn) sur le rendement de photodégradation du MO, selon les résultats de (la figure 18 (b)), nous pouvons conclure que le rendement plus élevé peut être obtenu lorsque la concentration du MO est faible et un rapporte S/L élevé, et selon (la figure 18 (c)), le rendement est élevé lorsque la concentration du MO diminue et la dose de persulfates augmente. L'optimisation des conditions de fonctionnement a été réalisée grâce à la fonctionnalité "optimiser" ; Les valeurs optimales sont :

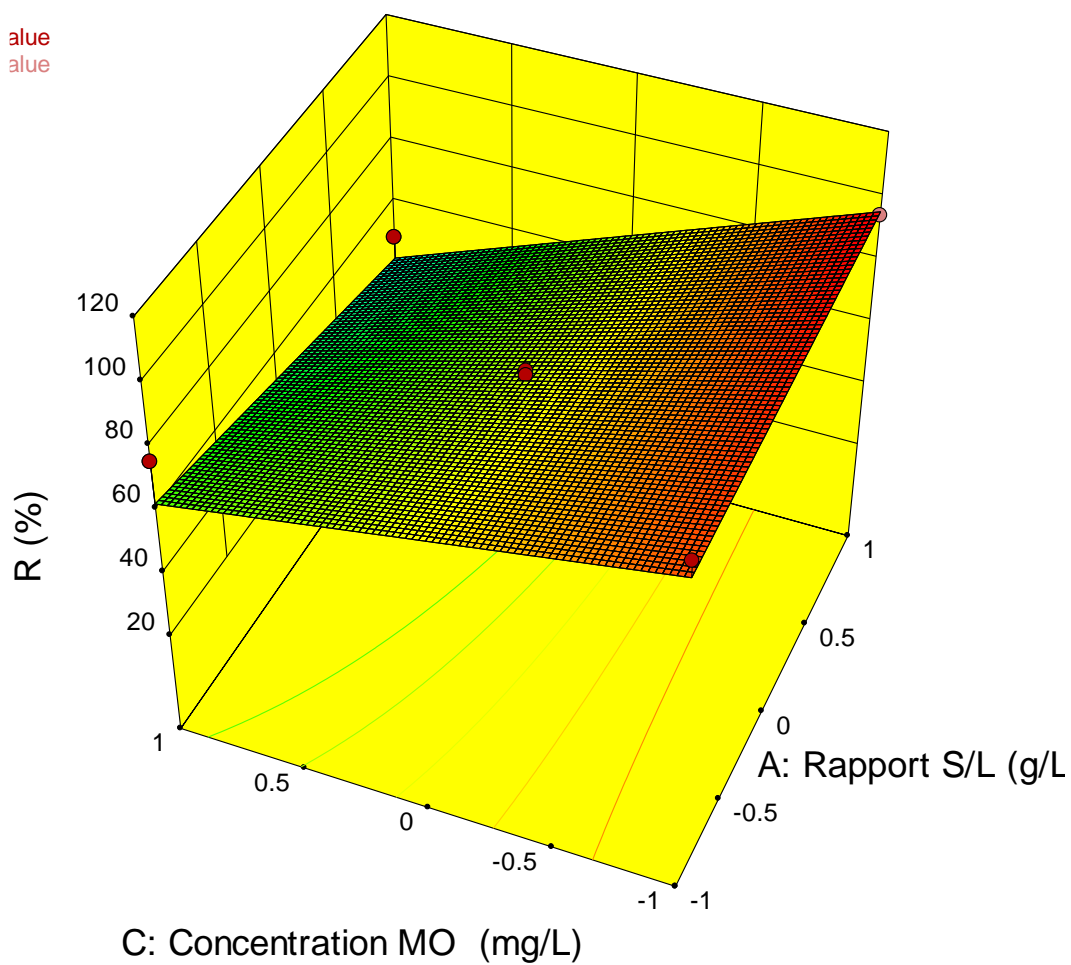
- Persulfates = 35 mM
- Rapport S/L = 0,075 g /L
- Concentration (MO) : C= 75 mg/l.

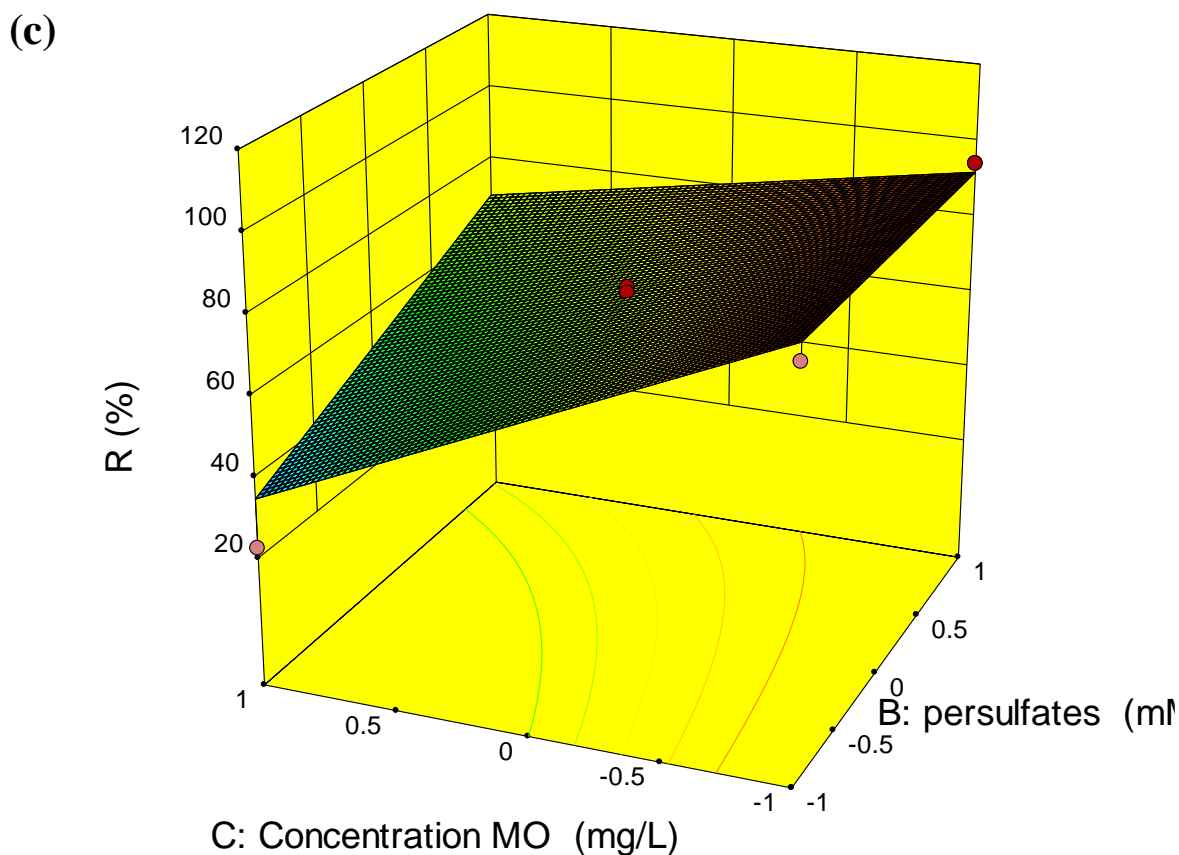
L'ensemble de ces résultats nous permettent de conclure que le modèle décrit bien les observations expérimentales de la photodégradation du MO sur le MOFs-5(Zn). Donc, il est validé.

(a)



(b)





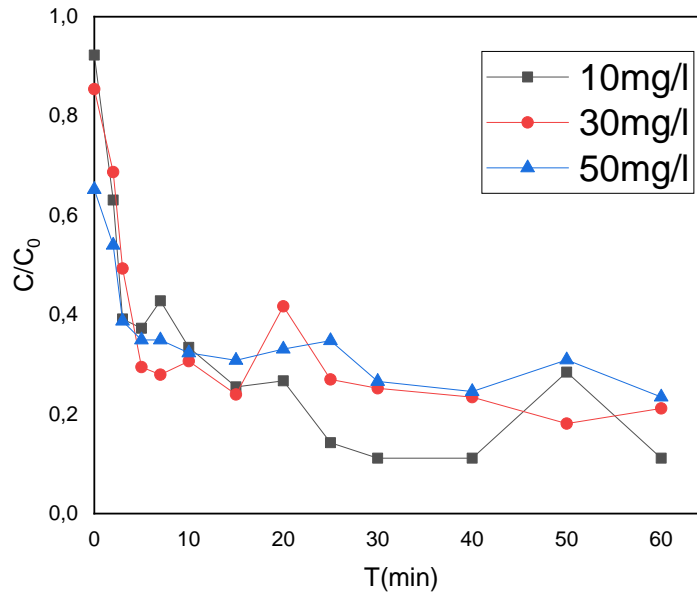
**Figure 18 :** Représentation du tracé de la surface de réponse de R (%), (a) interaction Rapport S/L\*Persulfate, (b) interaction Rapport S/L\*Concentration du (MO), (c) interaction Concentration de (MO)\*Persulfate.

## I.4. Etude Cinétique de la photodégradation

### I.4.1. Cinétique de la photo dégradation

Une étude cinétique de la photodégradation du MO au soleil en fonction de la concentration initiale de ce polluant organique a été réalisée par exposition à une dose fixe de MOF-5(Zn) (0,35g/l) à température ambiante et sous forme libre. Ajuster le pH en changeant la concentration initiale de MO de 10 à 50 mg/l. (La figure 19 ) rapporte la cinétique de dégradation pour chaque concentration initiale.





**Figure 19 :** Variation de la cinétique de photodégradation du MO en fonction de sa concentration (pH ~ 6,3, dose de catalyseur = 0,35 g/L et T = 25°C).

On constate, lorsqu'on irradie la solution, le MO est totalement éliminé pour les différentes concentrations. Le temps nécessaire pour l'élimination totale de MO croît avec la concentration. En outre, plus la concentration du MO est importante, plus il met de temps à éliminer. Ceci est expliqué par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées ( $SO_4^{\bullet-}$ ,  $OH^{\bullet}$ ). De plus, à forte concentration, peut être attribuée à la diminution des sites actifs due à la compétition des intermédiaires.

Pour décrire la cinétique de dégradation de MO, nous nous sommes inspirés des résultats de la littérature, généralement les cinétiques de dégradation des polluants organiques sont de l'ordre 1, ce résultat a été vérifié par d'autres auteurs avec une vitesse donnée par

l'équation suivant :

$$r = \frac{dC}{dt} = K_{app} \cdot C_0 \quad (12)$$

L'intégration de cette équation (avec la condition limite :  $C=C_0$  pour  $t=0$ )

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app} \cdot t \quad (13)$$

Où

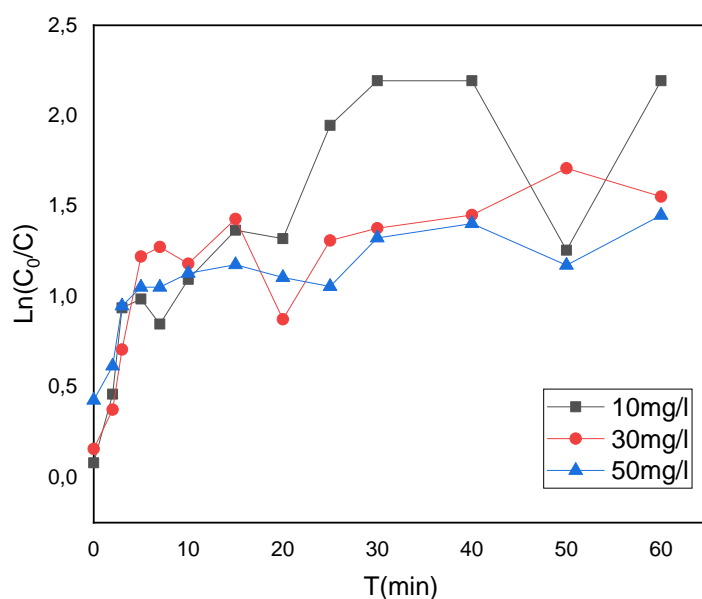
C : la concentration du composé à l'instant t (mg/L)

C0 : la concentration initiale du composé après l'équilibre d'adsorption (mg/L)

Kapp : la constante de vitesse apparente (min<sup>-1</sup>)

t : le temps d'irradiation (mn)

Nous avons tracé  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps, l'obtention d'une droite indique une cinétique apparente de disparition de MO d'ordre 1



**Figure 20 :** Variation de la cinétique de photodégradation du MO en fonction de sa ln concentration (pH ~ 6,3, dose de catalyseur = 0,35 g/L et T = 25°C).

La bonne linéarité de la relation entre  $\ln(C_0/C)$  et le temps t, montre que la vitesse de disparition du MO suit une cinétique de pseudo ordre 1. Cette constante est caractéristique du processus photocatalytique global, adsorption et photodégradation en accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). De plus, ce résultat indique que le processus est limité par la diffusion des molécules de MO vers les sites actifs de MOF-5(Zn). Autrement dit, l'adsorption de MO est l'étape limitant de la photodégradation. Les constantes de vitesse apparentes Kapp sont représentées dans le tableau 12.

**Tableau 12 :** Les constantes de vitesse Kapp à différentes concentrations initiales.

C <sub>0</sub> (mg/l)	10	30	50

$k_{app}(\text{min}^{-1})$	0,74599	0,76788	0,84492
$R^2$	0,60003	0,53011	0,5677

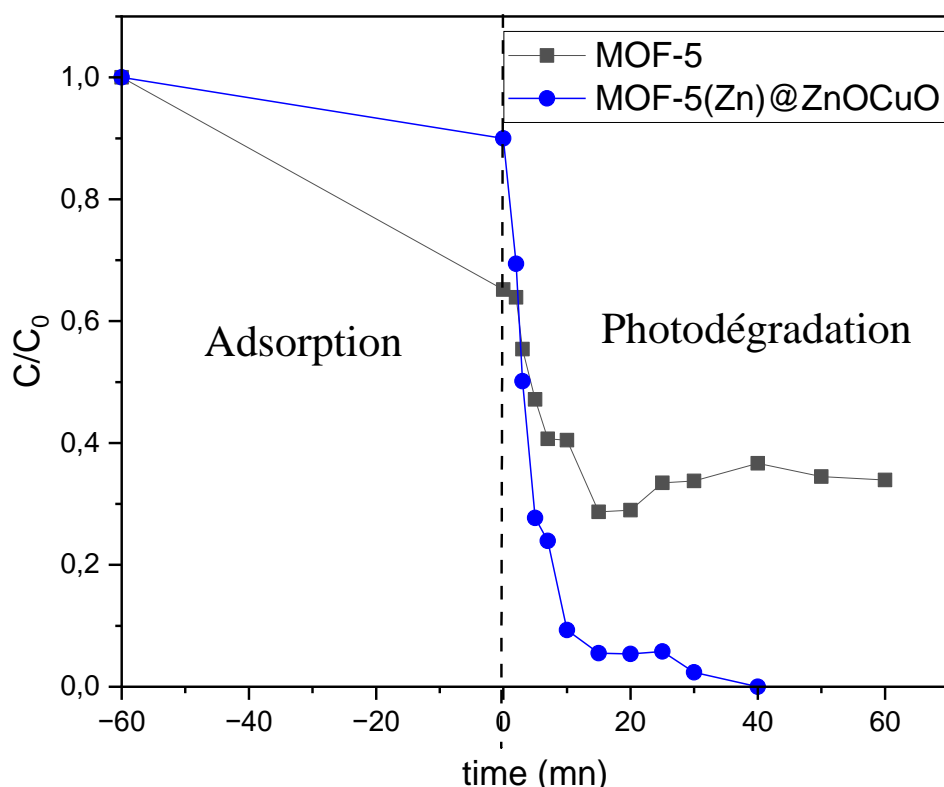
D'après les valeurs du tableau 12. Nous remarquons que les constantes de vitesses apparentes  $K_{app}$  augment avec la d'immunisation de la concentration initiale de MO. Ces résultats peuvent être expliqués par la compétition adsorption/désorption entre les molécules MO et les intermédiaires issus de sa dégradation, qui pourraient être moins considérable pour une haute concentration en solution.

#### **I.4.2. Performances d'adsorption et d'oxydation photocatalytique du composite MOF-5(Zn)ZnOCuO élaboré**

L'activation catalytique hétérogène du persulfate pour le traitement des eaux usées suscite un intérêt croissant dans la recherche. Il est donc essentiel de trouver un matériau activé durable, économique et efficace pour le traitement des eaux usées. Pour arriver à cette objective, le matériau composite MOF-5(Zn)ZnOCuO présentant de bonnes propriétés catalytiques a été élaboré.

Des tests comparatifs de la capacité d'adsorption et de photodégradation sous lumière solaire du méthylorange ont été réalisés pour le composite MOF-5(Zn)ZnOCuO et son substrat - MOF-5(Zn).

Dans ce sens, nous avons choisi les conditions opératoires optimales pour l'élimination du MO par le substrat - MOF-5(Zn) - que nous avons atteint précédemment. (La figure 21) rapporte les cinétiques de dégradation de chaque matériau élaboré.



**Figure 21** : Variation de la cinétique de photodégradation du MO du composite MOF-5(Zn)ZnOCuO et son substrat - MOF-5(Zn) -.

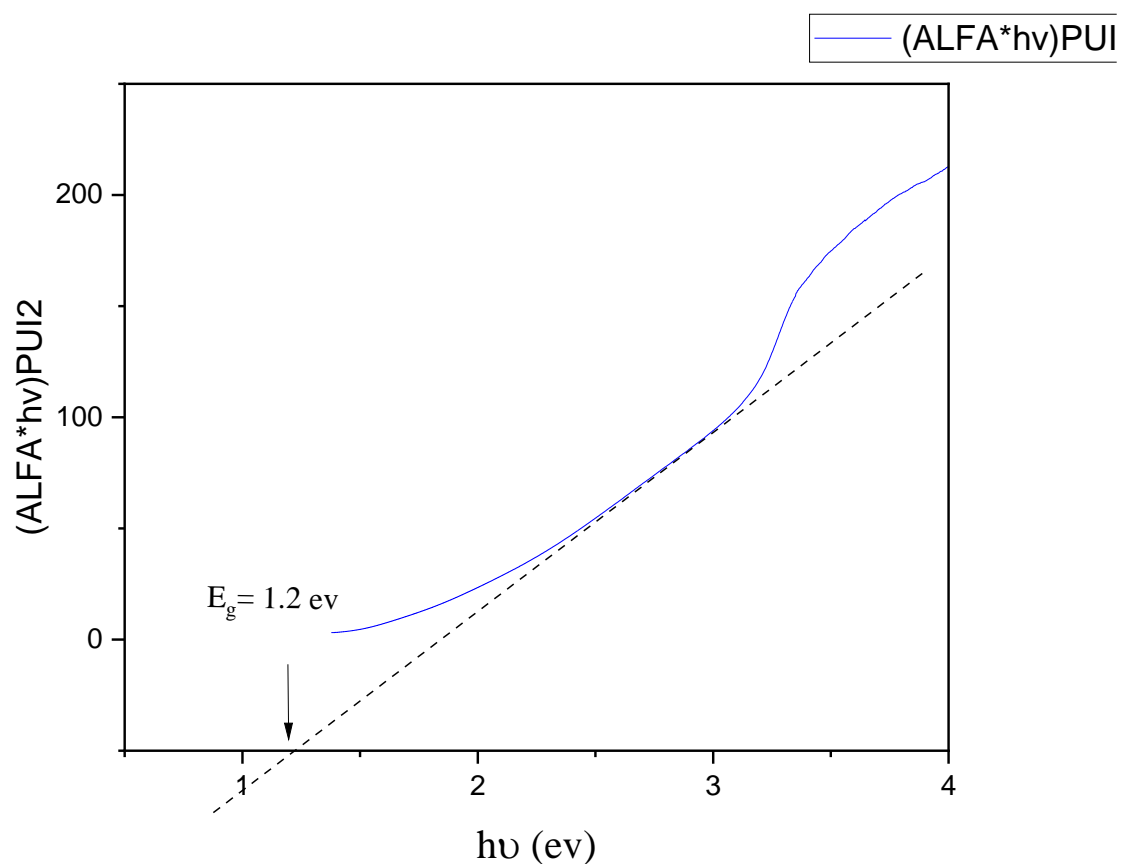
D'après ces résultats, on observe que la capacité d'adsorption du composite MOF-5(Zn)ZnOCuO est faible par rapport à celle de MOF-5(Zn). Cela peut être expliqué par la morphologie différant de la structure du composite qui fournit moins de sites de liaison, ce qui conduit à des mauvaises propriétés d'adsorption résultant de la forte dispersion des phases de l'oxyde de zinc et de cuivre à la surface du composite.

Lorsqu'on ajoutée des persulfates à la solution pour initier la réaction photodégradation après avoir atteint l'équilibre d'adsorption. Après 10 minutes de réaction, environ 90 % de MO a été éliminé par photodégradation dans le système MOF-5(Zn)ZnOCuO/persulfates, alors que seulement 60 % de MO ont été éliminés dans le système MOF-5(Zn)/persulfates.

On observe également que lorsque la solution est irradiée, le MO est complètement éliminé pour le système MOF-5(Zn)ZnOCuO/persulfates en 40 minutes, alors que le système MOF-5(Zn)/persulfates n'atteint pas l'élimination complète, où il atteint d'éliminer seulement 66 % du MO par le processus de photocatalytique, et 77 % par le processus d'adsorption et de photocatalytique combinés. Pour expliquer le comportement des matériaux élaborés, les réponses optiques de MOF5(Zn) et de composite MOF-5(Zn)ZnOCuO ont été examinées par spectroscopie UV-vis. Comme la montre (les figures 10 et 12). Le MOF-5(Zn), n'a pas d'absorption dans la région visible, tandis que MOF-5(Zn)ZnOCuO montre une absorption dans la région de lumière visible. On peut

observer aussi que le bord d'absorption des photocatalyseurs MOF-5(Zn)ZnOCuO élaboré est déplacé vers une longueur d'onde plus longue. Ce changement devrait être dû à l'imprégnation des oxydes semi-conducteurs (ZnO et CuO) sur le MOF-5 (Zn) élaborés.

Cette étude a démontré que la dégradation de la matière organique dans le système MOF-5(Zn)ZnOCuO/persulfates et impliquait un couplage des processus d'adsorption et de photodégradation, ce qui en fait un grand potentiel d'application pratique. Les résultats ont démontré également que l'utilisation du composite MOF-5(Zn)ZnOCuO catalytiques hétérogènes dotés d'une capacité d'adsorption et une capacité importante photocatalytique pourrait constituer une stratégie économique et bénéfique.



**Figure 22 :** Transition de bande interdite indirecte du MOF-5(Zn)ZnOCuO synthétisé.

## Conclusion générale :

- Le MOF suscite un grand intérêt comme classe innovante de matériau fonctionnel en raison de leur structure.
- La méthode de synthèse au reflux a été utilisée pour obtenir des solides mieux cristallisés.
- Les structures de ces matériaux ont été identifiées par DRX et concordent à celle d'international centre de données de diffraction (ICDD). La technique de DRX a permis la détection de coexistence de deux structures du ZnO et CuO.
- Les transitions optiques confirment ainsi le comportement semi-conducteur du matériau

### MOF-5(Zn) synthétisé

- La dégradation photocatalytique du méthyle orange étudiée photocatalyseur produit par le persulfate en solution aqueuse sous irradiation solaire comme un capteur électronique.
- Lorsqu'on irradie la solution, le MO est totalement éliminé pour les différentes concentrations. Le temps nécessaire pour l'élimination totale de MO croît avec la concentration. En outre, plus la concentration du MO est importante, plus il met de temps à éliminer
- La dégradation photocatalytique du méthyle orange étudiée photocatalyseur produit par le persulfate en solution aqueuse sous irradiation solaire comme un capteur électronique. Test comparatif de dégradation photocatalytique de ces matériaux ont montré que le catalyseur MOF-5(Zn) était plus efficace.
- Évolution de la constante de vitesse Kapp pour différentes concentration initiales de MO, il a été montré que les constantes apparentes de dégradation des colorants étudiés variaient avec augmentez la concentration initiale. la cinétique de dégradation suit le modèle suivant langmuir-Hinshelwood.
- Enfin, de ces résultats, on peut conclure que les matériaux de type MOF(Zn) ont importance pratique et vastes perspectives d'application de la protection de l'environnement.
- Nous avons appliqué un plan de Plakett-Burman et plan de Box-Behnken quantifie d'une l'influence de chaque paramètre sur le rendement d'élimination pour la photocatalyse respectivement.

## Références

- [1] : mémoire master, Synthèse, caractérisation et étude des propriétés thermodynamiques d'hydrogénation de nano composite matériaux poreux / métaux-alliages
- [2] : mémoire master RIAHI Hanane, Synthèse et Caractérisation de MOFs dérivés de Zn (II) et de Cr (III) benzendicarboxylate
- [3] : M. Barkat, D. Nibou, S. Amokrane, S. Chegrouche, et A. Mellah, « Uranium (VI) adsorption on synthesized 4A and P1 zeolites: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies », Comptes Rendus Chim., vol. 18, no 3, p. 261-269, 2015.
- [4] : E. H. Mekatel, S. Amokrane, A. Aid, D. Nibou, et M. Trari, « Adsorption of methyl orange on nanoparticles of a synthetic zeolite NaA/CuO », Comptes Rendus Chim., vol. 18, no 3, p. 336-344, 2015
- [5] : E. Haque, J. W. Jun, S. N. Talapaneni, A. Vinu, et S. H. Jung, « Superior adsorption capacity of mesoporous carbon nitride with basic CN framework for phenol », J. Mater. Chem., vol. 20, no 48, p. 10801-10803, 2010.
- [6] : Y. Wang, R. T. Yang, et J. M. Heinzel, « Desulfurization of jet fuel by  $\pi$ -complexation adsorption with metal halides supported on MCM-41 and SBA-15 mesoporous materials », Chem. Eng. Sci., vol. 63, no 2, p. 356-365, 2008
- [7] : J.-R. Li, R. J. Kuppler, et H.-C. Zhou, « Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks », Chem. Soc. Rev., vol. 38, no 5, p. 1477-1504, 2009
- [8] : J. Liu, P. K. Thallapally, B. P. McGrail, D. R. Brown, et J. Liu, « Progress in adsorption-based CO<sub>2</sub> capture by metal-organic frameworks », Chem. Soc. Rev., vol. 41, no 6, p. 2308-2322, 2012.
- [9] : Département de Chimie. Mémoire. Présenté par. Mlle BENNABI Souad. En Vue de l'obtention du diplôme de. MAGISTER. Option : Chimie des Polymères
- [10],[11] MANSOURI.T, « Valorisation de matériaux non métalliques dans le traitement des effluents liquides toxiques », Thèse de doctorat Université des sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2021
- [12] : DOUFENE. N, « Intensification de l'élimination de polluants émergents par procédé séparatif : Modélisation et optimisation », Thèse de doctorat Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2019.

[13] : ADSORPTION (site de web scientifique).

[14] : DGOUAMBI. N, « Photodégradation de composés organiques à impact environnemental », Thèse de doctorat Université Badji Mokhtar-Annaba,2018.

[15] : KHALDI. B et BRAHIMI. W, « Elaboration d'un semi-conducteur TiO<sub>2</sub> supporté sur la zéolite. Application à la dégradation du vert de malachite et du bleu de méthylène », Mémoire de master Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira,2022.

[16] : S.L.C. Ferreira, R.E. Bruns, H.S. Ferreira, G.D. Matos, J.M. David, G.C. Brand, E.G.P. Silva, P.S. Reis, A.S. Souza, W.N.L. Santos, Box-Behnken design : An alternative for the optimization of analytical methods, 597 (2007) 179–186. Doi : 10.1016/j.aca.2007.07.011.

[17] : E.A.A. M., R. Chidambaram, Rice husk as a low cost nanosorbent for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid removal from aqueous solutions, Ecol. Eng. 92 (2016) 97– 105. Doi : <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.03.020>.

[18] : M.Ş. Tanyildizi, Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull, Chem. Eng. J. 168 (2011) 1234–1240. Doi : <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.021>.

[19] : H. Kalavathy M, I. Regupathi, M.G. Pillai, L.R. Miranda, Modelling, analysis and optimization of adsorption parameters for H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>activated rubber wood sawdust using response surface methodology (RSM), Colloids Surfaces B Biointerfaces. 70 (2009) 35– 45. Doi : 10.1016/j.colsurfb.2008.12.007.

[20] : H.Z. Khafri, M. Ghaedi, A. Asfaram, M. Safarpour, Synthesis and characterization of ZnS:Ni-NPs loaded on AC derived from apple tree wood and their applicability for the ultrasound assisted comparative adsorption of cationic dyes based on the experimental design, Ultrason. Sonochem. 38 (2017) 371–380. Doi : 10.1016/j.ultsonch.2017.03.033.

[21] : E. Sharifpour, H. Haddadi, M. Ghaedi, Optimization of simultaneous ultrasound assisted toxic dyes adsorption conditions from single and multi-components using central composite design :

Application of derivative spectrophotometry and evaluation of the kinetics and isotherms, Ultrason. Sonochem. 36 (2017) 236–245. doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.11.011.

[22] : Y. Ding, M. Sartaj, Statistical analysis and optimization of ammonia removal from aqueous solution by zeolite using factorial design and response surface methodology, J. Environ. Chem. Eng. 3 (2015) 807–814. doi: 10.1016/j.jece.2015.03.025.



[23] : U. Guyo, T. Makawa, M. Moyo, T. Nharingo, B.C. Nyamunda, T. Mugadza, Application of response surface methodology for Cd (II) adsorption on maize tassel-magnetite nanohybrid adsorbent, J. Environ. Chem. Eng. 3 (2015) 2472–2483. Dio : 10.1016/j.jece.2015.09.006.

[24] : A. Asfaram, M. Ghaedi, S. Hajati, A. Goudarzi, E.A. Dil, Screening and optimization of highly effective ultrasound-assisted simultaneous adsorption of cationic dyes onto Mn-doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-nanoparticle-loaded activated carbon, Ultrason. Sonochem. 34 (2017) 1– 12. Doi : 10.1016/j.ultsonch.2016.05.011.

[25] : P.R. Choudhury, P. Bhattacharya, S. Ghosh, S. Majumdar, S. Saha, G.C. Sahoo, Removal of Cr (VI) by synthesized titania embedded dead yeast nanocomposite : Optimization and modeling by response surface methodology, J. Environ. Chem. Eng. 5 (2017) 214–221. doi: 10.1016/j.jece.2016.11.041.

[26] : WANG, J., & WAN, W. (2009). Experimental design methods for fermentative hydrogen production : A review. International Journal of Hydrogen Energy, 34(1),235–244.

[27] : Pan, C. M., Fan, Y. T., Xing, Y., Hou, H. W., & Zhang, M. L. (2008). Statistical optimization of process parameters on biohydrogen production from glucose by Clostridium sp. Fanp2. Bioresource Technology, 99(8), 3146–3154.

[28] : K.P. Singh, S. Gupta, A.K. Singh, S. Sinha, Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach, J. Hazard. Mater. 186 (2011) 1462–1473. Dio : 10.1016/j.jhazmat.2010.12.032.

[29] : J.N. Sahu, J. Acharya, B.C. Meikap, Response surface modeling and optimization of chromium (VI) removal from aqueous solution using Tamarind Wood activated Carbon in batch process, J. Hazard. Mater. 172 (2009) 818–825. Dio : 10.1016/j.jhazmat.2009.07.075.

[30] : M.I. Rodrigues, A.F. Iemma, Experimental Design Process and Optimization, 2015.

[31] : S. Dashamiri, M. Ghaedi, A. Asfaram, F. Zare, S. Wang, Multi-response optimization of ultrasound assisted competitive adsorption of dyes onto Cu (OH)<sub>2</sub>-nanoparticle loaded activated Carbon :Centracompositedesign,Ultrason.SonoChemistry(2016).Dio: 10.1016/j.ultsonch.2016.06.007.

[32] : M.T. Tanyildizi, Modeling of adsorption isotherms and kinetics of reactive dye from aqueous solution by peanut hull, Chem. Eng.J.168(2011)1234–1240. Doi : 10.1016/j.cej.2011.02.021.

[33] : T. Van Thuan, B.T.P. Quynh, T.D. Nguyen, V.T.T. Ho, L.G. Bach, Response surface methodology approach for optimization of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>and Pb<sup>2+</sup>adsorption using KOH-activated

carbon from banana peel, *Surfaces and Interfaces*. 6 (2017) 209–217. doi: 10.1016/j.surfin.2016.10.007.

[34] : T. Loiseau et G. Ferey, « Crystalline oxyfluorinated open-framework compounds : Silicates, metal phosphates, metal fluorides and metal-organic frameworks (MOF) », *J. Fluor. Chem.*, vol. 128, no 4, p. 413- 422, 2007.

[35] : D. Kong, J. Zou, J. McBee, et A. Clearfield, « Rational Design and Synthesis of Porous Organic– Inorganic Hybrid Frameworks Constructed by 1, 3, 5-Benzenetriphosphonic Acid and Pyridine Synthons », *Inorg. Chem.*, vol. 45, no 3, p. 977- 986, 2006

[36] : T. Lescouet, E. Kockrick, G. Bergeret, M. Pera-Titus, S. Aguado and D. Farrusseng, « homogeneity of flexible metal–organic frameworks containing mixed linkers », *J. of Materials Chemistry*, 47 :1562-1564, (2011).

[37] : Jia WEN, Yeng FANG Guangming ZENG, « progress and prospect of adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution using metal–organic frameworks » : à review of studies from the last decade

[38] : Oleksii Kolmykov, Synthèse en milieu aqueux de nanocristaux de semi-conducteurs via des procédés microfluidiques 1.1.4 thèses de doctorat

Laetitia Bulot « Elaboration de matériaux poreux et étude de leurs propriétés d’adsorption de dioxines/furanes » thèse de doctorat

[39] : MANSOURI.T, « valorisation de matériaux non métalliques dans le traitement des effluents liquides toxiques », thèse de doctorat Université des sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2021

[40] : Séma Golonu « Etude mécanistique et élaboration de photocatalyseurs performants pour la modification sélective des sucres libres » Thèse de Doctorat, à l'Ecole Doctorale en Sciences

Technologie et Santé (ED 585) de l’Université de Picardie Jules Verne