



HAL
open science

Elimination du formaldéhyde par adsorbants recyclables de type MOFs

Nicolas Sadovnik

► **To cite this version:**

Nicolas Sadovnik. Elimination du formaldéhyde par adsorbants recyclables de type MOFs. Chimie organique. Normandie Université, 2021. Français. NNT : 2021NORMC232 . tel-03934589

HAL Id: tel-03934589

<https://theses.hal.science/tel-03934589>

Submitted on 11 Jan 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité CHIMIE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Elimination du formaldéhyde par adsorbants recyclables de type MOFs

Présentée et soutenue par
NICOLAS SADOVNIK

Thèse à caractère confidentiel soutenue le 17/05/2021
devant le jury composé de

M. ROB AMELOOT	Professeur, Université Leuven	Rapporteur du jury
MME SILVIA BORDIGA	Professeur, Université de Turin - Italie	Rapporteur du jury
M. GUY DE WEIRELD	Professeur, Université de Mons - Belgique	Membre du jury
M. GUILLAUME MAURIN	Professeur des universités, Université de Montpellier	Membre du jury
MME SVETLANA MINTOVA	Directeur de recherche au CNRS, Université Caen Normandie	Président du jury
M. MARCO DATURI	Professeur des universités, Université Caen Normandie	Directeur de thèse
M. CHRISTIAN SERRE	Directeur de recherche au CNRS, Ecole Normale Supérieure	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par **MARCO DATURI** et **CHRISTIAN SERRE**, Laboratoire catalyse et spectrochimie (Caen)



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



Normande de Chimie



Laboratoire
Catalyse & Spectrochimie

*En vérité, le chemin importe peu, la volonté
d'arriver suffit à tout.*

Albert Camus

À ma chère famille

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire Catalyse et Spectrochimie de Caen (LCS) et à l'Institut des Matériaux Poreux de Paris (IMAP), cofinancés par l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie (ADEME) et TEQOYA.

En premier lieu, je tiens vivement à remercier les membres du jury de thèse, Madame Silvia Bordiga, Professeur de l'Université de Turin, Monsieur Rob Ameloot, Professeur à l'Université Catholique de Louvain, Madame Svetlana Mintova, Directeur de recherche CNRS, Monsieur Guy De Weireld, Professeur à l'Université de Mons, Monsieur Guillaume Maurin, Professeur à l'Université de Montpellier, vous m'avait fait un très grand honneur en acceptant de siéger à ce jury de thèse et d'expertiser ce document. Je vous remercie de l'intérêt que vous avez bien voulu porter à mon travail. Je vous prie d'accepter l'expression de mon plus profond respect et le témoignage de ma sincère reconnaissance.

Je tiens vivement à remercier mes co-directeurs de thèse, Monsieur Marco Daturi, Professeur à l'Université de Caen Normandie, et Monsieur Christian Serre, Directeur de recherches CNRS à l'Institut des Matériaux Poreux de Paris. Lors de ces trois années de thèse, j'ai énormément apprécié de travailler à vos côtés. Vos connaissances, votre bienveillance, votre sagesse, votre pédagogie et vos qualités humaines vous honorent. Vous m'avez fait l'honneur de me confier ce sujet de thèse et d'accepter de diriger, d'encadrer et de guider ce travail. Je vous remercie pour votre disponibilité, vos conseils précieux pendant la réalisation de cette thèse. J'espère avoir été à la hauteur de vos attentes. Veuillez trouver ici l'expression de mes sincères remerciements et de mon respect le plus profond.

Mes remerciements vont également à Monsieur Pierre Guitton, fondateur de TEQOYA. Je vous remercie pour votre pédagogie, votre disponibilité, votre aide précieuse ainsi que pour l'apport au financement de cette thèse. Soyez assuré de l'expression de mon profond respect et vous prie de recevoir l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie également Monsieur Pierre Deroubaix, ingénieur à l'Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, pour votre bienveillance et vos conseils précieux. Veuillez trouver ici l'expression de mes sentiments respectueux.

Je tiens vivement à remercier Monsieur Christian Fernandez, Professeur à l'Université de Caen, et Monsieur Guillaume Clet, Directeurs du Laboratoire Catalyse et Spectrochimie de m'avoir accueilli dans leur structure. Veuillez recevoir, l'expression de ma sincère reconnaissance et l'assurance de mon profond respect.

Mes remerciements vont également à monsieur Frédéric Dionnet, Directeur du CERTAM, pour votre accueil et vos conseils lors de mes missions au sein de votre laboratoire. Recevez ici, toute ma reconnaissance.

A tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail :

Je remercie toute l'équipe du Laboratoire Catalyse et Spectrochimie.

Monsieur Philippe Bazin, merci pour vos conseils, votre aide précieuse, pour les discussions techniques et expérimentales très instructives.

Monsieur Yoann Levaque, merci pour votre aide technique, expérimentale et pour votre disponibilité.

Monsieur Alexandre Vimont, merci pour vos conseils lors des expériences *in situ*.

Madame Vanessa Blasin Aubé, merci pour votre aide précieuse et la réalisation d'expériences d'adsorption de CO₂.

Madame Marie Desmurs, merci pour votre aide concernant la caractérisation des solides poreux.

Je remercie également Madame Valérie Ruaux, Madame Louwanda Lakiss, Madame Sophie Greard, Madame Blandine Rabelle, Monsieur Pascal Roland, Monsieur Adrien Lanel, pour votre aide technique et administrative.

Mes remerciements vont à toute l'équipe de l'Institut des Matériaux Poreux de Paris.

Je remercie spécialement, Monsieur Farid Nouar, ces quelques lignes ne suffiront pas à vous exprimer ma profonde gratitude pour le temps que vous avez passé à m'expliquer les ficelles de la synthèse, caractérisation, scale-up et mise en forme des MOFs ! Merci pour votre disponibilité, votre pédagogie, votre écoute et votre envie de transmettre votre savoir.

Un grand merci aux membres de l'Institut des Matériaux Poreux de Paris, pour la synthèse et caractérisation des différents MOFs, particulièrement Madame Mégane Muschi, Monsieur Sujing Wang, Monsieur Shan Dai, et beaucoup d'autres.

Mes remerciements vont au groupe de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier, spécialement à Monsieur Guillaume Maurin, Professeur à l'Université de Montpellier et Monsieur Pengbo Lyu, pour les différentes modélisations de l'adsorption du formaldéhyde, vos réflexions et votre aide très précieuse.

Mes remerciements vont également à l'équipe de la qualité de l'air du CERTAM.

Particulièrement, un grand merci à Monsieur David Preterre, pour vos réflexions, votre disponibilité, votre aide précieuse lors de la mise en place d'expériences.

J'exprime ma profonde reconnaissance aux nombreux étudiants avec qui j'ai eu la chance de travailler. Vous avez contribué par vos questions et votre application lors des expériences à la réalisation de ce travail ! Un grand merci à Monsieur Julio Palombarini, Madame Aloïs Carlier et Monsieur Étienne Gallis.

Je remercie particulièrement les personnes que j'ai eu la chance de rencontrer dans les différents laboratoires, Madame Rita Zakhia, Madame Mariame Akouche, Madame Viktoria Babic, Madame Vera Bikbaeva, Madame Anastasia Stosic, Madame Ghinwa Fayad, Madame Nuria Garcia-Moncada, Madame Luz Zavala, Madame Houeida Issa-Hamoud, Madame Josefina Schnee, Monsieur Ajay Ghalwadkar, Monsieur Stijn Van Daele, Monsieur Igor Telegeev, Monsieur Honza Přeč, Monsieur Dusan Stosic, Monsieur Ibrahim Khalil, Monsieur Abdelhafid Ait Blal, Monsieur Edwin Clatworthy, Monsieur Maxime Debost, Monsieur Florent Dubray, Monsieur Stanislav Konnov, Monsieur Chuanqi Zhang, Monsieur Simon Fahed, pour les discussions intéressantes, constructives et l'envie de partager votre expérience scientifique.

Je remercie particulièrement Pierre, Kevin, Camille, Clément, Юлия, Алёна, Роман et Артём pour votre soutien et vos encouragements.

Enfin et surtout j'aimerais remercier **ma famille**, merci pour tout !

Abstract

Le formaldéhyde est un composé organique volatil hautement toxique et cancérigène, très présent dans les espaces clos. L'objectif de cette thèse est d'étudier l'efficacité d'une série de matériaux poreux pour éliminer le formaldéhyde gazeux par adsorption, puis d'analyser les modes d'interaction se produisant lors de l'adsorption de cette molécule, afin de développer des procédés anti-pollution dans les espaces de travail, les habitations ou les hôpitaux. Au vu des travaux antérieurs à disposition et de l'efficacité limitée des procédés actuels (absorption par charbons actifs), notre choix s'est porté sur les MOFs (Metal-Organic Frameworks). Par conséquent, dans cette thèse, les performances de capture du formaldéhyde de MOFs commerciaux ou spécifiquement conçus en laboratoire, en comparaison avec des charbons actifs de référence, ont été étudiées au moyen de tests (i) de percée (adsorption dynamique), (ii) en réacteur fermé, (iii) en chambre environnementale, (iv) de caractérisation (DRX, physisorption du N₂ à 77 K et adsorption *in situ* de formaldéhyde). Des études de compréhension plus poussées ont été effectuées par la suite, à la lumière des premières informations obtenues.

Nos résultats révèlent qu'une catégorie de MOFs spécifique, possédant des groupements pyrazoles libres et des sites acides de Brønsted, est capable d'interagir avec le formaldéhyde par une réaction de chimisorption, rendant ainsi très efficace sa capture (capacité d'adsorption élevée, absence de phénomènes de réémission à des températures proches de l'ambiante), y compris en présence d'humidité, tout en offrant la possibilité d'une régénération au moyen d'un protocole applicable à un usage domestique (simple, sûr et économe en énergie).

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I Étude Bibliographique	5
Liste des figures	8
Liste des abréviations, des sigles et des acronymes	10
1. Le contexte	12
1.1 Composition de l'air et pollution	12
1.2 Sources de pollution	13
2. Le formaldéhyde	14
2.1 Le formaldéhyde et ses sources	14
2.2 Effets du formaldéhyde sur la santé	15
3. L'acétaldéhyde	16
3.1 Sources d'acétaldéhyde	16
3.2 Effets de l'acétaldéhyde sur la santé	16
4. Benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX)	16
4.1 Sources d'émissions	16
4.2 Effets des BTEX sur la santé	17
5. La dépollution de l'air intérieur	18
5.1 L'adsorption, généralités	18
5.2 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	19
5.3 Les isothermes d'adsorption	20
6. Les matériaux poreux de référence	22
6.1 Les carbones poreux	22
6.2 Les zéolithes	23
7. Les polymères de coordination	25
7.1 Définition (ou généralités)	25
7.2 L'historique des réseaux de coordination	25
7.3 Structure des polymères de coordination	26
7.3.1 Considérations topologiques	26
7.3.2 Construction des polymères de coordination	27
7.3.2.a) Les connecteurs	27
7.3.2.b) Les ligands	28
7.3.2.c) L'assemblage	29
7.4 Synthèse des polymères de coordination	31
8. Différentes propriétés des polymères de coordination	33
8.1 Stabilité	33
8.2 Sites actifs	36
8.3 Modulation de la taille des pores	37

8.4 Fonctionnalisation	38
8.5 Flexibilité	39
9. Applications en purification de l'air intérieur	41
9.1 Adsorption de COV	41
9.2 Adsorption du formaldéhyde point sur la technologie	42
10. Objectifs, contributions de l'étude	46
Bibliographie	51
Chapitre II Étude des performances des matériaux	61
Liste des figures	63
Liste des abréviations, des sigles et des acronymes	65
1. Introduction	66
1.1 Généralités	66
1.2 Transfert de masse et modèles	68
2. Configuration expérimentale	70
2.1 Description du système	70
2.2 Protocoles expérimentaux	71
2.3 Choix des matériaux	73
3. Résultats	75
3.1 Adsorption dynamique de formaldéhyde en condition humide	75
3.1.1 Matériaux charbons actifs de référence et solides hydrophobes	78
3.1.2 Matériaux présentant une acidité de Lewis/Brønsted	80
3.1.3 Matériaux fonctionnalisés aux amines	82
3.1.4 MOFs avec groupements « pyrazolates » accessibles	74
3.2 Réémission et régénération thermique	86
3.3 Conclusion partielle	89
5. Adsorption avec un mélange de polluants	91
4. Adsorption d'acétaldéhyde	96
6. Adsorption de CO ₂	101
Conclusion	104
Bibliographie	105
Chapitre III Étude des interactions lors de l'adsorption du formaldéhyde	107
Sommaire	108
Liste des figures	109
1. Introduction	111
2. Partie Expérimentale	111
2.1 Protocole expérimental <i>in situ</i> classique	111

2.2 Protocole expérimental deutération	111
3. Résultats	112
3.1 Description des spectres FTIR formaldéhyde et formaldéhyde deutéré	112
3.2 Caractérisation FTIR de l'échantillon Al-3.5-PDA	113
3.3 Caractérisation FTIR Al-3.5-PDA deutéré	114
3.4 Caractérisation de l'interaction entre le formaldéhyde et un échantillon Al-3.5-PDA.....	118
3.5 Etude de l'interaction entre le formaldéhyde et l'Al-3.5-PDA deutéré.	124
3.6 Caractérisation de l'interaction entre le formaldéhyde deutéré et un échantillon Al-3.5-PDA.	125
3.7 Caractérisation des interactions entre le formaldéhyde et le DUT-67(Zr)-PZDC.....	126
3.8 Etude des interactions entre le formaldéhyde et les MOFs aminés UiO-66(Zr)-NH ₂ et MIL-125(Ti)-NH ₂	129
3.9 Etude des interactions entre le formaldéhyde et l'imidazole sur Al ₂ O ₃	132
4. Régénération de l'élément filtrant.....	133
4.1 Régénération en phase aqueuse	133
4.2 Régénération thermique	134
Conclusion	135
Bibliographie	137
Chapitre IV Étude du mécanisme de chimisorption du formaldéhyde par l'Al-3.5-PDA.....	139
Liste des figures.....	141
Liste des abréviations, des sigles et des acronymes	143
1. Introduction	144
2. Partie expérimentale.....	144
2.1 Description du système <i>in situ</i> couplé à la cellule Jumpipe	144
2.2 Protocole expérimental <i>in situ</i> dans la cellule Jumpipe.....	145
2.3 Description du système	146
2.4 Protocole expérimental de la reconstruction d'isothermes d'adsorption sous flux dynamique	146
2.5 Calculs DFT	146
3. Résultats	147
3.1 Préambule (combien de mécanismes chercher ?).....	147
3.2 Calibrations	149
4. Etude cinétique et thermodynamique	151
4.1 Approche diffusionnelle	151
4.1.1 Diffusion intra-particulaire selon le modèle de Weber Morris.....	151
4.1.2 Diffusion selon le modèle de Boyd-Reichenberg	152
4.1.2.a Diffusion intra-particulaire.....	152
4.1.2.b Diffusion de film	154
4.2 Distinction des ordres cinétiques (pseudo-1 ^{er} et pseudo-2 nd ordre).....	155
4.3 Dépendance avec la température	156

4.4 Reconstruction des isothermes d'adsorption par la méthode <i>operando</i>	158
4.5 Thermodynamique d'adsorption par la méthode VTIR.....	160
4.7 Influence de l'eau lors de l'adsorption de formaldéhyde(D ₂) par un échantillon AI-3.5-PDA dans un réacteur fermé	162
5 Modélisation d'un système cluster/ligand en interaction avec le formaldéhyde par la méthode DFT	165
5.1 Modèle	165
5.2 Réaction avec un modèle réduit.....	166
5.3 Influence de l'eau.....	166
5.4 Influence des groupements hydroxyles	167
6 Conclusion	168
Bibliographie	170
Chapitre V Tests d'adsorption de COV au moyen d'un filtre de type MOF	173
Liste des figures.....	175
Liste des abréviations, des sigles et des acronymes	175
1. Introduction	176
2. Partie Expérimentale	176
2.1 Synthèse	176
2.2 Mise en forme	176
2.3 Autres matériaux utilisés pendant les tests comparatifs	177
2.4 Description du système expérimental banc de test.....	177
2.5 Protocole expérimental banc de test	178
2.6 Description de la chambre environnementale et dispositif de filtration	179
2.7 Protocole de la chambre environnementale	179
3. Résultats	180
3.1 Résultats en banc d'essai.....	180
3.2 Résultats en chambre environnementale	181
Conclusion	184
Bibliographie	186
Conclusion générale	187
Annexes.....	189

Introduction générale

L'introduction est faite au moyen d'une brève foire aux questions pour donner une rapide introduction au sujet d'étude, l'ensemble est approfondi dans la suite de ce manuscrit.

Question : Qu'est-ce que l'adsorption ?

Réponse : Il s'agit d'un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants, une description plus générale est détaillée dans la partie bibliographique. Rapidement, on distingue deux « types » d'adsorption en fonction des interactions entre le matériau adsorbant et la molécule adsorbée (adsorbat) : l'adsorption physique ou physisorption (s'effectue par des faibles interactions de type van des Waals) ; l'adsorption chimique ou chimisorption (s'effectue via la création de liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant (énergies de liaison importantes)) [1].

Question : Pourquoi adsorber le formaldéhyde ?

Réponse : Le formaldéhyde est le COV (composé organique volatil) majoritairement présent dans les lieux d'habitation. Il s'agit du plus petit aldéhyde, il est cancérigène.

Question : Quels sont les matériaux usuellement utilisés pour l'adsorption de COV ?

Réponse : Les matériaux poreux, comme les charbons actifs sont des adsorbants couramment utilisés de part leur coût de fabrication relativement bas (1-50 euros/kg) et leur surface spécifique élevée (1000 à 3000 m²/g ; ces derniers ont cependant un coût de fabrication plus élevé, jusqu'à 300 euros/kg) [2]. Plus rarement, des zéolithes, des solides poreux minéraux naturels ou synthétiques, peuvent être utilisés : des faujasites (X et Y), mordénite ou encore ZSM-5 utilisé par le groupe Peugeot et Citroën dans la dépollution de l'habitacle automobile [3].

Question : Un site d'adsorption ?

Réponse : Le terme site renvoie à un élément de volume où une molécule adsorbée peut résider. Il est également utilisé dans le cas d'une chimisorption pour décrire l'emplacement d'une molécule chimisorbée. Il est généralement admis qu'un micropore puisse accueillir de nombreuses molécules d'adsorbat dans le cas de la physisorption. Dans le cas de la chimisorption, chaque molécule adsorbée occupe un site d'adsorption spécifique (unique) dans le micropore. Fondamentalement, le concept de site est identique pour la chimisorption et l'adsorption physique, une différence étant les temps de séjour de la molécule adsorbée. Dans le cas de la chimisorption, la formation de liaisons stabilise le système chimisorbé ; en adsorption physique, c'est le potentiel d'adsorption à l'emplacement du site qui en contrôle l'efficacité [2].

Question : Qu'est-ce qu'un MOF ?

Réponse : Les MOFs sont des solides poreux hybrides inorganiques-organiques cristallins constitués à partir de l'assemblage de cations métalliques et ligands organiques complexants assurant la formation de réseaux micro- ou méso-poreux [4].

Question : UiO ; MIL, MIP HKUST ? Pourquoi ces acronymes ?

Réponse : Il n'existe pas de nomenclature spécifique pour les MOFs notamment en raison de la complexité et du nombre de structures. De ce fait des familles de MOFs portent le plus souvent les noms de la structure dans laquelle ils ont été découverts comme MIL pour *Matériau de l'institut Lavoisier par exemple, plus récemment MIP pour Matériau de l'Institut poreux de Paris, UiO pour Université d'Oslo, HKUST pour « Hong Kong University of Science and Technology » en anglais, CAU pour « Christian-Alberchts-Univerität » en allemand etc...*

Question : Les matériaux de types MOF sont ils suffisamment stables chimiquement ou thermiquement ?

Réponse : Cela dépend du MOF et plus particulièrement du choix des unités de construction constituant le réseau et des interactions entre ces unités de constructions dont on en reparlera dans le chapitre 1.

Question : Peut-on utiliser n'importe quel MOF pour capturer le formaldéhyde ?

Réponse : Non. De façon brève, nous avons besoin d'un matériau stable dans les conditions d'usage et de régénération avec des propriétés de surface particulièrement intéressantes vis-à-vis de l'adsorption du formaldéhyde.

Question : Quelle sont les avantages des matériaux de type MOF ?

Réponse : Leur structure ajustable (topologie, taille et forme des pores, composition (métal, ligand)), la possibilité de les fonctionnaliser à la carte, la flexibilité de certaines charpentes hybrides, ce qui conduit globalement à des possibilités quasi-infinies en termes de structures et de sites d'adsorption accessibles.

Question : Quid de la production des MOFs d'un point de vue industriel, production à grande échelle et question de prix ?

Réponse : Comme pour toute nouvelle classe de matériaux, les coûts de fabrications sont plus élevés par rapport aux matériaux de référence déjà sur le marché. En général, la disponibilité limitée en termes de quantités de MOF reste un frein à l'innovation, car la démonstration d'un prototype nécessite souvent quelques kilogrammes de matériau mis en forme. Dans ce contexte, les nombreuses start-ups 'MOFs' et les instituts de recherche capables de mettre à l'échelle du Kg des MOFs à des fins de démonstration ont un rôle important vis-à-vis de l'industrialisation des MOFs. Plusieurs entreprises aux États-Unis, en Europe ou au Japon considèrent l'utilisation et la commercialisation de MOFs, mais semblent attendre qu'un marché à grande échelle ne se développe. On peut citer un ensemble de start-ups pouvant fournir des MOFs à l'échelle du kilogramme et plus : MOF Technologies, metal-organic-frameworks.eu, ImmondoTech, MOFapps, NuMA, Framergy [5]. La compagnie Badische Anilin & Soda-Fabrik (BASF) produit également à l'échelle de la tonne certains MOFs sous l'appellation « Basolite[®] » ; à titre d'exemple le ZIF-8 [6]–[8] nommé Basolite Z1200 ou le MIL-53(Al) [9], [10], [11] nommé Basolite[®] A100...

Question : Peut-on envisager une régénération thermique de l'adsorbant ? Et/ou une régénération applicable à un usage domestique dans le cas de l'adsorption/régénération du formaldéhyde ?

Réponse : Pour obtenir une adsorption efficace (sans réémission dans les températures proches de l'ambiante), il est important d'être dans le cas d'une adsorption offrant une interaction « suffisante » pour accommoder le formaldéhyde en présence d'humidité, **mais** qui puisse être réversible à une température proche de l'ambiante, si une régénération domestique est envisagée. Designer un tel matériau est donc complexe.

Bibliographie

- [1] International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology Gold Book. 2014.
- [2] H. Marsh and F. Rodriguez-reinoso, *Activated Carbon*. 2006.
- [3] E. Alvarez, "Traitement de l'air par des matériaux hybrides de type Metal Organic Frameworks," Université Paris-Saclay et Université Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 2016.
- [4] C. Sanchez, "Polymères de coordination organo-minéraux poreux Chimie des matériaux hybrides," 2019. [Online]. Available: <https://www.college-de-france.fr/site/clement-sanchez/course-2019-02-13-16h30.htm>. [Accessed: 11-May-2019].
- [5] S. Kaskel, *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks Synthesis, Characterization, and Applications*. 2016.
- [6] Y.-R. Lee, M.-S. Jang, H.-Y. Cho, H.-J. Kwon, S. Kim, and W.-S. Ahn, "ZIF-8: A comparison of synthesis methods," *Chem. Eng. J.*, vol. 271, pp. 276–280, Jul. 2015.
- [7] K. Y. Cho et al., "Synthesis of amine-functionalized ZIF-8 with 3-amino-1,2,4-triazole by postsynthetic modification for efficient CO₂-selective adsorbents and beyond," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 39, pp. 18912–18919, 2018.
- [8] S. Bhattacharjee, M. S. Jang, H. J. Kwon, and W. S. Ahn, "Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications," *Catal. Surv. from Asia*, vol. 18, no. 4, pp. 101–127, 2014.
- [9] M. Sánchez-Serratos, P. A. Bayliss, R. A. Peralta, E. González-Zamora, E. Lima, and I. A. Ibarra, "CO₂ capture in the presence of water vapour in MIL-53(Al)," *New J. Chem.*, vol. 40, no. 1, pp. 68–72, 2016.
- [10] L. Hamon et al., "Co-adsorption and separation of CO₂-CH₄ mixtures in the highly flexible MIL-53(Cr) MOF," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 47, pp. 17490–17499, 2009.
- [11] F. Salles et al., "Diffusion of binary CO₂/CH₄ mixtures in the MIL-47(V) and MIL-53(Cr) metal-organic framework type solids: A combination of neutron scattering measurements and molecular dynamics simulations," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 21, pp. 11275–11284, 2013.

Chapitre I

Étude Bibliographique

Sommaire

Chapitre I Étude Bibliographique	5
Liste des figures	8
Liste des abréviations, des sigles et des acronymes	10
1. Le contexte	12
1.1 Composition de l'air et pollution	12
1.2 Sources de pollution	13
2. Le formaldéhyde	14
2.1 Le formaldéhyde et ses sources	14
2.2 Effets du formaldéhyde sur la santé	15
3. L'acétaldéhyde	16
3.1 Sources d'acétaldéhyde	16
3.2 Effets de l'acétaldéhyde sur la santé	16
4. Benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX)	16
4.1 Sources d'émissions	16
4.2 Effets des BTEX sur la santé	17
5. La dépollution de l'air intérieur	18
5.1 L'adsorption, généralités	18
5.2 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	19
5.3 Les isothermes d'adsorption	20
6. Les matériaux poreux de référence	22
6.1 Les carbones poreux	22
6.2 Les zéolithes	23
7. Les polymères de coordination	25
7.1 Définition (ou généralités)	25
7.2 L'historique des réseaux de coordination	25
7.3 Structure des polymères de coordination	26
7.3.1 Considérations topologiques	26
7.3.2 Construction des polymères de coordination	27
7.3.2.a) Les connecteurs	27
7.3.2.b) Les ligands	28
7.3.2.c) L'assemblage	29
7.4 Synthèse des polymères de coordination	31
8. Différentes propriétés des polymères de coordination	33
8.1 Stabilité	33
8.2 Sites actifs	36

Chapitre 1

8.3 Modulation de la taille des pores	37
8.4 Fonctionnalisation	38
8.5 Flexibilité	39
9. Applications en purification de l'air intérieur	41
9.1 Adsorption de COV	41
9.2 Adsorption du formaldéhyde point sur la technologie	42
10. Objectifs, contributions de l'étude	46
Bibliographie	51

Liste des figures

Figure 1.1 : Analyse chromatographique gazeuse d'une pièce d'habitation.

Figure 1.2 : Représentations schématiques du formaldéhyde.

Figure 1.3 : Classification des isothermes d'adsorption d'après la classification IUPAC.

Figure 1.4 : a) Représentation schématique de la structure des pores des charbons actifs b) Représentation schématique d'une maille bidimensionnelle pour illustrer les réseaux de porosité et les formes multiples des sites d'adsorption au sein du charbon actif.

Figure 1.5 : a) Représentation schématique du principe de construction d'une zéolithe b) Structure cristalline d'une zéolithe faujasite (FAU) c) représentation schématique d'une zéolithe faujasite (FAU).

Figure 1.6 : Structure partielle du complexe d'Hofmann.

Figure 1.7 : Représentation d'unités de construction entrant dans la structure des MOFs.

Figure 1.8 : Exemples de ligands utilisés dans la synthèse de MOFs.

Figure 1.9 : Représentation selon le modèle « ball and sticks » de la reconstruction par étape du MIL-53(Al).

Figure 1.10 : Représentation selon le modèle « ball and sticks » de la reconstruction par étape de l'UiO-66(Zr).

Figure 1.11 : Représentation selon le modèle « ball and sticks » de la reconstruction par étape du HKUST-1.

Figure 1.12 : Représentation selon le modèle « ball and sticks » de la reconstruction du MOF-5 (ou IRMOF-1).

Figure 1.13 : Stabilité cinétique des MOFs avec différentes longueurs de ligands.

Figure 1.14 : Stabilité hydrothermale de quelques MOFs.

Figure 1.15 : Processus schématique de l'impact de la réduction du trimère de fer du MIL-100(Fe), pour la génération de sites acides au sens de Lewis.

Figure 1.16 : Différentes positions possibles d'un site acide de Brønsted.

Figure 1.17 : Structure des PCN-228, PCN-229, PCS-230.

Figure 1.18 : Exemple de modulation du ligand organique dans le cas de l'UiO-66, utilisé pour l'étude de la capture d'ammoniaque.

Figure 1.19 : Représentation schématique de l'effet de respiration dans le cas d'un MIL-53(Al) en fonction de la température et/ou de l'état d'hydratation.

Figure 1.20 : L'adsorption du dioxygène par le Sc-MIL-100.

Figure 1.21 : (Gauche) représentation de l'isotherme d'adsorption du méthane (à 111K) dans le cas du DUT-49, mise en avant dans le domaine d'adsorption négative, (Droite) mécanisme de transition structurelle dans le domaine de l'adsorption négative, mise en avant de la torsion du ligand organique (9,9'-([1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(9H-carbazole-3,6-dicarboxylate) et contraction de la porosité dans le cas du DUT-49.

Figure 1.22 : Mécanisme réactionnel entre la fonction diamine et le formaldéhyde conduisant à la formation de l'imine.

Figure 1.23 : Figures de brevets a) croquis d'un système dépollution b) image microscopique (haut) et image par balayage au microscope électronique (bas) du substrat en céramique recouvert avec l'absorbant utilisé : tris (hydroxyméthyl) aminométhane.

Chapitre 1

Figure 1.24 : Tableau synthétique des matériaux envisagés et leurs différentes propriétés.

Tableau 1.1 : Valeurs toxicologiques recommandées de référence.

Tableau 1.2 : Valeurs réglementaires françaises.

Liste des abréviations, des sigles et des acronymes

ANSES	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
ASTM	American Society for Testing Materials
BASF	Badische Anilin & Soda-Fabrik
BET	Brunauer, Emmett et Tellersont
BTEX	Benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes
CAU	Christian-Alberchts-Univerität
CLP	Classification, Labelling, Packaging
COF	Covalent organic framework
COV	Composés organiques volatils COV
CSTR	Continuous stirred-tank reactor
CUS	Coordinatively unsaturated sites
DBD	Décharge à barrière diélectrique
DFT	Density Functional Theory
EPA	United States Environmental Protection Agency
HAP	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HEPA	High-efficiency particulate air
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
HSAB	Hard soft acid base
IARC	International Agency for Research on Cancer
IRMOF	Isorectular metal-organic framework
MIL	Matériau de l'institut Lavoisier
MIP	Matériau de l'Institut poreux de Paris
MNT	Maladies non transmissibles
MOF	Metal-organic framework
MPOC	Maladie pulmonaire obstructive chronique
ODD	Objectifs de développement durable
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
OQAI	Observatoire de la qualité de l'air intérieur
PCN	Porous coordination network
PCP	Porous coordination polymers
PFR	Plug flow reactor
PM	Particulate matter
POM	Polyoxometalate
RCSR	Reticular Chemistry Structures Resource
SBU	Secondary building units
TBU	Tertialy buildings units
UICPA (ou IUPAC)	Union internationale de chimie pure et appliquée
UiO	Université d'Oslo (matériau de l'université d'Oslo)
VGAI	Valeurs Guides de la Qualité de l'Air Intérieur
VLCT	Valeur limite d'exposition professionnelle à court terme
VLEP	Valeur limite d'exposition professionnelle
ZIF	Zeolitic imidazolate framework

1. Le contexte

1.1 Composition de l'air et pollution

L'air que nous respirons peut être contaminé par des polluants, définis selon l'article L220-2 du code de l'environnement comme « des agents chimiques, biologiques ou physiques, ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives » [12].

A la différence de la pollution de l'air extérieur, celle de l'air intérieur est restée relativement méconnue jusqu'aux années 2000. Pourtant les individus passent entre 90 % et 80 % de leur temps dans des environnements confinés : logement, école, lieu de travail ou destiné à accueillir un public... [13]. La qualité de l'air que nous respirons peut avoir des conséquences sur le confort et la santé, depuis une simple gêne ou irritation jusqu'aux conséquences plus dangereuses et fatales comme l'apparition d'allergies, d'asthme, de cancer du poumon, d'intoxications, de maladies cardiovasculaires, de bronchopneumonie chronique obstructive, d'infections respiratoires, d'intoxications [14].

La pollution de l'air est une préoccupation sanitaire mondiale majeure, comme en témoignent les objectifs de développement durable (ODD), rassemblés dans l'Agenda 2030 et établis par les Etats membres des Nations unies. Ces objectifs définissent des cibles à atteindre à l'horizon 2030. Plus précisément, les ODD qui concernent la pollution de l'air sont au nombre de trois : 3.9.1 Diminuer la mortalité liée à la pollution atmosphérique ; 7.1.2 Garantir un accès à une énergie propre dans les logements ; 11.6.2 Garantir la qualité de l'air dans les villes [15]. En mai 2018, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a publié un bilan critique de la pollution atmosphérique : 7 millions de décès chaque année dus à l'exposition à la pollution de l'air ambiant et domestique, soit une mort sur neuf dans le monde causée par des maladies liées à la pollution atmosphérique. Plus de 90 % de la population mondiale vit actuellement dans des zones où la pollution de l'air dépasse les limites fixées par l'OMS [16].

La pollution atmosphérique ambiante et domestique est l'une des principales causes de décès prématurés (ensemble des décès survenus avant 65 ans) dans le monde. Bien que la pollution de l'air ambiant et domestique soit le plus souvent invisible et négligée en tant que risque, cette dernière a des conséquences dévastatrices sur la santé de millions de personnes.

La pollution atmosphérique peut endommager les poumons, le cœur, le cerveau et d'autres organes du corps humain, et ainsi provoquer des effets aigus, chroniques et irréversibles sur la santé. Il existe des preuves évidentes établissant un lien entre l'exposition à la pollution atmosphérique et des décès prématurés, ainsi que la réduction de l'espérance de vie. La pollution de l'air est une cause majeure des infections aiguës des voies respiratoires inférieures chez les enfants, de bronchite chronique chez les adultes et du cancer des poumons. C'est l'une des principales causes mondiales des maladies non transmissibles (MNT) telles que les accidents vasculaires cérébraux, les cardiopathies et la maladie pulmonaire obstructive chronique (MPOC) chez les adultes. Même à faible concentration, la pollution atmosphérique peut constituer une menace grave pour la santé humaine. L'exposition à la pollution atmosphérique se produit par inhalation, mais elle peut également se produire dans l'utérus. Il existe clairement un lien entre l'exposition maternelle et les effets indésirables tels que la cardiopathie congénitale [17], la mortinaissance, la naissance prématurée et l'insuffisance pondérale à la naissance [18]. Autres effets néfastes sur la santé, la pollution de l'air ambiant provoque des troubles neuro-développementaux et des affections cognitives. L'exposition aux pollutions atmosphériques (hydrocarbures aromatiques polycycliques, HAP) est associée à la formation de la cataracte, principale cause de cécité chez les adultes. Les polluants qui suscitent le plus de préoccupations en matière de santé publique sont les particules fines (de l'anglais particulate matter : PM), l'ozone (O₃) et le dioxyde d'azote (NO₂). Les autres

polluants importants sont le dioxyde de soufre (SO₂), le monoxyde de carbone (CO) et les composés organiques volatils (COV) [19].

Ces polluants ont des propriétés chimiques, une composition et des propriétés chimiques différentes. Des capacités à diffuser sur de longues ou courtes distances. Pour presque tous les polluants, les expositions à court et à long terme peuvent nuire à la santé.

Les Composés Organiques Volatils (COV) sont définis par une directive de la Communauté Européenne comme les composés contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, dont les pressions de vapeurs saturantes à température ambiante (293.15 K) sont supérieures à 10 Pa [20].

1.2 Sources de pollution

Dans les espaces confinés, les sources de pollution peuvent être issues de l'air extérieur ou de la désorption de molécules présentes au sein des éléments constitutifs de l'habitat (laques, colles, textiles, cuirs artificiels...). Les émissions issues de ces matériaux sont d'autant plus importantes que les locaux sont neufs et que la température ambiante est élevée. Signalons également la possibilité qu'une pollution supplémentaire provienne des occupants (lorsqu'il s'agit de fumeurs, par exemple). La pollution provenant de l'air extérieur contient les polluants typiques du lieu où se trouve le logement. Les lieux les plus critiques sont les zones à fort trafic où la pollution comprend typiquement des composés tels que les matières particulaires PM, les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone et les composés organiques volatils (COV), ce phénomène étant accru à proximité de zones industrielles ou encore lors de journées à forte pollution généralisée sur le territoire. La qualité de l'air à l'intérieur des logements se distingue de celle de l'air extérieur par des concentrations le plus souvent très nettement supérieures et par la présence de substances chimiques non détectées à l'extérieur. À titre d'exemple (cf. figure 1.1), une analyse datant de 2007, par chromatographie gazeuse, a identifié près de 20 COV au sein de l'air intérieur dans 567 résidences principales françaises [21], montrant ainsi les composés organiques volatils majoritaires : les aldéhydes et plus particulièrement le formaldéhyde, présentant la concentration la plus élevée, suivie de l'hexanal, du toluène et de l'acétaldéhyde.

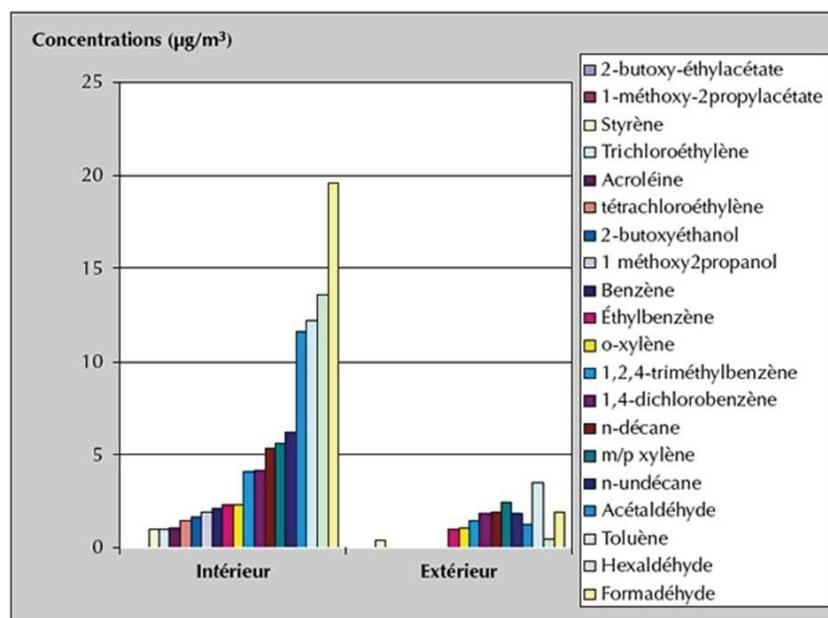


Figure 1.1 : Analyse chromatographique gazeuse d'une pièce d'habitation [16].

2. Le formaldéhyde

2.1 Le formaldéhyde et ses sources

Dans des conditions normales de température et de pression, le formaldéhyde est un produit chimique qui se présente sous forme d'un gaz incolore inflammable et suffocant ; présentant une odeur acre de plastique brûlé, il est également connu sous le nom de méthanal ou aldéhyde formique. Ci-dessous (figure 1.2) plusieurs représentations schématiques du formaldéhyde.

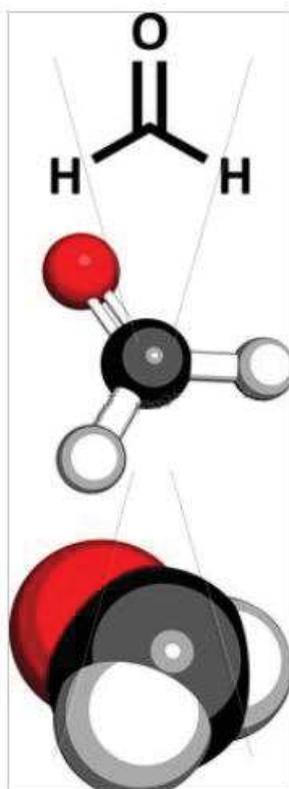


Figure 1.2 : Représentations schématiques du formaldéhyde, haut : représentation de Lewis ; milieu : représentation selon le modèle « ball and stick » ; bas représentation selon le modèle : « space-filling » [22].

La formule brute du formaldéhyde est CH_2O , il possède une masse molaire de 30.03 g/mol, un moment dipolaire de 2.33 (D) supérieure à l'eau 1.86 (D). Il possède également un diamètre cinétique de 0.243 nm, inférieur au diamètre cinétique de l'eau 0.265 nm, et une polarisabilité de $27.25 \cdot 10^{-41} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}$ supérieure à celle de l'eau ($16.58 \cdot 10^{-41} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{J}$) [23].

Les sources du formaldéhyde dans l'air intérieur peuvent être nombreuses, ce dernier pouvant s'infiltrer dans l'air ambiant par dégagement gazeux et combustion. En effet, en raison de ses propriétés physico-chimiques, il est souvent utilisé dans les matériaux de construction, plus précisément dans les produits de bois agglomérés qui nécessitent des colles contenant du formaldéhyde comme les panneaux de contreplaqués, les panneaux de fibres ou encore le parquet. Ces différents matériaux sont utilisés dans la rénovation et construction des logements, mais peuvent aussi servir à la fabrication de meubles. On retrouve également le formaldéhyde dans les adhésifs, les peintures, le papier peint et également dans plusieurs produits ménagers. Il est aussi utilisé souvent comme produit fongicide industriel, germicide et désinfectant, et comme conservateur dans les morgues et les laboratoires médicaux. Il imprègne souvent les tissus et les objets importés, notamment en

provenance de région du Sud-est asiatique, soumis à un climat chaud et humide et à des longs voyages en bateau.

Bien que les sources à dégagement gazeux de formaldéhyde émettent de moins en moins de polluant au fil du temps, les vapeurs de cette substance nocive peuvent prendre des semaines et parfois même des mois ou des années avant de disparaître complètement. En outre, il est également émis naturellement lors de tout phénomène de combustion (feux, fumée du tabac, émanations de véhicules des garages) et lors d'activités anthropiques (cuisson des aliments, poêle à bois) [24].

2.2 Effets du formaldéhyde sur la santé

Le formaldéhyde présente des effets toxiques notoires qui s'exercent par voie aérienne mais également par exposition directe. Lorsque le formaldéhyde est présent dans l'air à des concentrations supérieures à 0.1 ppm certains individus peuvent ressentir des effets indésirables comme des sensations de brûlure dans les yeux, le nez et la gorge, irritation de la peau et nausée. Plusieurs études effectuées avec des rats exposés par inhalation à de fortes concentrations en formaldéhyde (> 6 ppm) ont démontré une évidence de cancérogénicité [25], [26].

En 1987, l'Agence américaine de protection de l'environnement (EPA) a classé le formaldéhyde comme cancérigène humain probable dans des conditions d'exposition exceptionnellement élevée ou prolongée [27]. L'Agence internationale de recherche sur le cancer (IARC) classe le formaldéhyde comme cancérigène humain [28]. Au niveau européen, le formaldéhyde est actuellement classé cancérigène de catégorie 1B selon le règlement CLP (« substances dont le potentiel cancérigène pour l'être humain est supposé par des données animales ») [29]. De ce fait, il est réglementé dans de nombreux pays, y compris la France. En 2015, de nouvelles normes sont votées (décret n° 2015-1000) et entrent en vigueur en 2018 pour les crèches, écoles maternelles et élémentaires. En 2020, les lieux publics soumis à ces nouvelles normes sont élargis et le seront une nouvelle fois en 2023.

En France, la réglementation de concentration à ne pas dépasser sur la base d'une évaluation scientifique des effets sanitaires, est la suivante :

- Valeur limite d'exposition professionnelle sur 8h (VLEP-8h) : 0,625 mg/m³ (soit 0,5 ppm).
- Valeur limite d'exposition professionnelle à court terme (VLCT) : 1,25 mg/m³ (soit 1 ppm) [30].

En parallèle, l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) [14], [21] a présenté une étude de hiérarchisation sanitaire des substances chimiques à surveiller dans les logements. Parmi ces polluants dits hautement prioritaires, on trouve le formaldéhyde. En France, les Valeurs Guides de la Qualité de l'Air Intérieur (VGAI, établies sur la base de données toxicologiques, cliniques et épidémiologiques ; il s'agit de valeurs indicatives, qui n'ont, pour l'instant, pas de portée réglementaire) sont établies par l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire (ANSES) pour seulement quelques composés [31]. Pour compléter ces valeurs, les VGAI établies par l'OMS en 2010 [32] ou reconnues à l'échelle européenne (projet INDEX [33]) ont été ajoutées depuis. Elles préconisent pour le formaldéhyde les valeurs limites d'exposition suivantes : 50 µg/m³ (pendant 2 heures de durée associée à la VGAI) en France ; 30 µg/m³ (pendant 30 minutes) par l'Europe/Index ; 100 µg/m³ (pendant 30 minutes) par l'OMS.

3. L'acétaldéhyde

3.1 Sources d'acétaldéhyde

L'acétaldéhyde, ou éthanal ou encore aldéhyde acétique, est un liquide inflammable et très volatil présentant une odeur fruitée de pomme. C'est un composé très soluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques. L'éthanal est utilisé comme intermédiaire de synthèse dans différentes industries (fabrication de l'acide acétique, de l'acétone de cellulose, de dérivés de la pyridine...); il est également utilisé dans l'industrie des matières plastiques, des parfums, des colorants, comme agent de préservation alimentaire et comme agent de saveur [34]. Ce composé est retrouvé dans l'air sous forme de gaz même si l'on peut en retrouver dans l'eau potable, les eaux de surface et les eaux de pluie en petite quantité. L'acétaldéhyde est principalement produit par la combustion de la biomasse lors des feux de forêts et de broussailles. Il peut aussi être formé dans la troposphère par l'oxydation photochimique de divers composés organiques. Cette formation secondaire dépasse fréquemment les émissions directes précitées.

L'acétaldéhyde est rejeté dans l'environnement (air et eaux usées) lors d'activités industrielles et pendant l'élimination de certains produits qui en contiennent. D'autres sources telles que les gaz d'échappement, la combustion de matières organiques (poêles à bois, foyers, chaudières), les centrales électriques, le brûlage des déchets agricoles, la fumée de cigarette, la torréfaction du café et la cuisson des aliments ont été identifiées comme causes d'émission dans l'air.

Dans les environnements intérieurs, d'autres sources sont citées par l'ANSES, telles que les matériaux de construction, de décoration, d'ameublement et les produits de consommation courante (nettoyants de sols, parquets, stratifiés, colles, lasures, décapants, dalles et flocages) [35].

3.2 Effets de l'acétaldéhyde sur la santé

L'acétaldéhyde à faible concentration peut causer une irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires chez l'homme. A des niveaux d'exposition plus élevés il peut causer toux et œdèmes pulmonaires [36]. L'acétaldéhyde est toxique, mutagène et cancérigène [37], comme démontré par des expériences de toxicité *in vitro* et *in vivo* [38], [39]. Par inhalation, l'acétaldéhyde provoque également le cancer du nasopharynx et du larynx [40], [41]. L'agence américaine de protection de l'environnement (EPA), confirme le caractère cancérigène de l'acétaldéhyde pour l'homme [36].

L'ANSES en 2013 propose pour l'acétaldéhyde des valeurs guides de qualité d'air intérieur (VGAI) suivantes : 3 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour une exposition court terme d'une heure ; 160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour une exposition long terme, supérieure ou égale à un an [42]. En France il existe une réglementation qui concerne un seuil maximal d'acétaldéhyde rejeté par toute installation industrielle, fixé à 200 kg/an dans l'air [43].

4. Benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX)

4.1 Sources d'émissions

Les composés organiques volatils BTEX, appartenant à la famille des hydrocarbures aromatiques, sont des liquides volatils faiblement solubles dans l'eau et présentant un seuil de détection olfactif de l'ordre de quelques ppm. Le benzène est présent dans le pétrole brut et l'essence (< 1 % en volume), grâce à ses propriétés

antidétonantes susceptibles d'améliorer l'indice d'octane. C'est un polluant issu des émanations d'échappement automobile, présent lors du trafic routier, pendant le transport de l'essence et lors de sa distribution. Une source d'émission de benzène est la combustion du bois et d'énergies fossiles. Le benzène entre dans la fabrication de produits industriels (plastiques, fibres synthétiques, solvants, colles, peintures...), il est également émis par la fumée de cigarette, ainsi c'est un polluant qu'il est possible de retrouver dans nos intérieurs. Le toluène et les xylènes sont présents dans les solvants pour peinture, vernis, enduits, caoutchouc, polystyrène, graisses, cires et résines. Ils entrent également dans la fabrication de matière plastique, d'encre d'imprimante, de colorants de colles et d'adhésifs, de produits pharmaceutiques, cosmétiques, insecticides et antiparasitaires. L'éthylbenzène est utilisé dans la fabrication des cires et des carburants, il entre dans la composition des colles de moquette, des vernis, des peintures et du tabac. Autant de sources susceptibles d'émettre ces composés dans nos locaux [44], [45].

4.2 Effets des BTEX sur la santé

De manière générale une exposition à long terme aux BTEX à des concentrations élevées est toxique, endommage le foie, les reins, le système nerveux central, les yeux et exacerbe des problèmes respiratoires tel que l'asthme [46]. L'inhalation de ces composés peut provoquer des cancers [47], [48].

Les différentes recommandations de l'organisation mondiale de la santé (OMS) et de l'agence américaine de la protection de l'environnement (EPA) pour les composés BTEX ainsi que les différentes réglementations françaises en matière d'exposition sont résumées dans les tableaux suivants.

		Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylènes
OMS	Valeurs guide	Incrément de risque $6 \cdot 10^{-6}$ pour une exposition de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur une semaine	$22\,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur un an	$4\,800 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 24h
EPA		$0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$5\,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$1\,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$100 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Tableau 1.1 : Valeurs toxicologiques recommandées de référence. Réalisé à partir de [49].

Incrément de risque : risque de développer un cancer au cours d'une vie (70 ans en moyenne), pour une population hypothétiquement exposée continuellement à une concentration de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ du composé considéré dans l'air respiré. Dans ce cas pour une personne exposée à $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de benzène tout au long de sa vie aura 1.000006 fois plus de probabilité de développer un cancer qu'une personne non exposée (incrément de risque $6 \cdot 10^{-6}$)

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylènes
Air ambiant	Objectif de qualité 2 µg/m ³ sur un an	-	-	-
	Valeur limite sur 1an			
	9 µg/m ³ en 2006			
	8 µg/m ³ en 2007			
Exposition professionnelle				
VME	3 250 µg/m ³	375 000 µg/m ³	435 000 µg/m ³	435 000 µg/m ³
VLE	-	550 000 µg/m ³	-	650 000 µg/m ³

Tableau 1.2 : Valeurs réglementaires françaises. Réalisé à partir de [49].

Les COV sont donc des composés nocifs et dangereux, dès lors il est essentiel de savoir comment s'en prémunir. Il est possible dans un premier temps de limiter l'utilisation de certains produits qui en contiennent et en émettent, comme le bois pressé, des matériaux de construction, armoires et meubles contenant un fort taux de COV, ainsi que de se renseigner sur ce genre de produits.

Le niveau de COV dans les ménages peut également être réduit en s'assurant d'une bonne ventilation, d'une température modérée ainsi que par la réduction de l'humidité au travers de l'utilisation de la climatisation et de déshumidificateurs. Il est recommandé de ventiler et d'aérer au moins dix minutes par jour tant les locaux professionnels que ceux d'habitation. Mais cela ne suffit pas toujours ou n'est pas possible, d'où l'intérêt de solutions individuelles et collectives permettant de traiter l'air ambiant.

5. La dépollution de l'air intérieur

5.1 L'adsorption, généralités

L'adsorption est l'une des principales méthodes de piégeage de COV. Il s'agit d'un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz (ou liquide), dans notre cas des COV, nommés adsorbât (ou soluté) sont transférées vers la surface d'un solide poreux nommé adsorbant. Le phénomène inverse de l'adsorption porte le nom de désorption. L'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès contact entre un gaz et une surface poreuse. Il existe deux grandes catégories d'adsorption : la *chimisorption* et la *physisorption* qui diffèrent par leurs natures et les énergies mises en jeu.

L'adsorption physique, ou *physisorption* est un phénomène réversible, favorisé à basse température, résultant essentiellement des forces de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour des adsorbants ayant une structure ionique (forces de London [50]). Si le solide est poreux, avec un diamètre de pore suffisant, la substance adsorbée peut pénétrer dans la porosité. A l'équilibre il y aura égalité entre la tension de vapeur de la substance adsorbée et la pression partielle du gaz en phase gaz en contact, une diminution de la pression du gaz ou une augmentation de la température provoqueront la désorption du substrat ou régénération. La vitesse de désorption dépend quant à elle, de la structure du solide, la taille des pores, des propriétés de condensation du gaz ; ainsi la désorption peut être plus

ou moins rapide en raison du phénomène de diffusion. La physisorption peut former plusieurs couches d'adsorption en fonction de la pression du gaz et de la place disponible au sein de la structure de l'adsorbant. Généralement, l'adsorption est un phénomène exothermique avec une chaleur d'adsorption physique inférieure à 40 kJ/mol (même ordre de grandeur que la chaleur de liquéfaction).

L'adsorption chimique ou *chimisorption*, résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la porosité ou la surface du solide et les molécules de gaz ; c'est une véritable réaction chimique entraînant un transfert d'électrons entre le solide et le gaz. La chimisorption est spécifique ; plus précisément, elle se produit dans le cas où les molécules de gaz et les atomes de surface peuvent former des liaisons. La désorption après une chimisorption nécessite des conditions spécifiques, ou des températures plus hautes que dans le cas de la physisorption. La chaleur de chimisorption est souvent supérieure à 100 kJ/mol [51], [52], [53].

5.2 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Différents facteurs du support et du substrat peuvent influencer les paramètres de l'adsorption, et plus précisément la capacité d'adsorption maximale, les cinétiques d'adsorption et de désorption d'une substance. La structure de l'adsorbant joue un rôle essentiel dans la fixation du substrat. En premier lieu la surface accessible (taille des pores ou taille des particules) : plus elle est petite, plus la surface de contact sera grande.

La présence d'une porosité ou des cavités ouvertes ou accessibles dans la structure du solide accroît la surface de contact potentielle entre l'adsorbant et le substrat. La surface spécifique, définie comme la surface totale par unité de masse d'un produit accessible aux atomes et aux molécules, est généralement, pour les composés microporeux, proportionnelle à la capacité d'adsorption de la molécule à éliminer : plus elle est grande et plus le matériau aura d'espace disponible pour stocker des molécules [53]. Il convient en règle générale d'utiliser des adsorbants majoritairement microporeux (diamètre des pores < 2 nm) pour obtenir une « adsorption optimale » de COV qui sont des molécules de petite taille, inférieure au nm. Pour rappel, les adsorbants sont classés selon la taille de leur porosité en trois catégories selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée IUPAC (ou IUPAC) : les matériaux microporeux ayant un diamètre des pores inférieur à 2 nm ; les mésoporeux possédant un diamètre compris entre 2 nm et 50 nm ; et des macroporeux possédant un diamètre des pores supérieur à 50 nm [54], [55].

La taille des pores a une influence sur l'adsorption, en effet si le diamètre des molécules ciblées est supérieur au diamètre des pores, alors la molécule cible ne pourra être adsorbée qu'en déformant la structure, si cela s'avère possible. La taille de la porosité a une influence sur les cinétiques d'adsorption et de désorption : des tailles de pores trop importantes en comparaison de la taille des particules cibles favoriseront une désorption rapide par exemple, sauf si la paroi des pores possède des sites d'adsorption forts pour accrocher la molécule par chimisorption.

La polarité de la molécule et du matériau peut aussi influencer les capacités d'adsorption, du moment qu'une surface apolaire adsorbera préférentiellement des composés apolaires. Par conséquent, la présence de fonctions oxygénées sur la surface de charbons actifs entraîne une diminution de ses capacités d'adsorption des composés aromatiques [56]. Au contraire, une fonctionnalisation avec des espèces polaires favorise l'adsorption de composés polaires [50]. Néanmoins, la présence d'espèces de surface à l'entrée de la porosité peut rendre celle-ci inaccessible aux molécules cibles [56]. De manière plus générale, toute adsorption de composés dans un charbon actif a tendance à inhiber l'adsorption de composés différents, notamment d'autres polluants [57]. Par ailleurs, en présence d'environ 40-60 % d'humidité relative, se pose le problème d'une adsorption compétitive de l'eau avec le COV ciblé sur les sites polaires. En effet les sites polaires attirent les molécules d'eau et peuvent engendrer la croissance de clusters d'eau diminuant l'adsorption dans les

micropores de COV hydrophobes [58], [59], [60]. Le plus souvent, seule l'utilisation de charbons actifs ou de zéolithes hydrophobes peut réduire l'impact de l'adsorption de l'eau [23], [61].

5.3 Les isothermes d'adsorption

La quantité de gaz adsorbé par un solide poreux dépend également de la température, de la pression en plus de l'interface gaz/solide. À une température donnée, une isotherme d'adsorption correspond à l'ensemble des états d'équilibre à des pressions comprises entre zéro et la pression de vapeur saturante du gaz adsorbé. Cette dernière caractérise le couple adsorbant/adsorbé étudié :

$$n_i = f\left(\frac{P_i}{P_0}, T\right)$$

Avec n_i (mol/g ou mol/m³) quantité adsorbée du constituant i , généralement exprimée en nombre de moles ramenée à l'unité de volume d'adsorbant ; P_i (Pa) pression partielle du constituant i ; P_0 la pression de vapeur saturante de ce gaz ; T (K) température. L'étude dans le domaine de Henry permet de mettre en évidence l'affinité de l'adsorbé pour un gaz donné. En effet, en considérant une isotherme d'adsorption donnée, une pente à l'origine élevée signifiera une forte affinité de l'adsorbé pour le gaz étudié [62].

Une isotherme d'adsorption reflète donc des interactions entre un solide et un adsorbé. D'après l'Union internationale de chimie pure et appliquée on adopte généralement la classification suivante (figure 1.3) :

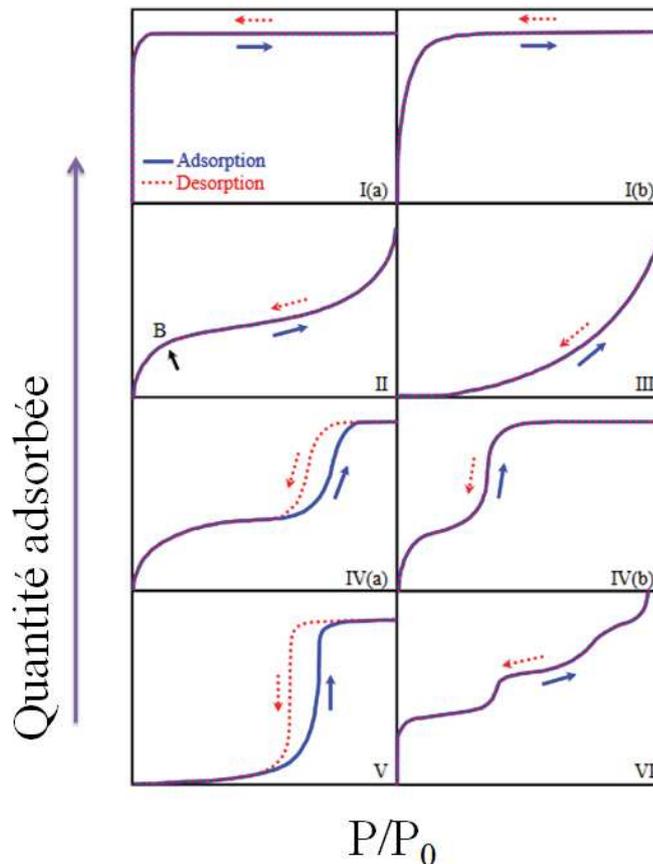


Figure 1.3 : Classification des isothermes d'adsorption d'après la classification IUPAC. Le point d'inflexion B correspond à la formation de la monocouche. Bleu : Adsorption ; Rouge : Désorption. Adapté de [54], [55].

Type I : Une isotherme de type I est concave et la quantité adsorbée s'approche d'une valeur limite (plateau lorsque P/P_0 tend vers 1). Cette absorption limite est gérée par le volume microporeux accessible plutôt que par la surface interne. Une forte absorption à très faibles valeurs de P/P_0 est due à de fortes interactions adsorbant-adsorbé dans des micropores étroits (micropores de dimensions moléculaires), entraînant un remplissage des micropores à très faible rapport de P/P_0 (éventuellement il peut également s'agir d'une chimisorption). Pour l'adsorption d'azote et d'argon à 77 K et 87 K, les isothermes de type I (a) sont données par des matériaux microporeux ayant principalement des micropores étroits (de largeur $< \sim 1$ nm) ; Les isothermes de type I (b) sont trouvées avec des matériaux ayant des distributions de taille de pore sur une gamme plus large, y compris des micropores plus larges et éventuellement des mésopores étroits ($< \sim 2,5$ nm). C'est une adsorption essentiellement mono moléculaire, souvent décrite par une isotherme de Langmuir. Les isothermes de type I sont généralement observées dans le cas des solides microporeux ayant des surfaces externes relativement petites (par exemple, certains charbons actifs, zéolithes à tamis moléculaire et certains oxydes poreux).

Type II : Ces isothermes réversibles caractérisent généralement des solides non poreux ou macroporeux. La forme de la courbe est le résultat d'une adsorption monocouche-multicouche sans restriction jusqu'au rapport P/P_0 égal à 1. Si la courbure initiale est pointue (début de la section médiane presque linéaire, jusqu'au point d'inflexion, point B) cela correspond généralement à la saturation de la monocouche. Une courbure plus progressive (c'est-à-dire un point d'inflexion moins distinctif) est une indication d'une superposition significative de la saturation de la monocouche et du début de l'adsorption multicouche, signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis-à-vis des interactions adsorbé/adsorbant. L'épaisseur de la multicouche adsorbée semble généralement augmenter sans limite lorsque P/P_0 est égal à 1. On distingue le type Iia, qui est une isotherme « réversible » (dans ce contexte, il s'agit d'une réversibilité par changement de pression) sur une surface externe stable, et le type Iib obtenue pour des particules en feuillets présentant des pores en fentes non stables.

Type III : Dans le cas d'une isotherme de type III, il n'y a pas de point d'inflexion (point B) et donc pas de formation de monocouche identifiable. Ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbé/adsorbant. Les molécules adsorbées sont regroupées autour des sites les plus favorables à la surface d'un solide non poreux ou macroporeux.

Type IV : Les isothermes de type IV sont observées pour des adsorbants mésoporeux (par exemple, de nombreux gels d'oxyde, des adsorbants industriels et des tamis moléculaires mésoporeux). Avec ce type d'isotherme on observe un remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores. Le comportement d'adsorption dans les mésopores est déterminé par les interactions adsorbant/adsorbé et également par les interactions entre les molécules à l'état condensé. Dans ce cas, l'adsorption initiale monocouche/multicouche sur les parois mésoporeuses (similaire à un début d'isotherme de type II) est suivie d'une condensation capillaire. La condensation capillaire est le phénomène par lequel un gaz se condense en une phase liquide dans un pore à une pression P inférieure à la pression de saturation P_0 du liquide externe à la surface [63], [64]. Une caractéristique typique des isothermes de type IV est un plateau de saturation final, de longueur variable (parfois réduite à un simple point d'inflexion). Dans le cas d'une isotherme de type IVa, la condensation capillaire s'accompagne d'hystérésis. Cela se produit lorsque la largeur des pores dépasse une certaine largeur critique, qui dépend du système d'adsorption et de la température (par exemple, pour l'adsorption d'azote et d'argon dans les pores cylindriques à 77 K et 87 K, respectivement, l'hystérésis commence à se produire pour les pores plus larges < 4 nm) [63], [65]. Avec des adsorbants ayant des mésopores de plus petite dimension, des isothermes de type IVb complètement réversibles sont observées. En principe, les isothermes de type IVb sont également données par des mésopores coniques et cylindriques qui sont fermés d'un côté.

Type V : Caractéristique du remplissage de mésopores et condensation capillaire comme dans le cas des isothermes de type IV, mais les interactions adsorbant/adsorbé sont plus faibles. À faible pression, la forme de l'isotherme de type V est très similaire à celle du type III et cela peut être attribué à des interactions adsorbant-adsorbé relativement faibles. À P/P_0 plus élevé, le regroupement moléculaire est suivi d'un remplissage des

pores. Par exemple, des isothermes de type V sont observées pour l'adsorption d'eau sur des adsorbants hydrophobes microporeux et mésoporeux.

Type VI : Ce type d'isotherme en « marches » (peu commun) se rencontre dans le cas des surfaces très homogènes non poreuses. La hauteur de marche représente la capacité d'adsorption de chaque couche, tandis que le coefficient directeur de différentes pentes dépend du système et de la température. Parmi les meilleurs exemples d'isothermes de type VI, on trouve celles obtenues avec de l'argon ou du krypton à basse température sur des noirs de carbone graphisés. [54], [55], [66], [67], [65].

6. Les matériaux poreux de référence

6.1 Les carbones poreux

Historiquement les charbons actifs sont des matériaux très anciens, utilisés comme adsorbants, purificateurs, filtres (3750 av. J.-C.) [4]. Une description des charbons actifs a été formulée par Ruthven (1985) dans un livre intitulé « Principles of Adsorption and Adsorption Processes » [52] : le charbon actif est produit par la décomposition thermique des matières carbonées (bois durs, coques de noix de coco, noyaux de fruits, houille, tourbe, lignite, résidus pétroliers ; à noter que toutes les matières carbonées organiques naturelles ne conviennent pas nécessairement à la fabrication de charbons actifs) suivie d'une activation avec du dioxyde de carbone ou de la vapeur à haute température (700 °C-1100 °C), ce processus entraînant l'élimination des matières goudroneuses résiduelles permettant ainsi la génération de la porosité. Le charbon actif serait ainsi constitué de cristallites élémentaires de graphite empilées dans une orientation aléatoire, la porosité étant l'espace entre ces microcristallites graphitiques [52].

D'autre part, l'American Society for Testing Materials (ASTM) définit le charbon actif comme étant une famille de substances carbonées fabriquées par des processus qui développent une porosité. Il n'est pas fait mention de microcristallites graphitiques. La définition de l'IUPAC (1995) indique simplement qu'un charbon actif est un matériau de carbone poreux, un matériau carbonisé, qui a été soumis à une réaction avec des gaz, parfois avec l'ajout de produits chimiques comme le chlorure de zinc ($ZnCl_2$), avant, pendant ou après la carbonisation, afin d'améliorer ses propriétés adsorbantes [2].

Le charbon actif est un matériau unique à large porosité (pouvant atteindre 3000 m²/g) en raison de la façon dont il est rempli de « trous » (vides, espaces, sites, pores, etc.) de la taille des molécules. Bien qu'ils soient des espaces de densité électronique nulle, ces pores possèdent des forces de van der Waals intenses (grâce à la proximité immédiate des atomes de carbone) et ceux-ci sont responsables du processus d'adsorption [2].

La surface d'un charbon est essentiellement non polaire, bien qu'une faible polarité puisse être obtenue à partir de l'oxydation de la surface par des traitements post-synthèse (ex : milieu acide). Les charbons actifs sont généralement des matériaux hydrophobes et organophiles. Par conséquent ce sont des matériaux de choix pour la purification d'eau, la régénération de solvants organiques, l'adsorption d'hydrocarbures, la décoloration des sucres et comme des adsorbants génériques dans les hottes de cuisine et autres systèmes de purification de l'air. Les charbons actifs sont également utilisés dans la désodorisation, la re-condensation de solvants, l'extraction d'azote [51].

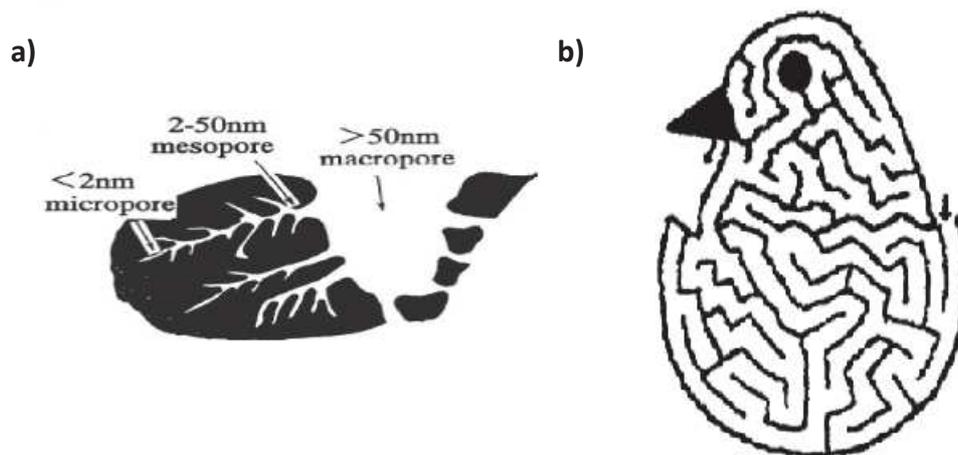


Figure 1.4 : a) Représentation schématique de la structure des pores des charbons actifs b) Représentation schématique d'une maille bidimensionnelle pour illustrer les réseaux de porosité et les formes multiples des sites d'adsorption au sein du charbon actif. Adapté de [2], [3].

6.2 Les zéolithes

Les zéolithes (du grec zeo et lithos qui signifient littéralement « pierre qui bout ») existent à l'état naturel mais la plupart des applications industrielles utilisent des zéolithes synthétiques pour des questions de pureté. Historiquement elles ont d'abord été utilisées comme matériau de construction en raison de leurs abondance, résistance acceptable à l'érosion et en raison de leurs propriétés de régulateur thermique (grâce à la porosité) (Il est possible de citer la construction du Castel dell'Ovo à Naples [68]).

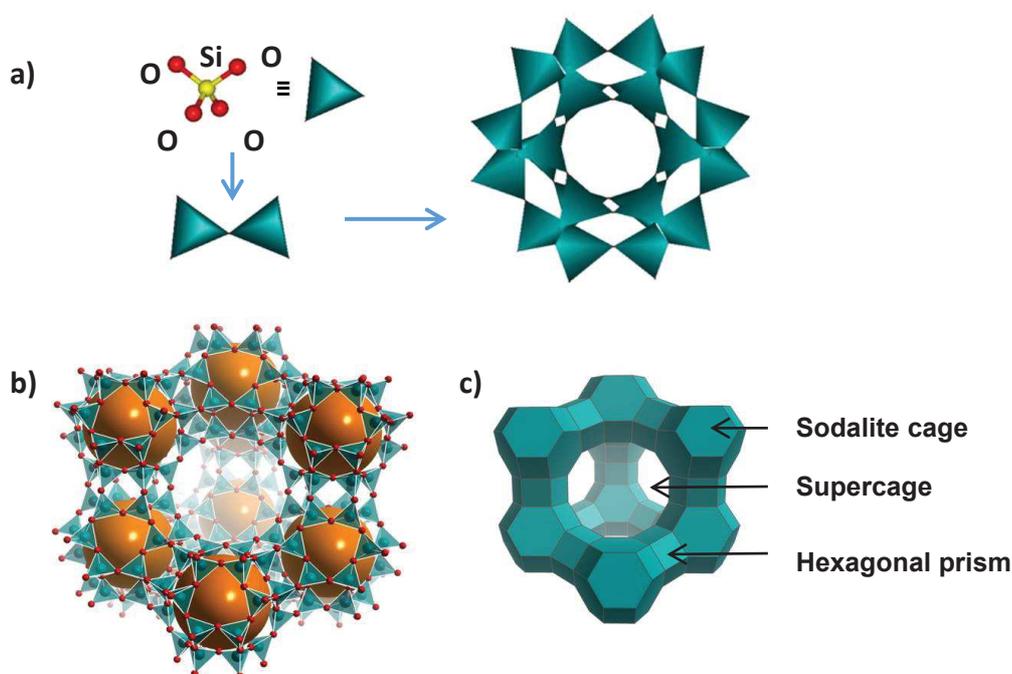
Les zéolithes sont des matériaux aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 . Ces tétraèdres sont reliés entre eux par des motifs réguliers grâce à des atomes d'oxygène mis en commun, ayant un angle de liaison pouvant varier entre 120 et 180 ° [69]. Cela forme des super-réseaux cristallins contenant des pores de tailles moléculaires, formés entre des fenêtres, dans lesquels les molécules étrangères peuvent pénétrer. La structure microporeuse est donc déterminée par les réseaux cristallins si bien qu'elle est complètement uniforme sans distribution de taille, contrairement aux charbons actifs. Le diamètre des micropores dépend du nombre de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4 ; il varie généralement entre 3 et 10 Å [51], [70].

Il existe près de 40 zéolithes naturelles et plus de 229 zéolithes synthétiques; toutes répertoriées par un code à trois lettres attribué à chaque type structural [71].

La stabilité thermique des zéolithes varie entre 700 °C (pour des zéolithes à faible teneur en silice), et 1300 °C pour les zéolithes purement siliciques, les silicalites. Les surfaces spécifiques (Brunauer, Emmett et Tellersont, BET) varient typiquement entre 300-700 m^2/g , inférieures généralement donc aux charbons actifs, d'où la préférence d'utilisation des charbons actifs dans les applications de purification de l'air générique. De nombreuses structures différentes de zéolithes existent selon la manière dont sont arrangées les unités élémentaires et selon le rapport Si/Al. Le rapport Si/Al peut varier entre 1 et l'infini, selon la règle de Lowenstein, le nombre d'atomes d'aluminium peut être au maximum égal au nombre d'atomes de silicium, en raison des répulsions des charges négatives de tétraèdres AlO_4^- directement reliés. Trois des zéolithes les plus courantes sont les zéolithes A, les faujasites ainsi que la mordenite. Les zéolithes ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium, car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui

doit être compensée par un cation échangeable. Les principaux cations sont des cations alcalins tels que le sodium (Na^+), le potassium (K^+), le calcium (Ca^{2+}), le lithium (Li^+), etc. La nature des cations ainsi que leur positionnement dans les zéolithes ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption [51]. Une modulation du rapport Si/Al et une modification du cation compensateur permet de moduler le nombre et la répartition des sites actifs ainsi que l'acidité du matériau et également le caractère hydrophile/hydrophobe. Ainsi en augmentant le rapport Si/Al (désalumination), la stabilité hydrothermale et le caractère hydrophobe augmentent, la concentration en sites acides diminue mais leur acidité augmente, et inversement. La transition du caractère hydrophobe/hydrophile se produit autour d'un rapport Si/Al d'environ 10 [69].

Les zéolithes sont utilisées pour des procédés de séchage de gaz, procédés réfrigérants, pour le traitement de solvants organiques et la condensation de solvants, dans le contrôle de polluants (mercure), extraction du fructose... À noter que les zéolithes sont très utilisées en pétrochimie, notamment dans le procédé de craquage catalytique (FCC en anglais fluid catalytic cracking), la conversion d'aromatiques, plus précisément dans l'isomérisation du xylène, l'alkylation du benzène et de l'éthylène, la synthèse du cumène. Les zéolithes sont également utilisées dans la production d'oléfines, notamment dans la transformation du méthanol en oléfines, ou le craquage des oléfines C_4 [72], [73].



7. Les polymères de coordination

7.1 Définition (ou généralités)

Les polymères de coordination poreux ou « metal-organic frameworks (MOFs) » sont des matériaux hybrides organiques-inorganiques cristallisés poreux constitués de connecteurs métalliques, qui sont des cations métalliques ou « clusters », et d'assembleurs ou « ligands », qui sont des molécules polytopiques organiques, liées par une liaison métal-ligand pour former des structures cristallines 2D-3D micro-mésoporeuses [76].

Ces matériaux possèdent des paramètres structuraux et chimiques favorables, notamment une nanostructure bien définie, une très grande surface spécifique pouvant aller jusqu'à des valeurs records de près de 7 000 m²/g, un volume mort faible, la présence de cations métalliques acides ou redox pouvant servir de sites actifs pour l'adsorption, ainsi qu'une stabilité parfois suffisante aux facteurs ambiants tels que la température et l'humidité atmosphérique. La chimie de ces réseaux de coordination offre une grande diversité structurale et chimique (plus de 70 000 structures répertoriées [77], [5]) quasi-illimitée. Ainsi il est possible de concevoir les pores et les structures en ciblant les caractères et propriétés voulus en fonction d'une réaction ou d'un procédé. De ce fait les MOFs micro ou mésoporeux sont des solides prometteurs pour un grand nombre d'applications (stockage de gaz, séparation, dépollution, détection, production ou récupération d'énergie, biomédecine,...) [78], [79], [80], [81], [62], [82]–[88], [89].

La définition d'un MOF fait intervenir plusieurs concepts clefs : la notion de structure ou réseaux dans le contexte de ces matériaux, la notion de construction de ces réseaux et la notion d'unités de construction que nous allons tenter d'expliquer.

7.2 L'historique des réseaux de coordination

Les réseaux de coordination poreux sont un domaine d'une intense activité scientifique : une recherche par mot-clé sur la période des années 2010-2020, en utilisant « metal organic framework » donne environ 20 000 résultats en utilisant la base de données CNRS [90], soit un facteur de deux tiers en comparaison de matériaux poreux plus anciens comme les zéolithes (29 000 résultats sur la même période). Le premier réseau de coordination reporté a pour formule Ni(CN)₂(NH₃)-C₆H₆ ; il a été découvert par Hofmann et Küspert en 1897 [91]. En 1954 Powell *et al.* ont clarifié la structure du complexe de Hofmann par analyse au rayons X (paramètre de maille élémentaire : $a = b = 7.7242 \text{ \AA}$; $c = 8.277 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) : la structure cristalline était un réseau carré ponté par des groupes CN encapsulant un benzène au sein de la cavité.

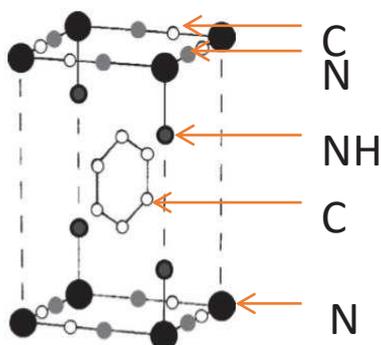


Figure 1.6 : Structure partielle du complexe d'Hofmann, adapté de [92].

Certains auteurs [92] attribuent cependant le premier exemple 'historique' de réseaux de coordination à Robson et Hoskins (1989) [93], rapportant un réseau de coordination organique de formule $\{\text{Cu}^I[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CN})_4]\}_n^{n+}$. L'analyse cristallographique aux rayons X a révélé une structure de type diamant, en considérant l'arrangement des atomes C/N/Cu, contenant des ions nitrobenzène et BF_4^{4-} [92].

Par la suite, dans les années 90, les MOFs se sont répandus essentiellement grâce aux travaux pionniers de trois groupes dirigés à l'époque par S. Kitagawa, O. M. Yaghi et G. Férey [94], [95], [96], [97], [98].

Parmi les MOF 'historiques', citons les carboxylates métalliques MOF-5, HKUST-1 (HKUST pour Hong Kong University of Science and Technology), UiO-66 (UiO pour University of Oslo) [99], MIL-53 (flexible, dont la structure peut conduire à une expansion ou contraction des pores), MIL-100 et MIL-101 (solides mésoporeux ; MIL pour Matériau de l'Institut Lavoisier) et l'imidazolate de zinc ZIF-8 (ZIF : zeolitic imidazolate framework).

7.3 Structure des polymères de coordination

7.3.1 Considérations topologiques

Les polymères de coordination peuvent être décrits, en plus des considérations classiques chimiques (atomes connectés par des liaisons, structure cristalline), en termes de périodicité ou de réseaux. Plus précisément, il s'agit d'un concept selon lequel, les espèces chimiques mises en jeu forment des blocs de constructions purement géométriques, c'est-à-dire des nœuds/sommets connectés par des arêtes/côtés. C'est la terminologie de la chimie « réticulaire » [du latin *reticulum* qui signifie former des réseaux], introduite par Yaghi et O'Keefe dans le cas des MOFs [100]. Cette chimie explore le passage d'un réseau à l'échelle atomique à un réseau à l'échelle moléculaire.

La première étape pour visualiser un MOF comme un réseau, est d'identifier ses sommets, plus précisément il s'agit de scinder le MOF en briques de construction ou unités de construction, qui vont être vues comme des sommets avec une connectivité. Pour ce faire, O'Keefe *et al.* utilisent le terme de « déconstruction » des MOFs [101]. De cette méthodologie découlent les unités secondaires et tertiaires de construction, respectivement de l'anglais « secondary building units (SBUs) » et « tertiary building units (TBUs) », qui peuvent être décrits comme des polyèdres ou des polygones possédant des « points d'extension » par leurs côtés. Signalons que cette approche s'inspire des travaux de Férey *et al.* sur les phosphates métalliques (Al, Ga) ou des entités SBU minérales s'assemblent en solution pour former autour des agents structurants organiques des structures à charpente ouverte [102]. Ici dans le cadre des MOFs, ces points d'extension signifient le nombre de connections entre deux SBU et le ligand organique. Cette approche est différente du modèle de « ball-and-stick » [103], [104] qui décrit les réseaux en se basant sur la simple connectivité entre atomes. Le ligand organique, va se fixer aux autres unités de constructions avec une certaine connectivité ; dans ce contexte on parle de topicité. Le ligand peut avoir deux, trois, quatre et plus connectiques aux autres unités : on parlera de ligand ditopique, tritopique tétratopique, et ainsi de suite.

La seconde étape consiste à décrire *de quelle manière* ces unités sont connectées entre elles pour former des réseaux. Les réseaux peuvent être identifiés en utilisant la base de données RCSR [105] (Reticular Chemistry Structures Resource) qui utilise un code de trois lettres comme **dia**, permettant sans ambiguïté de faire référence à un réseau (net) particulier. Dans une approche topologique (des grecs « topos » lieu et « logos » étude), le nombre de coordination, c'est-à-dire le nombre de connections d'une unité de construction est important. Se pose alors la question suivante, quelles sont ces unités de construction ? [5]

7.3.2 Construction des polymères de coordination

7.3.2.a) Les connecteurs

Les connecteurs métalliques peuvent être formés à partir d'un vaste ensemble d'éléments, comme à partir des métaux du bloc p (Al^{3+} , Zn^{2+} , Ga^{3+}), de métaux de transitions (Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ...), d'alcalino-terreux, de lanthanides ou d'actinides. Ces unités de construction peuvent être de simples atomes, Zn^{2+} comme dans le cas du ZIF-8 (ZIF pour Zeolitic Imidazolate Framework), ou bien les atomes métalliques peuvent former des entités plus complexes, des agrégats ou « cluster » en anglais (ex : des dimères de CuO_5 [106], $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ [99], des trimères d'octaèdre de fer [107]). Dans le cas des clusters, lorsque les atomes métalliques sont reliés par des molécules d'oxygène on va parler de ponts oxo, plus précisément dans la nomenclature des composés de coordination on précise le coordinaut qui constitue le pont le faisant précéder de la lettre μ , en précisant sa coordination en indice. C'est le cas des clusters du MIL-100, qui sont des trimères d'octaèdres de fer reliés par des ponts μ_3 -oxo. Il est également possible d'avoir des unités de construction en forme de chaîne, comme dans le cas des chaînes infinies du MIL-53(Al), dans lesquelles les atomes d'aluminium vont former des chaînes infinies $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$. Les atomes d'aluminium sont connectés entre eux par les coins via des ponts μ_2 -OH dans une conformation trans. Un autre exemple de chaînes infinies est le CAU-10 (CAU pour Christian-Albrechts-Universität zu Kiel), dans lequel les ponts μ_2 -OH relient les atomes d'aluminium en conformation cis, formant des chaînes $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ [108]. Les structures à base de chaînes infinies dans les unités de construction des MOFs sont nombreuses [109]. Ci-dessous quelques exemples d'unités de construction des MOFs :

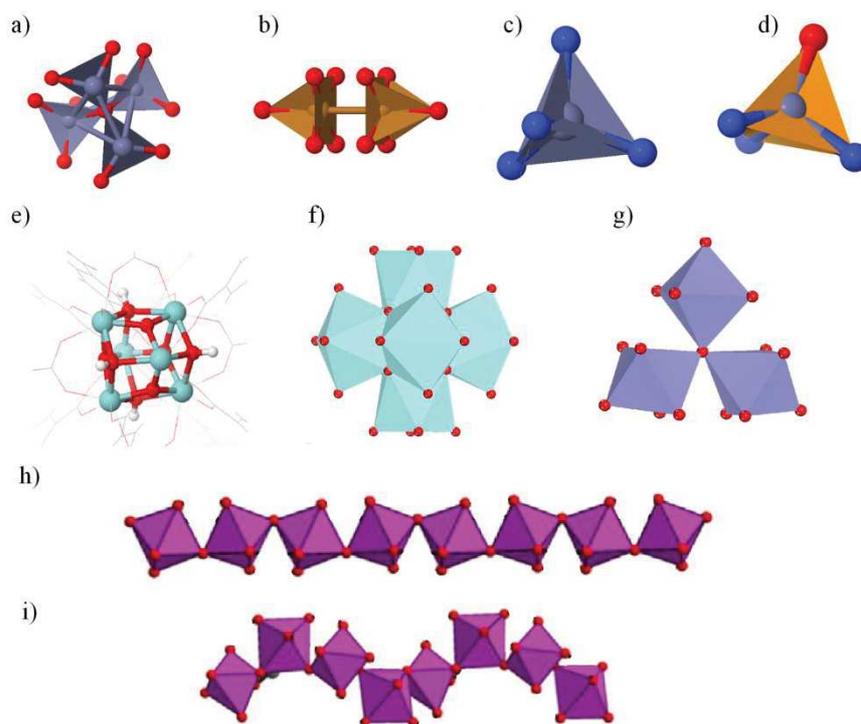


Figure 1.7 : Représentation d'unités de construction entrant dans la structure des MOFs. a) tétramères de ZnO_4 du MOF-5 ou (IRMOF-1) ; b) dimère de CuO_5 de l'HKUST-1 [110] ; c) ion Zn^{2+} du ZIF 8, connecté à 4 azotes ; d) ion Zn^{2+} connecté à un oxygène et à trois azotes dans le cas du ZnCar (Car signifie carnosine) [111] ; e) et f) deux représentations du cluster $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ de l'UiO-66 [99] ; g) trimères d'octaèdres de Fer reliés par des ponts μ_3 -oxo du MIL-100(Fe) [112] ; h) et i) chaînes infinies $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ trans et cis du MIL-53(Al) et CAU-10(Al) respectivement [108]. (Rouge : atomes d'oxygène, bleu : atomes d'azote, gris : atomes de carbone).

7.3.2.b) Les ligands

Les « ligands » sont des molécules organiques polycomplexantes ; il faut généralement au moins deux groupements complexants par espaceur organique pour l'assemblage des structures, bien qu'il y ait des exceptions avec des MOFs poreux à base de ligand monotopique (ex : formates métalliques [113]). Les fonctions les plus couramment utilisées sont des carboxylates. C'est le cas de la plupart des MIL. Ce sont par contre des imidazolates dans le cas des ZIFs. Il y a aussi des MOFs à base de ligands phosphonates, phenolates, sulfonates ou construits à partir de ligands « mixtes » (ex : carboxylates-azolates). Un choix judicieux des connecteurs et des assembleurs confère une stabilité thermodynamique via la création de fortes liaisons covalentes, une stabilité mécanique ou architecturale grâce à des liaisons directionnelles fortes qui peuvent verrouiller la position des centres métalliques au sein de la structure des MOFs.

La notion de stabilité et de réactivité peut être vue selon la théorie des acides (ions ou clusters métalliques) durs et mous et des bases (coordinants ou ligands) dures et molles, sous le nom de la théorie HSAB (hard and soft acid base theory), introduite par Pearson [114]. Les carboxylates, peuvent être vus comme des bases de Lewis dures à l'inverse des azolates qui sont considérés comme des bases de Lewis molles ; les métaux trivalents et les cations de plus haut degré d'oxydation sont considérés comme des acides durs (comme Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}), à l'inverse des métaux divalents (comme le Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) qui sont considérés comme des acides de Lewis mous. La règle fondamentale stipule que les acides durs préfèrent les bases dures et que les acides mous préfèrent les bases molles, résultant en des liaisons fortes entre les acides dures et bases dures au sens de la théorie HSAB. Ainsi, l'assemblage entre des métaux trivalents (acide dur) et des carboxylate (base dure) conduit à des structures relativement stables comme les MIL-100, MIL-125, UiO-66... Idem pour l'assemblage des azolates (bases molles) conduit à des liaisons fortes, et donc à des structures stables, lors de leur assemblage avec des métaux divalents (acide mou) : c'est l'exemple des ZIFs. Dans cette théorie les coordinants ou ligands durs ont d'une façon générale une faible polarisabilité, une grande électronégativité, une charge négative, une petite dimension. Et les bases molles ont des caractéristiques inverses [4].

Les premiers exemples de MOFs utilisaient des métaux mous au sens de la théorie de Pearson [114] (ions de cuivre et de zinc) et des ligands mous comme la bipyridine. Ces structures manquaient d'ordre au sens directionnel de la liaison, conduisant à une flexibilité autour de l'ion métallique, et donc à des variations structurelles, une faible stabilité et de façon générale à un manque de contrôle et donc peu poreuses une fois les molécules de solvant évacuées [43]. De ce fait pour aboutir à des structures rigides 'à porosité permanente', il est préférable d'utiliser des ligands durs avec des métaux durs ou des clusters, plus précisément des carboxylates qui vont pouvoir se fixer au cation métallique par deux liaisons de coordination. On parlera alors de « chélate » (du grec khêlê = pince), conduisant ainsi à des complexes assez stables. Le nombre de liaisons métal-ligand d'une molécule de ligand, ou la manière dont les ligands peuvent se coordonner, définit la « denticité » : on parle de coordination ou ligands polydenté, multidenté etc... [115], [101], [116]. Ci-dessous quelques exemples de ligands utilisés dans la synthèse de MOFs.

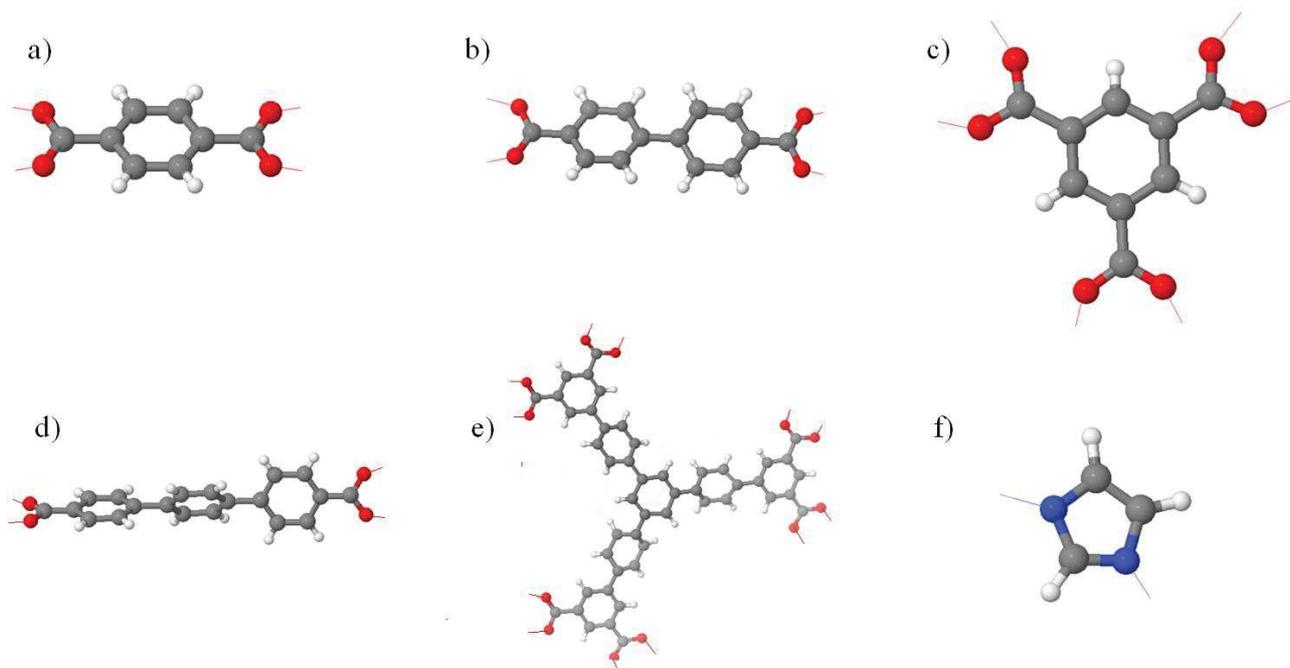


Figure 1.8 : Exemples de ligands utilisés dans la synthèse de MOFs. a) acide benzène-1,4-dicarboxylique ; b) acide 4 4'-biphenyldicarboxylique (IRMOF-10) ; c) acide 1,3,5-benzenetricarboxylique (HKUST-1) ; d) acide 4-[4-(4-carboxyphenyl)phenyl]benzoïque ; e) acide 4-[4-[3,5-bis[4-(4-carboxyphenyl)phenyl]phenyl]phenyl]benzoïque (NOTT-112) ; f) Imidazolate (ZIF). (Rouge : atomes d'oxygène, bleu : atomes d'azote, gris : atomes de carbone, blanc : atomes d'hydrogène ; les doubles liaisons des composés aromatiques ou des liaisons partielles sont omises pour plus de clarté ; les lignes fines représentent les liaisons de coordination des ligands dans la structure des MOFs).

7.3.2.c) L'assemblage

L'assemblage de ligands organiques aux unités inorganiques, considérant la très grande variété de ligands et cations disponibles, conduit à des polymères de coordination organiques-inorganiques ayant une diversité structurale et chimique quasi-illimitée. Les MOFs micro ou mésoporeux ainsi formés possèdent une large gamme de paramètres structurels et chimiques les rendant particulièrement intéressants pour une multitude d'applications potentielles. À titre d'exemple, ci-dessous la reconstruction par étape de quelques MOFs historiques.

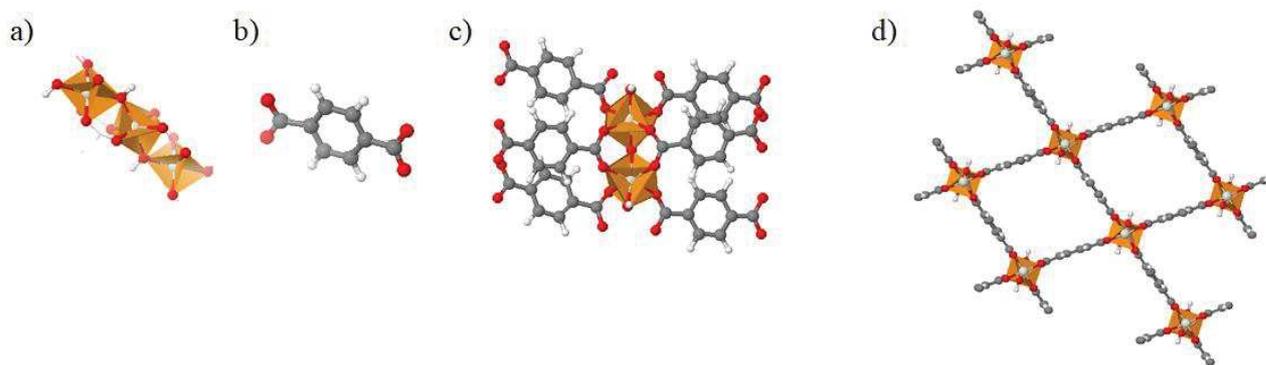


Figure 1.9 : Représentation selon le modèle « ball and sticks » de la reconstruction par étape du MIL-53(Al) ayant pour formule $Al[OH][O_2C-C_6H_4-CO_2]$, formé à partir de chaînes infinies d'aluminium et oxygènes (AlO_6) $_{\infty}$ [en a], reliées entre elles par l'acide benzène-1,4-dicarboxylique [en b) et c)] pour former une structure tunnel 1D. Réalisé en utilisant [117], reproduit à partir de [118].

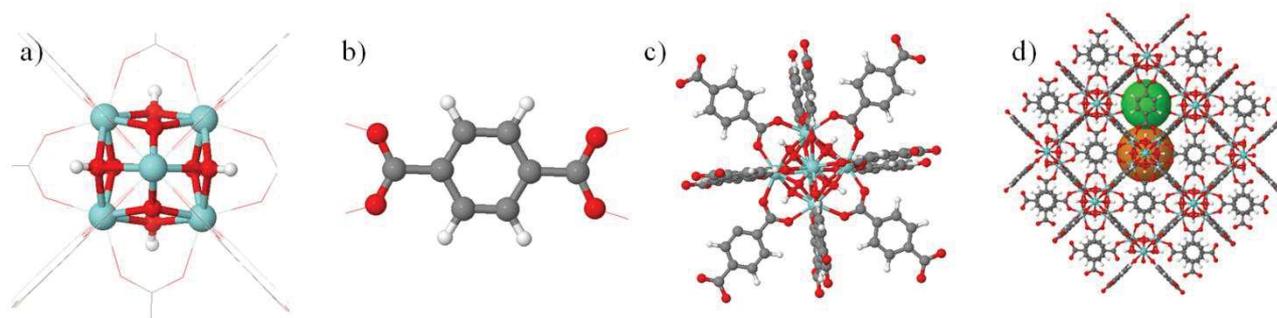


Figure 1.10 : Représentation selon le modèle « ball and sticks » de la reconstruction par étape de l'UiO-66(Zr) de formule $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$ formé à partir du cluster de $[Zr_6O_4(OH)_4]$ [en a)]. Chaque cluster est connecté avec douze acides benzène-1,4-dicarboxyliques [en b) et c)] pour former une structure 3D présentant deux types de cages octaédriques et tétraédriques d'un diamètre moyen de 8 Å en vert et d'un diamètre moyen de 11 Å en orange respectivement [en d)]. Réalisé en utilisant [117].

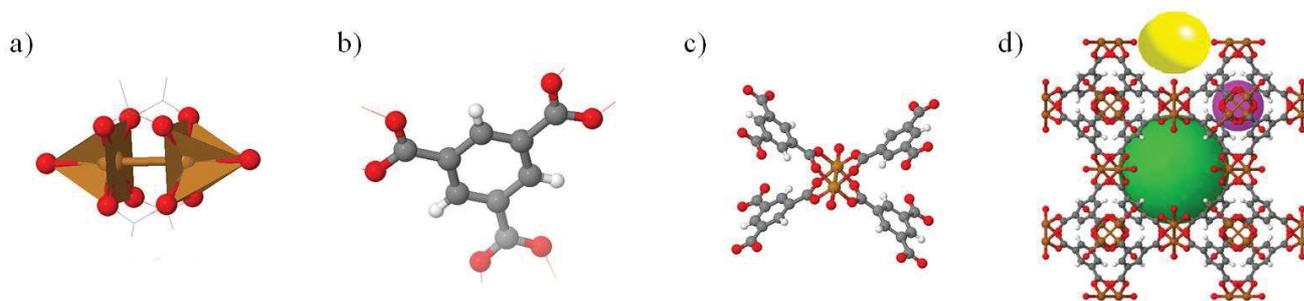


Figure 1.11 : Représentation selon le modèle « ball and sticks » de la reconstruction par étape du HKUST-1 de formule $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC = acide 1,3,5-benzènetricarboxylique) sous sa forme déshydratée, formé à partir de dimères de $\text{CuO}_4(\text{OH})$ [en a)] liés par quatre BTC [en b) et c)] pour former une structure 3D présentant trois types de porosités d'un diamètre moyen de 14 Å, 11 Å, 5 Å, représentées respectivement sous forme de sphères verte, jaune et violette [en d)]. Réalisé en utilisant [117], à partir de [110].

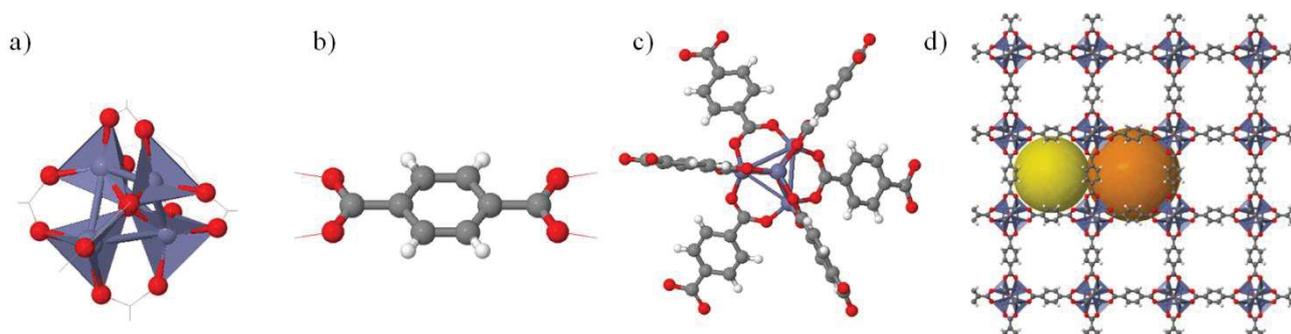


Figure 1.12 : Représentation selon le modèle « ball and sticks » de la reconstruction du MOF-5 (ou IRMOF-1) de formule $\text{Zn}_4(\text{O}(\text{BDC}))_3$ (BDC = benzène-1,4-dicarboxylique acide), formé de tétramères de ZnO_4 [en a)] liés par six acides benzène-1,4-dicarboxyliques [en b) et c)] conduisant à une structure 3D présentant deux types de cavités alternés de 15.1 Å et 11.0 Å représentées par des sphères oranges et jaunes respectivement [en d)]. Réalisé en utilisant [117], à partir de [119].

7.4 Synthèse des polymères de coordination

La synthèse des polymères de coordination est relativement simple. De façon générale, il suffit de mélanger dans un solvant (eau ou solvant organique) un précurseur de métal (sel métallique ou hydroxyde etc...), et un ligand organique polytopique, en présence ou non d'additifs (base, acide...), et de chauffer pendant une durée variable. De façon spontanée, il y aura compétition entre des réactions d'hydrolyse/condensation du métal en solution et des réactions de complexation avec les groupements fonctionnels du ligand conduisant à des structures réticulaires 2D ou 3D [4]. Le plus souvent, ces derniers sont obtenus par voie hydro-ou solvo-thermale (i.e. à une température supérieure à la température d'ébullition du solvant, sous pression autogène qui correspond à la pression de vapeur saturante de la solution à température et composition de solution données). Ces conditions sont nécessaires pour favoriser une meilleure solubilisation du ligand organique (généralement aromatique et donc peu soluble) ainsi que l'hydrolyse des métaux favorisant leur réactivité et/ou une labilité suffisante pour conduire à la cristallisation du réseau. Un des premiers exemples de synthèse de MOFs dans

des conditions hydro-ou solvo-thermale date de 1995, breveté par O.M Yaghi dans une collaboration avec la Compagnie Nalco Chemical [120]. Un grand nombre de MOFs a été synthétisé à l'échelle du laboratoire selon cette voie de synthèse en incluant des MIL [97], [121], UiOs [99], [122], PCNs (PCN pour Porous Coordination Network) [123], [124]... Cela permet généralement d'obtenir les MOFs avec une cristallinité suffisante pour la détermination structurale.

En dépit de leur intérêt académique et d'un nombre conséquent d'applications potentielles et de milliers de structures différentes, le nombre de MOFs produits actuellement à grande échelle et utilisés sur le plan applicatif [125], [126], [127], [128] reste très limité. L'approche solvothermale même si elle est relativement bien maîtrisée industriellement, son utilisation pour la production de MOFs à grande échelle reste un défi de taille. En effet l'utilisation de solvants parfois toxiques, la pression et des temps de réactions relativement longs (jours...) sont des freins à l'obtention d'un MOF peu onéreux selon des procédés respectueux de l'environnement.

Il existe cependant plusieurs procédés de synthèse alternatifs. Pour les plus connus : synthèse électrochimique [129], sous assistance micro-onde [130], mécano-synthèse [131], par atomisation de l'anglais « spray drying » [132], en continu (ou en flux continu) [133].

La synthèse par voie électrochimie combine l'électricité et la chimie pour étudier les changements chimiques causés par un courant électrique. Les premiers brevets dans le domaine de l'électrosynthèse appliquée à la synthèse de MOFs à grande échelle sont ceux de BASF [134], [129]. L'avantage de cette voie est la réduction du temps de synthèse, un gain de contrôle sur la synthèse du MOFs par application d'un courant bien déterminé ou application d'une tension et cela évite la présence de contre-ions qui peuvent parfois réduire la porosité accessible. De plus cela offre la possibilité de synthétiser des films minces de MOFs ou permet de créer un revêtement en MOF [135]. Quelques exemples représentatifs : les travaux de Gascon *et al.* pour la synthèse du ZIF-8, MIL-53(Al), NH₂-MIL-53(Al) et MIL-100(Al) [136], De Vos et Franssaer *et al.* pour l'optimisation de la synthèse du MIL-100(Fe) [137], Attfield et Dryfe *et al.* pour l'optimisation de la synthèse des ZIFs sous forme de revêtement (ZIF-4, ZIF-7, ZIF-8, ZIF-14, et ZIF-67) [137].

Il est également possible d'utiliser l'irradiation micro-onde. Le principe est basé sur l'interaction des ondes électromagnétiques avec un matériau contenant des charges électriques mobiles, comme des molécules polaires dans un solvant ou des ions conducteurs dans un solide. Contrairement à la voie solvo-thermale, où l'énergie thermique est transférée de la source de chaleur à la solution par le biais de l'interface du réacteur, l'irradiation assistée par micro-onde s'applique directement sur les réactifs, résultant en un chauffage plus efficace, plus rapide et homogène, ce qui accélère la nucléation et cristallisation des MOFs. Une optimisation des paramètres peut conduire à des MOFs nanométriques ou nanoMOFs (de cristaux de MOFs de taille nanométrique) avec des temps de réaction réduits, de l'ordre de la minute [85], [138], [139], le tout avec une polydispersité réduite du fait du chauffage rapide et homogène de la solution initiale.

La synthèse mécanique, ou mécano-synthèse consiste à favoriser les réactions chimiques par broyage ou fraisage des solides sans solvant ou avec des quantités minimales [140]. Dans cette approche, les réacteurs solvothermaux conventionnels sont remplacés par un mortier et un pilon, ou par un dispositif de broyage automatique tel que l'extrusion. Cette approche conduit à une synthèse de MOFs avec de meilleurs rendements quantitatifs et permet d'utiliser des précurseurs à faible solubilité tels que les oxydes, les hydroxydes et les carbonates. Cependant, une limitation réside dans la mise à l'échelle, les taux de production étant relativement faibles [141]. Est rapporté dans la littérature la synthèse à l'échelle du gramme de l'UiO-66 et de sa version aminée par application de la mécano-synthèse en présence de faibles quantités de N,N-diméthylformamide (DMF) et vapeurs de méthanol ; les surfaces spécifiques obtenues pour l'UiO-66 et UiO-66-NH₂ sont de 1020 m²/g et 945 m²/g respectivement, pour des temps de broyage de l'ordre d'une heure [142].

La synthèse par atomisation est une méthode bien connue dans l'industrie depuis des décennies. La production d'une poudre est assurée à partir d'une ou plusieurs solutions liquides (ou en suspension) qui s'évaporent rapidement par passage dans un flux de gaz chaud. Cette méthode a été brevetée pour la première fois par

Samuel Percy en 1872 [143], puis utilisée lors de la Seconde Guerre mondiale en raison de la nécessité de réduction du poids des aliments et autres espèces en supprimant leurs contenus liquides (principalement l'eau) de façon à diminuer leurs poids durant le transport. Cette technique est utilisée actuellement pour la production de produits pharmaceutiques, la fabrication de constituants osseux et d'amalgames dentaires [144]. En 2013, Maspoch *et al.* ont élargi ce concept à la synthèse des matériaux supramoléculaires et en particulier aux MOFs [145], cette méthode a ainsi été démontrée sur plusieurs exemples, en incluant l'UiO-66 [145], le ZIF-8 [145], [146] et le MIL-100 [146].

La synthèse sous flux continu est utilisée dans le domaine pharmaceutique et agrochimique. Récemment, son application à la synthèse de nanomatériaux fonctionnels tels que nanoparticules inorganiques, les oxydes métalliques et les MOF s'est montré prometteuse. Les réactions chimiques se produisent dans un flux continu. Il en résulte les avantages suivants par rapport aux réacteurs classiques : (i) augmentation du rapport surface/volume pour un mélange réactionnel améliorant le transfert de chaleur et de masse dans une synthèse ; (ii) meilleur contrôle des paramètres de réaction facilitant l'optimisation de la synthèse ; (iii) diminution des quantités de solvants utilisées et d'énergie ; (iv) facilité d'intégration d'un contrôle qualité ; (v) facilité de mise à l'échelle [147], [148]. À titre d'exemple certains MOFs de référence ont été produits ainsi tels que le MOF-5 [149] et l'UiO-66-NH₂ [150] en utilisant un réacteur CSTR (de l'anglais continuous stirred-tank reactor). Stock *et al.* ont rapporté également l'utilisation d'un réacteur PFR (de l'anglais plug flow reactor) dans le cas de la synthèse de l'UiO-66, du CAU-13 et du STA-12 [151].

Au-delà de l'aspect technique, il existe un ensemble de paramètres communs dans la plupart des méthodes de synthèses des MOFs qui ont une importance capitale préalablement à la mise à l'échelle du procédé : (i) l'utilisation de solvants organiques à grande échelle a des conséquences en termes de coût, toxicité tandis que, dans certains cas, l'inflammabilité devient un problème important. D'où la nécessité de privilégier tant que possible l'utilisation de solvants verts non toxiques à des fins de développement durable et de sécurité. (ii) L'accumulation des anions ; typiquement, lors de la synthèse de MOFs sont généralement utilisés des sels métalliques comme précurseurs. Les nitrates, à grande échelle peuvent présenter un certain danger environnemental, les anions de chlorure peuvent se révéler corrosifs. Les précurseurs métalliques sous forme hydroxyde ou oxyde sont donc préférables. (iii) La disponibilité du ligand organique. De nombreux MOFs nécessitent la production de ligands organiques sur mesure et cela rend indispensable le développement de nouvelles méthodes de synthèse de ligands. (iv) Le contrôle de la taille des particules selon l'application étudiée. (v) Le procédé d'activation des MOF. Cela consiste à évacuer les molécules de solvant et les impuretés de synthèse résiduelles présentes au sein de la porosité du MOF après synthèse. C'est un point très important si l'on veut produire ces solides à grande échelle. (vi) Et enfin, la mise en forme des particules de MOFs est requise pour des applications industrielles [148].

8. Différentes propriétés des polymères de coordination

8.1 Stabilité

La versatilité des MOFs offre de larges possibilités structurelles et chimiques, ce qui aura une influence directe sur la stabilité dans des conditions d'usage. En fonction des domaines d'application, une stabilité sera plus avantageuse ou à l'inverse une certaine labilité sera plus intéressante, par exemple en biomédecine lorsqu'il s'agit de libérer un principe actif dans le corps par exemple sans conduire à une toxicité induite par le MOF. La stabilité (chimique, thermique, mécanique) des MOFs dépend d'un nombre important de paramètres tels que la nature des unités de construction, des ligands utilisés (connectivité, pKa), de l'état d'oxydation du cation (potentiel réducteur), du rayon ionique du métal, de la géométrie de connexion métal-ligand, de l'hydrophobicité des pores [83]... Généralement la stabilité thermique des MOFs se situe dans le domaine de stabilité de la matière organique, soit entre 150 et 500 °C [76]. Dans le cas de l'UiO-66 la stabilité peut atteindre plus de 500 °C [152]. Les records en terme de stabilité thermique pour les MOFs dépassent les 600°C avec par exemple

pour le cas du $\text{Li}_2(2,6\text{-NDC})$ (NDC pour naphthalene dicarboxylate) appelé ULMOF-1 (UL pour ultralightweight) allant jusqu'à 610 °C [153] et plus de 700°C pour le bisphosphonate de MIL-63(Zr) [154].

Nous avons vu précédemment que la notion de stabilité de la liaison métal-ligand et donc de la structure, de façon générale pouvait être vue selon le formalisme de la théorie HSAB de Pearson [114], [155]. De plus, la stabilité thermique de la structure augmente si la stabilité de liaison de coordination augmente, plus précisément si la charge du métal augmente et le rayon ionique diminue (augmentation de la densité de charge). Cela a notamment été montré par Willis *et al.*, où il a été démontré que pour un ligand donné l'augmentation de la charge du métal conduit à une augmentation de la stabilité hydrothermale du MOF résultant [156]. La nature des unités de constructions a aussi un rôle en ce qui concerne leur stabilité ; ainsi les MOFs formés avec des entités minérales 1D ou 2D, par exemple des chaînes infinies, seront en règle générale plus stables en comparaison de MOFs formés avec des unités de construction 0D de type cluster ou ion métallique, à titre d'exemple le MIL-53(Cr) a une température de stabilité allant jusqu'à 330 °C, contre 230 °C dans le cas du MIL-101(Cr), même si dans ce dernier cas cela est dû à une transformation *in situ* en une phase MOF plus dense de type MIL-88B(Cr) [157].

La stabilité du MOF en présence d'eau est un paramètre essentiel à étudier, tant l'instabilité notoire des 1^{er} MOFs de référence (MOF-5, HKUST-1) a donné au cours des années 2000 une très mauvaise publicité pour les MOFs par rapport à leur potentiel applicatif. D'un point de vue cinétique, la dégradation des MOFs en présence d'eau ou d'autres espèces complexantes peut être considérée comme une substitution du ligand par de petites molécules ou ions sur la sphère de coordination du métal. Ainsi, des défauts structurels se produisent et s'accumulent, ce qui conduit finalement à la décomposition de la charpente pour former soit une phase dense purement minérale voire un autre MOF moins poreux [156]. La stabilité hydrothermale d'un MOF augmente généralement avec la connectivité du réseau ; en effet le décrochage d'un ligand a moins de chance de déstabiliser la structure, permettant ainsi au ligand de se connecter à nouveau au métal, ce qui entraîne une réparation plus rapide des défauts [155]. Ce phénomène est à rapprocher de l'effet chélate des ligands multi-dentés, décrit dans le cas des MOFs sous le nom d'effet chélatant 3D par Zhou et Li *et al.* [158]. Des considérations géométriques viennent s'ajouter : l'espace disponible pour une molécule d'eau de se coordonner à un nœud de réticulation octaédrique est inférieur que dans le cas d'un nœud tétraédrique ; cela augmente ainsi la barrière énergétique de dissociation du ligand pour les systèmes à haut taux de connexion. Par conséquent, les systèmes à plus forte connectivité conduisent plus facilement à des MOFs stables chimiquement [155], [156].

La rigidité des ligands est également un facteur important. Si l'on étudie la décomposition en présence d'eau de deux MOFs isoréticulaires avec des ligands courts et longs, notés respectivement MOF-s et MOF-l. En considérant le système ligand/cluster parfaitement rigide, lorsqu'une molécule d'eau (ou sa forme ionique) se coordonne sur le cluster métallique à la place du ligand, ce dernier se déplace dans un des états de transition qui sont égaux dans le cas des deux MOFs ($d_s = d_l$). Le ligand le plus court aura un angle de torsion plus important ($\theta_s > \theta_l$), ce qui conduit à une énergie d'activation plus élevée et par conséquent à une meilleure stabilité [158].

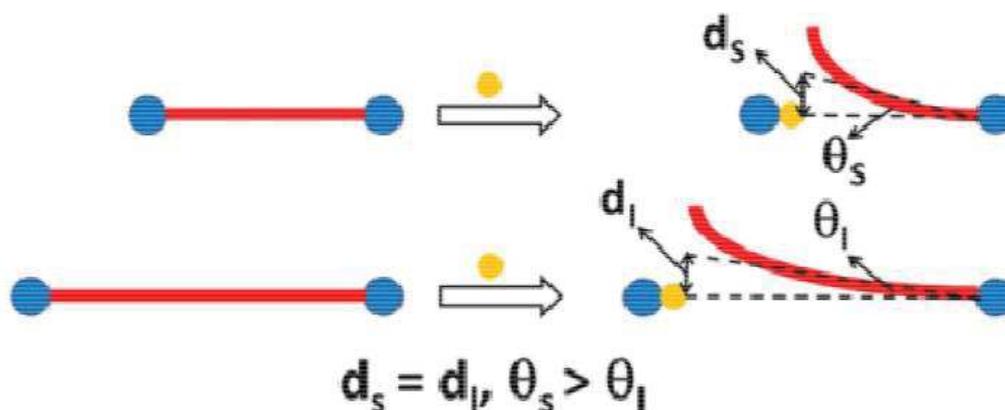


Figure 1.13 : Stabilité cinétique des MOFs avec différentes longueurs de ligands : d_s et d_l sont les déplacements finaux des ligands dans l'état de transition, $\theta_s > \theta_l$ sont les angles de flexion des ligands dans l'état de transition. Reproduit à partir de [158].

La stabilité à l'eau dans le cas des MOFs peut également être améliorée en fonctionnalisant la structure avec des groupements hydrophobes. Bien que la plupart des MOFs peuvent être considérés comme des matériaux amphiphiles, car à la fois constitués de ligands organiques avec des cycles aromatiques hydrophobes, et de clusters inorganiques hydrophiles. En ajoutant des groupements hydrophobes (ex : $-\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$ [62]) aux cycles aromatiques, il est possible de renforcer le caractère hydrophobe de la porosité. C'est typiquement l'exemple du ZIF-8, où l'ajout d'un groupement méthyle hydrophobe sur l'imidazole a été utilisé pour empêcher les molécules d'eau extérieures d'attaquer les tétraèdres de ZnN_4 par effet stérique, en plus de l'effet hydrophobe du groupement [155], conduisant ainsi une meilleure stabilité en présence d'eau.

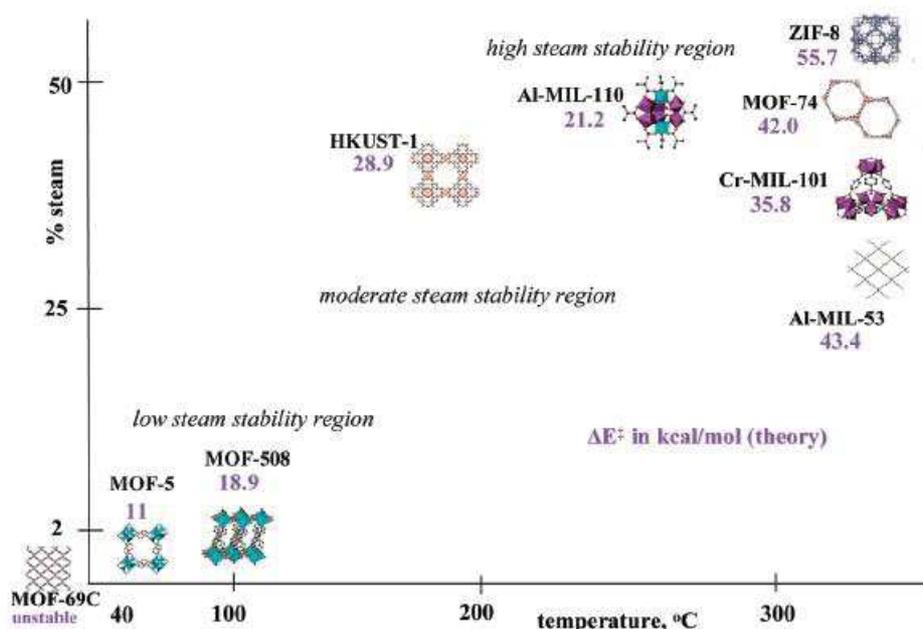


Figure 1.14 : Stabilité hydrothermale de quelques MOFs. La position du ligand correspond à sa température de stabilité maximale, l'énergie de déplacement du ligand par une molécule d'eau calculée est représentée en violet. Adapté de [156].

8.2 Sites actifs

Selon la définition donnée par G.N. Lewis, un acide de Lewis est une espèce capable d'accepter un doublet électronique. Dans le cas des MOFs il s'agit d'un site de coordination insaturé (en anglais CUS : Coordinatively Unsaturated Site), résultant de la déshydratation de certaines unités des constructions autrement dit des clusters métalliques (SBU) qui possèdent une molécule d'eau de coordination par traitement thermique et/ou sous vide poussé. Notons que la présence de défauts dans la structure peut également conduire à la formation de sites acides de Lewis. La présence de sites acides au sens de Brønsted (espèce susceptible de libérer un proton H^+) est encore plus courant, ce qui augmente encore d'avantage le domaine d'application des MOFs [88].

Le premier exemple de l'utilisation de MOFs comme catalyseurs acides a été rapporté par Fujita *et al.*, en 1994 [159]. Après cet exemple, les MOFs ont été testés pour un nombre très important de réactions, telles que les réactions de cyanosilylation [160], [161], addition aldolique de Mukaiyama [162], condensation de Knoevenagel [163], [164], réactions redox [165], fixation du CO_2 [166], oxydation des hydrocarbures [167], substitution de Friedel et Crafts [168], hydrogénation des alcènes [169], [170] hydrogénation du CO_2 [171], [172], réactions de déshydratations [173], isomérisation [174], dégradation catalytique de formaldéhyde via réaction de type Fenton [175], et même comme catalyseurs pour le craquage catalytique [176]... Ces sites acides jouent donc un rôle important tant en catalyse [177], [83], [128], [178], [179], [180] qu'en adsorption/séparation [3], [86], [82], [181], [182], [183]. Citons comme exemple le MIL-100(Fe) ; son activation sous vide et à température inférieure à 150 °C permet d'éliminer l'eau de coordination et ainsi, libère des sites de coordination insaturés Fe^{3+} . L'activation entre 150 °C et 250 °C libère des sites supplémentaires de Fe^{2+} qui favorisent l'interaction avec les molécules sensibles à la rétrodonation [3], [112]. Les techniques spectroscopiques *in-situ* et *operando*, dont nous reparlerons, sont des techniques de choix pour investiguer la présence de sites spécifiques via l'utilisation de molécules sondes adaptées [184], [185], [186], [187], [112], [188], [189], [190], [191]–[193].

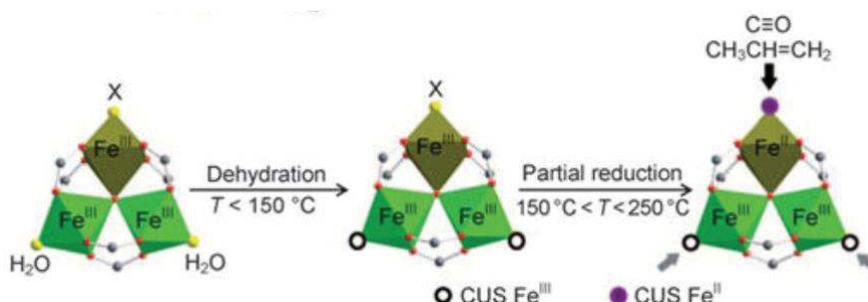


Figure 1.15 : Processus schématique de l'impact de la réduction du trimère de fer du MIL-100(Fe), pour la génération de sites acides au sens de Lewis. Reproduit à partir de [3].

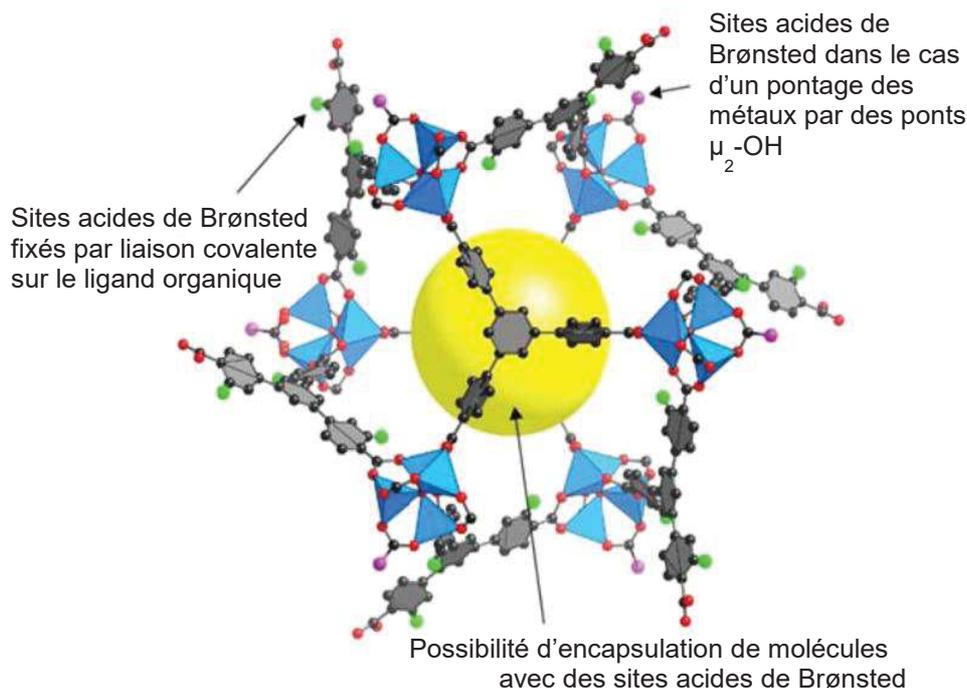


Figure 1.16 : Différentes positions possibles d'un site acide de Brønsted. Réalisé à partir de [88].

8.3 Modulation de la taille des pores

Une large variété de MOFs présente une microporosité souhaitable pour des procédés d'adsorption/filtration, séparation des gaz. Des problèmes stériques ou de diffusion interne peuvent toutefois nécessiter un ajustement de la taille des pores tout en gardant la structure au sens réseau d'un MOF. D'autres procédés comme la séquestration des gaz, l'encapsulation de principes actifs peuvent en effet nécessiter des porosités plus grandes. De ce fait un grand nombre de travaux ont été développés dans l'objectif de moduler la taille des pores. L'un des premiers exemples a été décrit par Yaghi *et al.* avec la série des IRMOFS [194] : la taille des pores est alors modulée par le contrôle de la longueur du ligand organique, l'allongement de l'espaceur organique menant à l'augmentation de la taille des pores (4 à 19 Å) et par conséquent à l'augmentation du volume poreux [194]. Cependant, l'expansion du ligand peut conduire à un effondrement de la structure et/ou la formation de phases interpénétrées ; de plus l'expansion du ligand, qui devient alors non commercial, peut nécessiter d'étapes de synthèse supplémentaires. D'autres phases isoréticulaires ont également été développées, citons l'exemple des MOFs flexibles MIL-88 qui présentent des effets de 'respiration' induit par l'adsorption et la nature du solvant [195], [196], [197]. L'approche générale a également été développée dans le cas des PCN [198] (PCN pour « Porous Coordination Network »), et montré dans le cas des synthèses du PCN-228, PCN-229 et PCN-230, présentant une topologie ftw-a formé à partir de clusters de $Zr_6O_4(OH)_4$ reliés par douze ligands porphyriniques étendus formant des réseaux avec des porosités variant entre 25 et 38 Å.

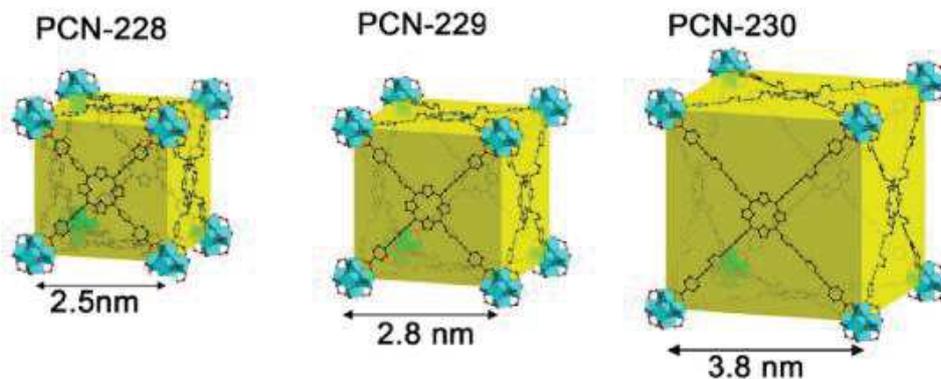


Figure 1.17 : Structure des PCN-228, PCN-229, PCN-230. Adapté de [198].

8.4 Fonctionnalisation

L'introduction de groupements fonctionnels polaires ou apolaires dans la structure des MOFs est d'un intérêt majeur. Cela permet de modifier les propriétés de la surface accessible de façon à introduire des groupements offrant des interactions spécifiques avec les molécules dans le cas de l'adsorption de gaz [199], [200], dans des procédés de catalyse (qui nécessitent une étape d'adsorption, une interaction entre la surface accessible et la molécule à transformer), pour l'encapsulation de principes actifs ou enzymes [78]... Cela permet également de modifier les propriétés des MOFs comme la stabilité, le comportement à l'eau (hydrophilicité/hydrophobicité) [62], ou d'en apporter des nouvelles comme la fluorescence, la conductivité [178]... De façon générale il existe deux grandes méthodes de fonctionnaliser les MOFs. Soit par une fonctionnalisation directe du ligand suivie de la synthèse du MOF : c'est la fonctionnalisation directe. Ou bien, par la fonctionnalisation après synthèse (de l'anglais « post-synthetic functionalisation»). Dans ce cas il peut s'agir d'un greffage d'une molécule spécifique dans la porosité sur les sites acides de Lewis du MOF via leur génération préalable [201] ou par réaction sur un groupement du ligand (ex : $-NH_2$) bénéficiant ici de l'énorme potentiel de la synthèse organique pour ancrer une nouvelle fonction dans la structure du MOF [202]. Alternativement, il est possible aussi d'introduire un autre ligand en solution après la formation de la structure du MOF, permettant ainsi de substituer le ligand initial (partiellement ou totalement) [7].

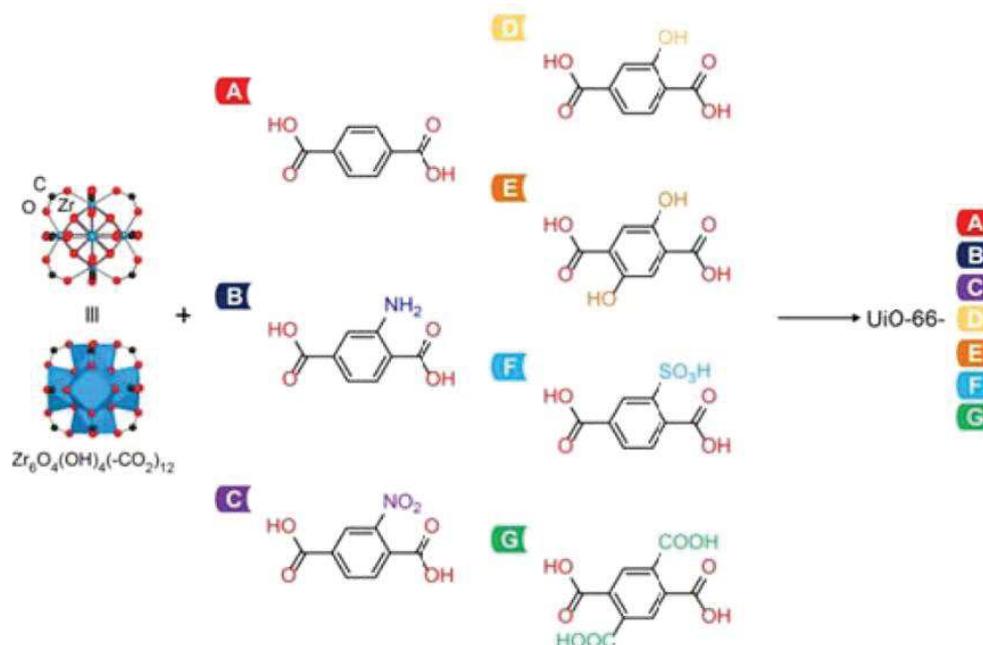


Figure 1.18 : Exemple de modulation du ligand organique dans le cas de l'UiO-66, utilisé pour l'étude de la capture d'ammoniaque. Reproduit à partir de [88].

8.5 Flexibilité

Une autre caractéristique de certains réseaux de coordination hybrides est leur flexibilité, qui les différencie des structures rigides des zéolithes. Cette « souplesse » permet parfois un comportement dynamique dans les réseaux de coordination poreux, ce qui facilite les modifications structurales en présence d'un stimulus (échange d'invités, réactions chimiques au sein des pores, pression, température...) sans perte de son intégrité structurale [92].

Certains MOFs possèdent donc un réseau flexible. Cette flexibilité peut être classée en plusieurs catégories : respiration, gonflement, conduisant à des variations parfois significatives du volume de la maille, ou simplement rotation d'un espaceur organique conduisant à un changement de la taille des pores, ainsi que d'autres cas de figures pour les MOFs 2D ou MOFs interpénétrés [203]. Cette flexibilité peut être déclenchée en présence de molécules adsorbées, pression mécanique, température voire l'application d'un courant électrique. Le premier exemple de flexibilité dans un MOF est introduit par Férey et Serre *et al.* avec le MIL-53 [97], constitué de chaînes infinies d'octaèdres reliés par des ponts μ_2 -OH en conformation *trans*, ces chaînes étant reliées par des ligands téréphtalates pour former une structure de type 1D tunnel. Il est possible d'observer une transition réversible de la forme ouverte (large pore) vers une forme fermée (narrow pore) sous l'effet de la présence de molécules adsorbées, qui imposent une interaction avec le réseau. Ce phénomène est possible grâce aux degrés de libertés (rotation, torsion, vibration) des connections réticulaires ligand/métal. Le ligand reste plan durant la transition et pivote de plusieurs degrés sur l'axe des chaînes, ce qui modifie la forme des tunnels, c'est le phénomène de respiration [97], [121], [10]. Ce n'est pas l'unique exemple d'une modification structurale ; citons la série de phases flexibles isoréticulaire MIL-88 qui gonflent en phase liquide selon la nature du solvant [195], [196], [197]. Plus récemment, Nenoff *et al.* [204] mettent en évidence la capacité du Sc-MIL-100 d'adsorber préférentiellement le dioxygène en raison d'une déformation structurale du matériau. Plus récemment encore Kaskel *et al.* ont travaillé sur la flexibilité de MOFs au zirconium (la famille des DUT Dresden University of Technology) [205], [206], [207], lors de l'adsorption de gaz (méthane, n-butane...); dans un domaine de température et de pression données, il est observé une déformation structurale

(rétrécissement/contraction de la porosité) soudaine qui libère des molécules adsorbées et provoque ainsi une désorption spontanée de gaz, ce qui est un exemple de matériaux montrant une isotherme d'adsorption de gaz négative [205].

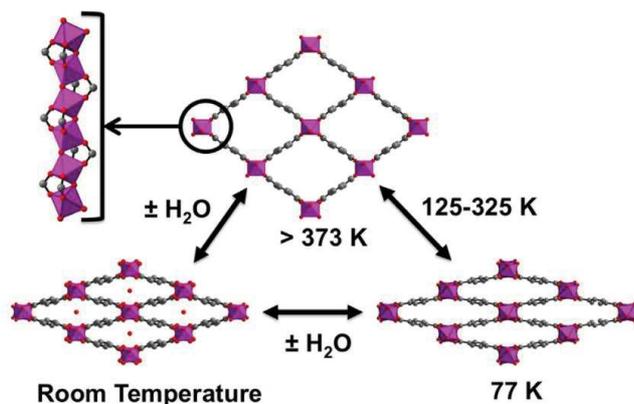


Figure 1.19 : Représentation schématique de l'effet de respiration dans le cas d'un MIL-53(Al) en fonction de la température et/ou de l'état d'hydratation. Reproduit à partir de [108].



Figure 1.20 : L'adsorption du dioxygène par le Sc-MIL-100. Reproduit à partir de [204].

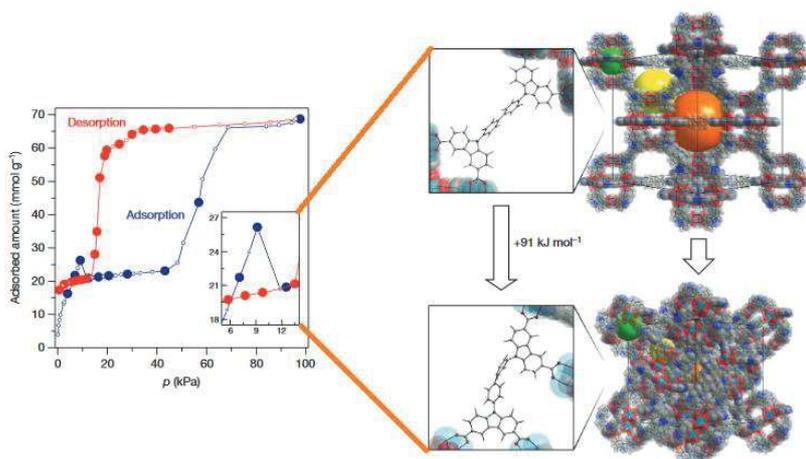


Figure 1.21 : (Gauche) représentation de l'isotherme d'adsorption du méthane (à 111 K) dans le cas du DUT-49, mise en avant dans le domaine d'adsorption négative, (Droite) mécanisme de transition structurelle dans le domaine de l'adsorption négative, mise en avant de la torsion du ligand organique (9,9'-([1,1'-biphényl]-4,4'-diyl)bis(9H-carbazole-3,6-dicarboxylate) et contraction de la porosité dans le cas du DUT-49. Reproduit à partir de [205].

9. Applications en purification de l'air intérieur

9.1 Adsorption de COV

Au-delà d'un intérêt scientifique dans le développement de nouveaux solides poreux cristallins, les MOFs sont fréquemment évalués comme adsorbants pour la filtration de gaz toxiques, en raison d'une surface spécifique élevée et surtout de par leur grande modularité fonctionnelle. En contraste, les charbons actifs nécessitent une imprégnation pour disposer de sites actifs (KOH, KI...) et ces additifs sont labiles ne faisant pas partie de la structure intégrante du matériau. Par ailleurs, s'il est possible d'introduire des espèces contenant des oxygènes/azotes/souffre... [208], cette diversité est bien moindre en comparaison du potentiel des MOFs. De la même manière pour les zéolithes, qui peuvent être modifiées via l'incorporation de métaux ou via la modification post-synthèse par des techniques d'échange, les possibilités restent plus réduites.

En ce qui concerne l'adsorption du formaldéhyde, un certain nombre de travaux ont fortement contribué à la compréhension des phénomènes mis en jeu. D'après Lamonier, un adsorbant efficace pour le formaldéhyde doit posséder une combinaison de petites tailles de pores tout en possédant une surface spécifique élevée. Le choix du métal, comme Al, Ag et Cu, est également crucial et peut améliorer l'efficacité d'adsorption [209]. Plus précisément Lamonier *et al.* ont mesuré des isothermes d'adsorption de zéolithes faujasites dopées au sodium (NaX, et NaY) en comparaison un charbon actif et un MOF, le MIL-53(Ga). Cette étude a montré que les zéolithes faujasites dopées au sodium dans un environnement sec (0 % d'humidité relative) montrent de bonnes performances vis-à-vis de l'adsorption du formaldéhyde (isothermes de type I), avec de bonnes affinités, attribuées à des interactions du formaldéhyde avec des cations extra réseau. Le charbon actif de référence présente par contre de très faibles capacités d'adsorption en relation avec une affinité réduite vis-à-vis du formaldéhyde. Ils ont également remarqué que le formaldéhyde polymérise en paraformaldéhyde dans les pores de ces zéolithes et, par conséquent, entre 2 % et 8 % des molécules adsorbées ne peuvent être désorbées qu'à des températures supérieures à 200 ° C. Les zéolithes NaX et NaY sont par ailleurs fortement hydrophiles et une compétition d'adsorption eau vis-à-vis du formaldéhyde, surtout lorsque ce dernier est très dilué, a été observée par les mêmes auteurs [23], avec l'adsorption d'eau favorisée au détriment du formaldéhyde. Par conséquent l'utilisation de zéolithes cationiques pour l'adsorption de formaldéhyde dans des conditions réelles nécessiterait une étape préalable de déshumidification. L'utilisation de zéolithes désaluminées hydrophobes telles que la DaY a été proposée comme alternative, bien que cela implique une forte diminution de l'affinité du solide pour le formaldéhyde [23].

D'autres études ont démontré que des groupements fonctionnels de type hydroxyle, pyridinique, et amines peuvent améliorer l'adsorption des aldéhydes. Ainsi, Wang *et al.*, ont comparé les performances du MIL-101(Cr) et de son homologue greffé par l'éthylènediamine (ED) [201]. Il a été montré que la présence d'ED augmentait considérablement la quantité de formaldéhyde adsorbée dans la structure, la faisant ainsi passer de 3,34 mmol pour le MIL-101(Cr) à 5,49 mmol pour ED-MIL-101(Cr) (MIL-101(Cr) modifié avec 18,5 mmol d'ED). Cette dernière valeur d'adsorption est beaucoup plus élevée que celle rapportée avec les charbons actifs ou les zéolithes (0,04 mmol/g), ferrihydrite/SiO₂ (0,27 mmol/g). Cela est en accord avec d'autres solides poreux greffés par des amines tels que les silices greffées (4,3 mmol/g). Le mécanisme d'adsorption du formaldéhyde en présence d'amines peut être expliqué, d'après Jones *et al.* [210], par l'attaque du doublet non liant de l'atome d'azote (amines) sur le carbone de la fonction carbonyle du formaldéhyde, suivi par un processus d'échange de protons conduisant à un hémiaminal instable, à son tour suivie d'une étape de déshydratation formant une imine. Les auteurs ont également observé le maintien des performances d'adsorptions vis-à-vis du formaldéhyde dans le cas du MIL-101-ED ; un maintien de 86 % de la capacité d'adsorption initiale après 5 cycles d'adsorption/régénération. La régénération a été effectuée sous vide dynamique à une température de 80 °C pendant 4 h. La baisse des performances a été attribuée à une irréversibilité de l'adsorption et à un décrochage de l'ED [201]. Le deuxième point peut éventuellement souligner un problème de l'innocuité de l'utilisation de l'échantillon, l'ED présentant une toxicité modérée [211].

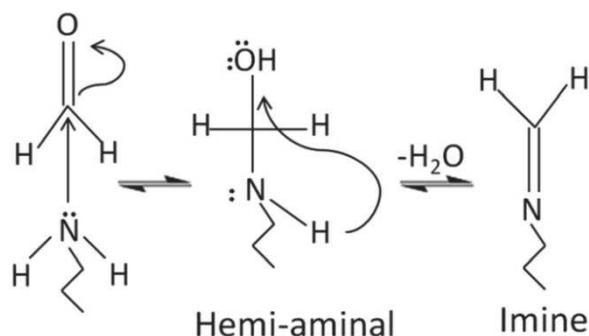


Figure 1.22 : Mécanisme réactionnel entre une la fonction diamine et le formaldéhyde conduisant à la formation de l'imine, reproduit à partir de [201].

Des études d'adsorption de COV, et plus spécifiquement d'acétaldéhyde (CH_3CHO), effectuées par Alvarez et al [3], sur une série de MOFs et de solides poreux de référence (charbons actifs et zéolithes), réalisées en conditions représentatives dans le but d'évaluer la réémission potentielle après saturation, ont montré qu'une adsorption efficace (prise de masse, réémission) de l'acétaldéhyde nécessitait la présence de sites spécifiques métalliques (acides de Lewis). En effet, une acidité modérée s'avère nécessaire pour avoir une température de régénération se situant autour de 200 °C. Par contre, il est déconseillé d'avoir une acidité de Brønsted trop importante, afin d'éviter la formation d'espèces plus toxiques. En effet la zéolithe cationique ZSM-5 transforme l'acétaldéhyde en crotonaldéhyde, nécessitant ainsi des traitements thermiques supérieures à 350 °C pour la régénération. La faisabilité de la synthèse à grande échelle ainsi que des tests sur banc d'essai ont été menés. Les matériaux retenus dans le cadre de cette étude étaient le MIL-127(Fe), MIL-100(Fe) ainsi que la Basolite® A520 (version commerciale du MIL-53(Al)-FA, FA pour acide fumarique).

Une étude sur l'adsorption d'acide acétique ($\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$), effectuée par Dedecker *et al.* [62], a été menée sur un ensemble de matériaux de type MOFs, notamment avec des UiO-66 fonctionnalisés ou non avec des groupements amines ($-\text{NH}_2$) et perfluorés ($-\text{2CF}_3$), le MIL-101(Cr) et sa version fonctionnalisée à l'aide de l'éthylène diamine, les MIL-140A et MIL-140B, le ZIF-8 et des zéolithes de référence, NaX et NaY. Les isothermes d'adsorption de l'acide acétique et d'eau dans le domaine de Henry ont été comparés ainsi que des tests de capture de faibles quantités d'acide acétique (ppb) dans une chambre environnementale. L'étude a révélé qu'une combinaison d'hydrophobicité, d'effet de confinement (taille des pores < 6 Å) et/ou de groupements perfluorés permet de capturer de manière efficace l'acide acétique, un COV très polaire, en présence d'humidité (40 % RH). Plus précisément les meilleurs MOFs sont le MIL-140B, qui possède de petits pores triangulaires délimités par groupements aromatiques et des chaînes d'oxyde de zirconium dépourvus de groupements acides, et l'UiO-66- 2CF_3 qui présentent des groupements perfluorés pouvant interagir favorablement avec l'acide acétique.

Plus récemment, une étude concernant l'adsorption de formaldéhyde à faible concentration en présence d'humidité relative (20 %) avec reconstruction d'isothermes d'adsorption par Vikrant *et al.* [212], a confirmé le potentiel de MOFs avec des fonctions amines pour l'adsorption de formaldéhyde (UiO-66- NH_2). La supériorité de cet échantillon a été attribuée à des interactions spécifiques de type van der Waals entre le formaldéhyde et la charpente de l'UiO-66- NH_2 , ainsi qu'à des interactions du formaldéhyde sur les sites acides métalliques Zr^{4+} dans la structure.

9.2 Adsorption du formaldéhyde point sur la technologie

Du point de vue technologique, il existe actuellement sur le marché plusieurs technologies permettant de faire face aux problématiques de la pollution de l'air intérieur. De nombreuses sociétés comme Austin® (compagnie

américaine), Blueair[®], IQair[®] et des grandes marques d'électroménager, proposent des systèmes de filtration qui reposent sur un couplage de filtres HEPA de charbon actifs et zéolithes, avec un ventilateur pour forcer le passage de l'air au travers de ces filtres.

La société française Air-serenity[®] utilise une technologie se basant sur l'utilisation de cartouches filtres de traitement d'air conçues pour éliminer en un seul passage les composés chimiques, particules et micro-organismes. Plus précisément cette technologie utilise un filtre HEPA F7 (HEPA de l'anglais high-efficiency particulate air) pour capter les particules fines, des éponges adsorbants permettant la capture de composés organiques volatils (COV), ainsi qu'un plasma froid permettant le traitement des microbes. La cartouche dure 12 mois ; en fin de vie elle est réexpédiée chez le fournisseur pour son remplacement [213].

De son côté, Beewair[®] utilise le procédé DBD-lyse (Décharge à barrière diélectrique générant des radicaux libres) permettant de craquer les molécules nocives (virus, bactéries, COV...) dans un réacteur, puis de les recomposer par minéralisation en molécules stables présentes dans l'air (azote, oxygène, eau...). L'avantage réside dans l'absence de cartouches jetables ; cependant la technologie est relativement coûteuse en comparaison d'un système de purification au moyen d'un filtre [214].

La société INOVAME présente une technologie de purification qui permet de cibler le formaldéhyde, par l'utilisation d'une formulation de charbons actifs et d'acétoacétamide [215], [216], [217]. L'acétoacétamide, dans sa forme préférentielle présente une fonction amine (-NH₂) permettant l'adsorption spécifique du formaldéhyde.

Notons que la société Dyson[®] a mis au point en début de l'année 2020 un système de purification pouvant détruire le formaldéhyde à l'échelle moléculaire par catalyse grâce à la proximité structurelle de sa porosité avec la structure du formaldéhyde et de la richesse de la surface en oxygène. La structure du catalyseur est proche du cryptomélane. (Le cryptomélane est un minéral d'une formule $K(Mn^{4+}_7Mn^{3+})O_{16}$, structure cristalline monoclinique) [218].

Un certain nombre de brevets actuels concernent l'utilisation de MOFs pour la dépollution de l'air, montrant ainsi un grand potentiel de ces matériaux ne se limitant pas uniquement à l'échelle du laboratoire. Rappelons que dans le contexte économique actuel les entreprises ou universités ne financent pas de dépôts/maintien de brevets si en contrepartie la technologie en question ne s'utilise pas à court ou moyen terme.

L'Institut coréen des sciences et de la technologie KRICT détient un ensemble de brevets qui concernent la purification de l'air. Notamment le brevet US9038409B2 [219], qui présente une technologie pouvant à la fois déshumidifier l'air ainsi que le dépolluer. Le système est composé de deux chambres, qui filtrent l'air de façon alternative. Lors du fonctionnement de la première chambre pour l'adsorption et la déshumidification, la seconde est chauffée pour permettre la régénération de son filtre par élévation de la température. Le brevet revendique une efficacité vis-à-vis des hydrocarbures, NO_x, CO et COV. Les matériaux utilisés sont des MOFs, type : Cr-BDC, Fe-BTC, Al-BTC, Ti-BDC, Cr-BDC, Co-DHT, Zr-BDC.

L'université de Californie, détient le brevet US13140687 [199], revendique de façon large l'utilisation des MOFs pour l'adsorption des gaz nocifs. Les caractéristiques des MOFs mis en avant sont les « coordinatively unsaturated metal sites » (CUS) et des groupes réactifs présents au niveau du ligand du MOF, pouvant réagir sur la molécule nocive en formant une liaison covalente, hydrogène, ionique ou un autre type de liaison. Les expériences ont été réalisées sur les matériaux suivants : MOF-5 ; IRMOF-3 ; MOF-74 ; MOF-177 ; MOF-199 ; IRMOF-62. Les gaz utilisés dans le brevet sont : le dioxyde de soufre ; l'ammoniac ; le chlore ; le tétrahydrothiophène ; le benzène ; le dichlorométhane ; l'oxyde d'éthylène.

Eastman Chemical[®], une entreprise de production chimique américaine, détient le brevet US20170036993A1 [220], qui concerne la préparation et l'utilisation de MOFs à base d'acides aminés pour l'adsorption des aldéhydes (acétaldéhyde, crotonaldéhyde, formaldéhyde, acroléine, butyraldéhyde, benzylaldéhyde et propionaldéhyde). Il s'agit d'une amélioration des conditions de synthèse présentées par Gascon *et al.* [221]. L'exemple porte sur une synthèse du zinc amino MOF : ZnA-MOF, synthèse à température ambiante en mélangeant l'acide aminoterephthalic et du nitrate de zinc dans du diméthylformamide (DMF), suivie d'une précipitation au moyen d'un ajout de triéthylamine. Le matériau est mis en forme en utilisant de la fibre d'acétate

de cellulose. Les tests d'adsorption montrent une certaine efficacité pour l'adsorption du formaldéhyde, du crotonaldéhyde et de l'acétaldéhyde.

L'Institut de technologie du Massachusetts détient le brevet US20130032160A1 [222], qui concerne la dépollution de produits carbonyliques ou phénoliques issue de la combustion d'une cigarette par adsorption chimique, physique ou par conversion de ces mêmes produits en des composés moins volatils. Les matériaux utilisés sont des MOFs dopés avec des polyoxometalates (POM) ou avec des amines nucléophiles. Plus précisément les exemples portent sur le MIL-101 ; MIL-101/PTA (PTA pour acide phosphotungstique) efficaces dans le contexte de l'étude. L'amine dont il est mentionné est de façon préférentielle la 4-aminopyridine (toxique) ou la 4-N,N-diméthylaminopyridine (toxique).]

Le brevet CN102125790B [223], revendique l'utilisation du NH₂-MIL-53(Al) comme adsorbant dans le traitement de l'air intérieur pollué. L'adsorption concerne de façon spécifique le benzène, le méthylbenzène, le méthanol, l'éther, l'ammoniac, le formaldéhyde, le chloroforme, etc. (la description d'adsorption est très brève, la régénération est effectuée par élévation de la température (100-150 °C))

Le brevet US15650168 [224], concerne le procédé de fabrication d'un charbon actif mésoporeux activé à environ 1000 °C et en présence de dioxyde de carbone, pouvant également être fonctionnalisé avec des groupes carboxyliques et/ou amine par chauffage dans une seconde solution d'acide et/ou une solution d'ammoniac. Les expériences portent sur l'adsorption de H₂S.

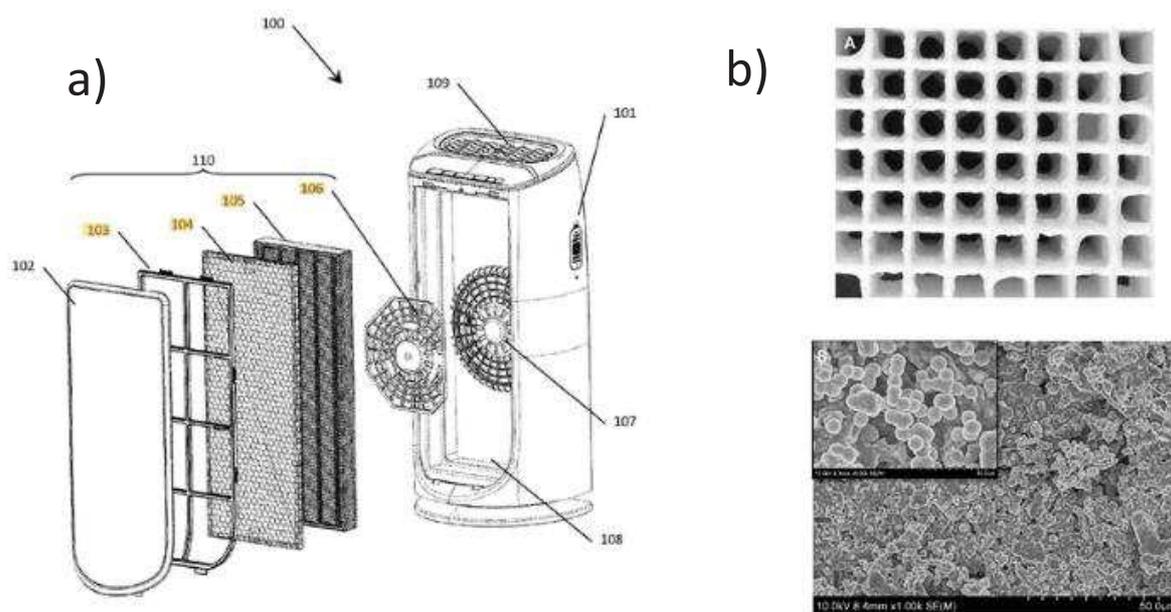


Figure 1.23 : Figures de brevets a) croquis d'un système de dépollution reproduit à partir [225] b) image microscopique (haut) et image par balayage au microscope électronique du substrat en céramique recouvert avec l'absorbant utilisé : tris (hydroxyméthyl) aminométhane, reproduit à partir de [226].

Depuis relativement longtemps la spécificité de la fonction amine vis-à-vis du formaldéhyde est connue ; la suite présente quelques exemples non exhaustifs de brevets portant sur des matériaux fonctionnalisés (surtout au moyen de groupements amines) pour une adsorption spécifique du formaldéhyde.

Un des premiers brevets concernant l'utilisation d'amines pour une adsorption de formaldéhyde, brevet US4443354 [227], revendique l'utilisation de charbons actifs imprégnés d'une amine primaire ou secondaire pour réduire les émissions de formaldéhyde. L'amine doit essentiellement être soluble dans l'eau pour éviter

l'utilisation de solvants toxiques ou couteux et posséder une fonction permettant un bon greffage avec le charbon actif, de façon à éviter son relargage à cause de la vapeur d'eau présente dans l'air au cours de l'utilisation du filtre.

Le brevet US20170296967 [225] concerne l'adsorption d'aldéhydes, le dispositif de filtration est constitué de deux structures filtrantes. La première est composée d'un matériau de filtration conventionnelle (charbon actif ou zéolithe) et la deuxième est constituée d'un matériau adsorbant poreux et fonctionnalisée de manière à piéger les contaminants chimiques du type aldéhyde. Plus précisément, la deuxième structure filtrante est une matrice nanoporeuse d'oxydes métalliques dopée au moyen de molécules possédant des fonctions amines.

Le brevet US20170106333 [228] revendique la dépollution de l'air (COV, formaldéhyde et bactéries de façon spécifique), en utilisant comme matériau adsorbant un liquide, solide ou mélange des deux. L'idée est de faire passer l'air à travers ce milieu absorbant, le formaldéhyde est alors éliminé par barbotage à travers un liquide tel que de l'eau, contenant éventuellement des agents de nettoyage supplémentaires (glycérine, chlorure de sodium).

Le brevet CN101623621B [229] concerne un matériau adsorbant pour l'adsorption du formaldéhyde et d'autres substances nocives présentes dans l'air. Le matériau adsorbant est constitué en poids de 10-20 % de zéolithe, 20-30 % de sépiolite, 15-25 % de diatomite, 10-15 % de bentonite, 15-25 % de charbon actif et 6-12 % de silicasol (solution aqueuse de dioxyde de silicium colloïdal à l'échelle nano), 10-15 % de polymère d'amine organique ayant un poids moléculaire de 1800-50000, 5-10 % de fibre de carbone actif et 10-20 % de textile non-tissé. L'objectif de la formulation est de faire correspondre les fonctions adsorbantes des différents matériaux utilisés avec les gaz polluants intérieurs courants comme le formaldéhyde, le benzène, les hydrocarbures, les bactéries virales et les poussières fines, purifiant ainsi l'air intérieur.

Le brevet US4892719A (1985) [230] revendique l'utilisation d'une couche d'amine polymérique telle que la polyéthylèneimine pour la capture sélective du formaldéhyde. La polyéthylèneimine est un polymère hydrosoluble avec des fonctions amines primaires, secondaires et tertiaires qui réagissent avec les aldéhydes et les gaz acides.

Le brevet CA1162904A (1982) [231] concerne l'élimination du formaldéhyde de l'air par conversion du formaldéhyde gazeux en des composés solides non volatiles par réaction chimique avec un ou plusieurs composés solides aminés et/ou protéines (amine(s) ; amide(s) et protéine(s)). Les matériaux qui en résultent sont des fibres autosupportées.

Le brevet US20170333870A1 (2015) [232] concerne la synthèse, préparation et l'utilisation de polymères possédant des fonctions appropriées pour la capture du formaldéhyde. Le matériau polymère adsorbant possède de multiples cycles aromatiques et possède des fonctions NH_2 , SO_2 en leurs dérivés pour assurer une adsorption efficace du formaldéhyde.

Le brevet US7855261B2 (2006) [233] concerne les filtres constitués d'un matériau de support et revêtu d'un polymère fonctionnalisé avec l'acétoacétate qui réagit avec les aldéhydes et les élimine, en particulier le formaldéhyde présent dans l'air.

Le brevet US20170113203A1(2016) [234] revendique une composition efficace pour réagir avec les impuretés organiques en suspension dans l'air ou en phase gazeuse, comme le formaldéhyde. Le filtre est formé d'un substrat filtrant, plus précisément de substance fibreuse ou de bloc de carbone extrudé, traité avec du tris-(hydroxyméthyl) aminométhane.

Le brevet US8173440B2 (2005) [235] concerne un procédé de détection et/ou de dosage et/ou de capture d'aldéhydes, de préférence formaldéhyde. Le procédé comprend une étape de mise en contact du flux gazeux avec un matériau comprenant une matrice d'oxyde métallique non poreuse, comprenant une molécule pouvant réagir de façon spécifique avec le formaldéhyde (énaminones).

Le brevet US20180141023A1 (2016) [226] présente un filtre efficace contre le formaldéhyde et son procédé de fabrication. Le filtre est composé d'une structure poreuse (β -CaSO₄·2H₂O ou β -CaSO₄·½H₂O) et d'un absorbant de formaldéhyde (tris(hydroxyméthyl)aminométhane). Le filtre démontre une meilleure efficacité en présence d'une humidité relative plus élevée.

Les filtres à charbon actif, comme ceux utilisés dans les brevets [224] et [227], sont connus pour assurer une protection à court terme contre les gaz nocifs. Ils souffrent de plusieurs limitations, qui réduisent leur efficacité lors de la purification de l'air intérieur dans les espaces confinés. Ils n'offrent pas une sélectivité suffisante pour assurer une capture du formaldéhyde. Le mécanisme d'adsorption du gaz dans le charbon actif est réversible. Ainsi, le gaz absorbé peut être libéré par des changements de température, d'humidité ou de la composition chimique de l'air. Par exemple, la présence d'un second gaz avec une affinité plus élevée pour le charbon actif granulaire peut provoquer la libération d'un gaz précédemment absorbé. En général, la température et l'humidité sont défavorables à l'adsorption. En effet, l'adsorption étant un phénomène exothermique, selon les principes de la thermodynamique, ce qui peut mener à un échauffement du solide produit un abaissement des rendements. Du moment que les charbons actifs présentent essentiellement des phénomènes de physisorption, une faible augmentation de température [50], [236], [237], éventuellement engendrée par l'adsorption d'eau [57], [238], produit une baisse dans les capacités d'adsorption, voire une désorption de l'adsorbat. En général, un charbon actif adsorbe préférentiellement des composés avec un haut poids moléculaire, une faible pression de vapeur et un point de fusion élevé [58], [239], alors que son affinité pour le formaldéhyde est particulièrement faible [240]. De plus, un charbon actif non fonctionnalisé est inadapté à une utilisation en présence d'eau [241]. Ces limitations signifient qu'une densité relativement élevée de charbon actif est nécessaire pour fournir une durée de vie de filtration raisonnable.

La fonctionnalisation des différents matériaux adsorbants par l'ajout de produits possédant des fonctions spécifiques et permettant la fixation irréversible des polluants est une technique souvent utilisée, comme le décrivent les auteurs des brevets [217], [222] et [233]. Cependant la régénération de ces composés devient plus complexe et devient impossible sans nuire à leurs structures et compositions chimiques (dégradation et/ou décrochage de l'amine greffée). De plus, dans certains cas, ces produits ajoutés au matériau adsorbant sont toxiques comme dans le cas du brevet [222], dont les auteurs préconisent l'utilisation de la 4-aminopyridine et de la 4-N,N-diméthylaminopyridine.

À notre connaissance **il n'existe pas de filtres dont le recyclage puisse être réalisé dans le cadre d'un usage domestique**. Les filtres conventionnels nécessitent systématiquement un renvoi chez le fournisseur pour un traitement spécifique : thermique, par élévation de la température à des valeurs souvent supérieures à 800 °C [2], ou chimique, à basse température (100 °C environ) en utilisant un solvant à pH important [58]. Ces méthodes présentent une perte de matière ainsi que d'importants coûts énergétiques.

10. Objectifs, contributions de l'étude

L'objectif de cette thèse est de développer une nouvelle technologie de filtration du formaldéhyde, applicable à des appareils de purification de l'air domestique et à des systèmes de filtration intégrés dans des bâtiments tertiaires et industriels, et ayant les avantages suivants par rapport aux technologies déjà existantes :

- (i) Sélectivité de filtration et capacité d'adsorption élevée (pour éviter les phénomènes de saturation accélérée)
- (ii) Stabilité d'adsorption en conditions environnementales représentatives (pour éviter les phénomènes de relargage)
- (iii) Recyclabilité du filtre suivant un protocole applicable à un usage domestique et professionnel (pour éviter les consommables coûteux, souvent cause de mauvaise performance des purificateurs d'air, et promouvoir des concepts de développement durable)

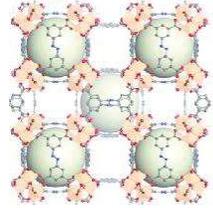
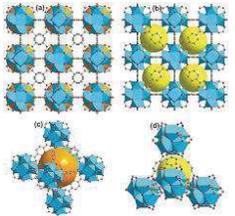
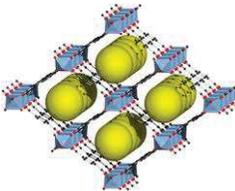
(iv) Cinétique d'adsorption rapide (pour permettre le développement de filtres à faibles pertes de charge, afin de réduire les nuisances sonores et la consommation d'énergie du système).

Les MOFs, pour l'ensemble des raisons que nous avons abordées, apparaissent comme une technologie émergente prometteuse pour l'adsorption sélective de COV, dont le formaldéhyde. En ce sens notre choix s'est naturellement porté vers ce type de matériaux.

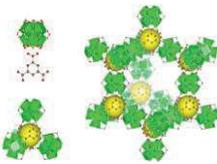
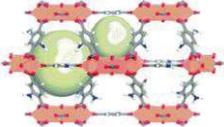
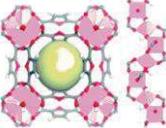
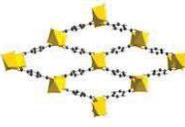
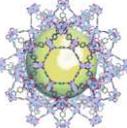
Des études d'adsorption/réémission sous flux en complément d'études spectroscopiques FTIR *in-situ* [185], ont permis d'identifier des matériaux pouvant stocker une quantité importante de formaldéhyde, ou au contraire de discriminer des matériaux peu prometteurs. Les études spectroscopiques FTIR *in-situ* ont permis de mieux appréhender les mécanismes d'interactions responsables d'une adsorption efficace de formaldéhyde. Ainsi, ces explorations ont permis de mieux appréhender les caractéristiques physico-chimiques des matériaux, favorisant une adsorption du formaldéhyde. De façon plus spécifique, l'ensemble de ces études nous a permis d'identifier les propriétés et fonctions indispensables à ces matériaux pour répondre au cahier des charges établi et, en particulier, de définir la formulation optimale pour répondre à ce défi.

Lors d'une autre étape clef de ce travail, nous avons produit le meilleur MOF, possédant les caractéristiques favorisant l'adsorption de formaldéhyde, à grande échelle (kg) en utilisant un protocole de synthèse respectueux de l'environnement. Puis nous avons réalisé sa mise en forme et intégré ce matériau dans des filtres prototypes. Enfin nous avons réalisé des tests sur ces dits filtres à l'échelle réelle pour valider le concept et comparer leurs performances avec des matériaux commerciaux.

Au-delà de ces progrès technologiques, nous avons contribué par nos études à approfondir la compréhension des phénomènes de physisorption/chimisorption dans les MOFs, notamment au niveau moléculaire, sur des sites spécifiques. Nous avons aussi entamé des modélisations visant à représenter au mieux les conditions de transport des molécules cibles à l'intérieur des matériaux à l'étude.

Nom	Structure	Formule	Ligand	Porosité description	Structure description	Comportement eau	Surface spécifique théorique (m ² /g)
MIL-100(Fe)	 [3]	Fe ₃ O ₄ [OH][H ₂ O] ₂ [1,3,5B-TC] ₂	BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylic acid	$\phi_{\text{cage}} = 25 \text{ \AA} / 29 \text{ \AA}$ $\phi_{\text{fenêtres hexagonales}} = 8,6 \text{ \AA}$ $\phi_{\text{fenêtres pentagonales}} = 5,5 \text{ \AA}$	3D, cages Mésopores Microporosité dans les super-tétraèdres non accessible à l'azote. Sites acides de Lewis.	Amphiphile	1800
MIL-127(Fe)	 [242]	Fe ₆ O ₂ (TazBz) ₃ X ₂ (X = Cl ou OH)	TazBz = 3,3',5,5'-azobenzenetetracarboxylic acid	$\phi_{\text{tunnels pentagonales}} = 5-7 \text{ \AA}$	3D, tunnels microporosité et porosité bimodale. Sites acides de Lewis.	Amphiphile	1400
UiO-66(Zr) / UiO-66(Zr)-NH ₂ // UiO-66(Zr)-2(CF ₃)	 [243]	Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (CO ₂) ₁₂ Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (C ₆ H ₄ NH ₂ C ₂ O ₄) ₆ Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ (C ₆ H ₄ 2CF ₃ C ₂ O ₄) ₆	Benzene-1,4-dicarboxylic acid 2-aminobenzene-1,4-dicarboxylic acid 2,5-Bis(trifluoromethyl)terephthalic acid	$\phi_{\text{cage octaédriques}} = 8 \text{ \AA}$ $\phi_{\text{cage tétraédriques}} = 11 \text{ \AA}$ $\phi_{\text{fenêtres}} = 6 \text{ \AA}$	3D, cages microporosité. Sites acides de Lewis et de Brønsted (UiO-66) ; Sites acides de Lewis + acides et basiques de Brønsted (UiO-66-NH ₂).	Amphiphile. Hydrophile pour la version NH ₂ . Hydrophobe pour la version CF ₃	1200
MIL-53(Al)-FA / Basolite® A520		Al[OH][FA]	FA = Fumaric acid (2E)-But-2-enedioic acid	$\phi_{\text{pores}} = 5,8 \text{ \AA}$	1D tunnels microporosité. Sites acides de Brønsted.	Hydrophile	1000
MIL-140B(Zr)	 [244]	ZrO[O ₂ C-C ₁₂ H ₈ -CO ₂]	Biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid	$\phi_{\text{pores}} = 6-7 \text{ \AA}$	1D, tunnels microporosité	Hydrophobe	400

Chapitre 1

MOF-808(Zr)		$Zr_6O_4(OH)_4(HCOO)_6(-CO_2)_6$	Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid	$\varphi_{\text{cage tétraédriques}} = 4,8 \text{ \AA}$ $\varphi_{\text{cage adamantane}} = 18 \text{ \AA}$	3D, tunnels microporeux. Sites acides de Lewis et de Brønsted.	Hydrophile	800
[87]							
MIL-125(Ti)-NH ₂		$Ti_8O_8(OH)_4(C_6H_3C_2O_4NH_2)_6$	2-Aminoterephthalic acid	$\varphi_{\text{cage octaédriques}} = 12,5 \text{ \AA}$ $\varphi_{\text{cage tétraédriques}} = 6 \text{ \AA}$	3D, cages Micro. Sites acides et basiques de Brønsted.	Hydrophile	1300
[245]							
MIL-160(Al)		$[Al(OH)(O_2C-C_4H_2O-CO_2)]$	Furane dicarboxylic acid	$\varphi_{\text{pores}} = 4-6 \text{ \AA}$	1D, tunnels Micro. Sites acides de Brønsted	Hydrophile	1200
[245]							
MIL-53(Al) / Basolite® A100		$Al(OH)[O_2C-C_6H_4-CO_2]$	Benzene-1,4-dicarboxylic acid	$\varphi_{\text{pores}} = 3-8 \text{ \AA}$	1D, tunnels Micro, flexible. Sites acides de Brønsted	Amphiphile	1100-1500
[3]							
MIL-101(Cr)		$Cr_3O(H_2O)_2F(BDC)_3$	Benzene-1,4-dicarboxylic acid	$\varphi_{\text{cage pentagonales / hexagonales}} = 27 / 34 \text{ \AA}$; $\varphi_{\text{fenêtres pentagonales}} = 12 \text{ \AA}$ $\varphi_{\text{fenêtres hexagonales}} = 16 \text{ \AA}$	3D, cages Méso. Sites acides de Lewis.	Amphiphile	4100
[245]							

Chapitre 1

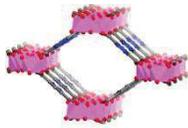
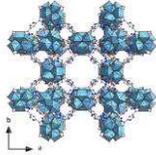
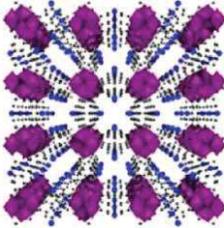
Al-3.5-PDA (MOF-303)		$\text{Al(OH)Pda(H}_2\text{O)}$	Pyrazole-3,5-dicarboxylic acid	$\varphi_{\text{pores}} = 6 \text{ \AA}$	1D, tunnels Micro. Sites acides et basiques de Lewis.	Hydrophile	>1300
Zr-pda (Zr-DUT-67-PZDC) [PZDC = Pyrazole-3,5-dicarboxylic acid]	 [246]	$\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{Pda})_6(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4$	Pyrazole-3,5-dicarboxylic acid	$\varphi_{\text{pores}} = 16,6 \text{ \AA} / 8,8 \text{ \AA}$	3D. Sites acides de Lewis et sites acides + basiques de Brønsted	Hydrophile	1050
ZIF-8 (Basolite® Z1200)	 [6]	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{Zn}$	2-Methyl-1H-imidazole	$\varphi_{\text{fenêtres}} = 5,7 \text{ \AA}$	3D, cages Microporosité	Hydrophobe	1550
CAU-10(Al)-NH ₂	 [247]	$\text{Al(OH)(O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-CO}_2)$	5-Aminoisophthalic acid	$\varphi_{\text{pores}} = 3,4 \text{ \AA}$	1D, tunnels. Microporosité Sites acides et basiques de Brønsted	Hydrophile	112 (accessibilité N ₂ faible)

Figure 1.24 : Tableau synthétique des matériaux étudiés et leurs différentes propriétés. (φ : diamètre)

Bibliographie

- [1] *International Union of Pure and Applied Chemistry Compendium of Chemical Terminology Gold Book*. 2014.
- [2] H. Marsh and F. Rodriguez-reinoso, *Activated Carbon*. 2006.
- [3] E. Alvarez, "Traitement de l'air par des matériaux hybrides de type Metal Organic Frameworks," Université Paris-Saclay et Université Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 2016.
- [4] C. Sanchez, "Polymères de coordination organo-minéraux poreux Chimie des matériaux hybrides," 2019. [Online]. Available: <https://www.college-de-france.fr/site/clement-sanchez/course-2019-02-13-16h30.htm>. [Accessed: 11-May-2019].
- [5] S. Kaskel, *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks Synthesis, Characterization, and Applications*. 2016.
- [6] Y.-R. Lee, M.-S. Jang, H.-Y. Cho, H.-J. Kwon, S. Kim, and W.-S. Ahn, "ZIF-8: A comparison of synthesis methods," *Chem. Eng. J.*, vol. 271, pp. 276–280, Jul. 2015.
- [7] K. Y. Cho *et al.*, "Synthesis of amine-functionalized ZIF-8 with 3-amino-1,2,4-triazole by postsynthetic modification for efficient CO₂-selective adsorbents and beyond," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 39, pp. 18912–18919, 2018.
- [8] S. Bhattacharjee, M. S. Jang, H. J. Kwon, and W. S. Ahn, "Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications," *Catal. Surv. from Asia*, vol. 18, no. 4, pp. 101–127, 2014.
- [9] M. Sánchez-Serratos, P. A. Bayliss, R. A. Peralta, E. González-Zamora, E. Lima, and I. A. Ibarra, "CO₂ capture in the presence of water vapour in MIL-53(Al)," *New J. Chem.*, vol. 40, no. 1, pp. 68–72, 2016.
- [10] L. Hamon *et al.*, "Co-adsorption and separation of CO₂-CH₄ mixtures in the highly flexible MIL-53(Cr) MOF," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 47, pp. 17490–17499, 2009.
- [11] F. Salles *et al.*, "Diffusion of binary CO₂/CH₄ mixtures in the MIL-47(V) and MIL-53(Cr) metal-organic framework type solids: A combination of neutron scattering measurements and molecular dynamics simulations," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 21, pp. 11275–11284, 2013.
- [12] "Code de l'environnement - Article L220-2 | Legifrance," 2010. [Online]. Available: <https://www.legifrance.gouv.fr/>. [Accessed: 04-Apr-2019].
- [13] G. Sciences humaines, "Rapport d'étude de l'Anses relatif à 'Étude exploratoire du coût socio-économique des polluants de l'air intérieur,'" 2014.
- [14] M.-L. S. Patrick LAVARDE, Laura KRIEPS, Pierre LESTEVEN, "L'Observatoire de la qualité de l'air intérieur. Bilan et perspectives," 2019.
- [15] "SDG Indicators." [Online]. Available: <https://unstats.un.org/sdgs/metadata/>. [Accessed: 04-Apr-2019].
- [16] "WHO | Parallel sessions – background documents," WHO, 2018.
- [17] B. Zhang *et al.*, "Maternal exposure to air pollutant PM_{2.5} and PM₁₀ during pregnancy and risk of congenital heart defects," *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, vol. 26, no. 4, pp. 422–427, Jun. 2016.
- [18] S. Yang *et al.*, "Ambient air pollution the risk of stillbirth: A prospective birth cohort study in Wuhan, China," *Int. J. Hyg. Environ. Health*, vol. 221, no. 3, pp. 502–509, Apr. 2018.
- [19] B. Franklin, M. Hogan, Q. Langley, N. Mosdell, and E. Pill, "First WHO global conference on air pollution and health. The invisible killer - health effects of air pollution," *Key Concepts Public Relations*, pp. 123–123, 2013.
- [20] "EUR-Lex - 31999L0013 - EN - EUR-Lex." [Online]. Available: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/?uri=celex:31999L0013>. [Accessed: 16-Apr-2019].
- [21] S. Kirchner, J.-F. Arenes, C. Cochet, M. Derbez, and C. Duboudin, "Observatoire de la qualité de l'air intérieur," p. 183, 2006.
- [22] "Formaldéhyde, Moléculaire, (CH₂O), Model." [Online]. Available: <https://www.canstockphoto.fr/formaldehyde>.
- [23] J. P. Bellat, G. Weber, I. Bezverkhy, and J. F. Lamonier, "Selective adsorption of formaldehyde and water vapors in NaY and NaX zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 288, no. December 2018, p. 109563, 2019.
- [24] "Formaldehyde and Cancer Risk - National Cancer Institute." [Online]. Available: <https://www.cancer.gov/about-cancer/causes-prevention/risk/substances/formaldehyde/formaldehyde-fact-sheet>. [Accessed: 09-Apr-2019].
- [25] WHO Task Group on Environmental Health Criteria for Formaldehyde., United Nations Environment Programme., International Labour Organisation., World Health Organization., and International Program on Chemical Safety., *Formaldehyde*. World Health Organization, 1989.
- [26] J. Kielhorn *et al.*, *Dermal absorption*. World Health Organization, 2006.
- [27] O. US EPA, "Indoor Air Quality."
- [28] IARC Working Group, "INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Formaldehyde , 2-Butoxyethanol," *IARC Libr.*, 2004.

- [29] “Modification de la liste des substances dangereuses et du classement CMR du formaldéhyde - Actualités.” [Online]. Available: <https://www.red-on-line.fr/hse/blog/2014/06/27/clp-modification-de-la-liste-des-substances-dangereuses-et-du-classement-cmr-du-formaldehyde-00524>. [Accessed: 09-Apr-2019].
- [30] “Site CMR: Accueil.” [Online]. Available: <https://www.substitution-cmr.fr/>. [Accessed: 09-Apr-2019].
- [31] “Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail.” [Online]. Available: <https://www.anses.fr/fr>. [Accessed: 09-Apr-2019].
- [32] “WHO Guideline,” *Food Nutr. Bull.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–3, 2018.
- [33] K. Koistinen *et al.*, “The INDEX project: executive summary of a European Union project on indoor air pollutants,” *Allergy*, vol. 63, no. 7, pp. 810–819, Jun. 2008.
- [34] “Fiche complète pour Acétaldéhyde - CNESST.” [Online]. Available: https://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=5025#topref_228_1. [Accessed: 11-Apr-2019].
- [35] K. Balakrishnan, M. Brauer, G. Chen, and J. Chow, *To Humans Outdoor Air Pollution*, vol. 109. 2015.
- [36] EPA, “Acetaldehyde Hazard Summary,” Retrieved from <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/acetaldehyde.pdf>, vol. January, no. 12, pp. 0–3, 2000.
- [37] “IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Alcohol consumption and Ethyl Carbamate,” *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks to Humans*, vol. 94, pp. 9–38, 2010.
- [38] V. L. Dellarco, “A mutagenicity assessment of acetaldehyde,” *Mutat. Res. Genet. Toxicol.*, vol. 195, no. 1, pp. 1–20, Jan. 1988.
- [39] F. Maffei, C. Fimognari, E. Castelli, G. F. Stefanini, G. C. Forti, and P. Hrelia, “Increased cytogenetic damage detected by FISH analysis on micronuclei in peripheral lymphocytes from alcoholics,” *Mutagenesis*, vol. 15, no. 6, pp. 517–523, Nov. 2000.
- [40] V. J. Feron, A. Kruyssen, and R. A. Woutersen, “Respiratory tract tumours in hamsters exposed to acetaldehyde vapour alone or simultaneously to benzo(a)pyrene or diethylnitrosamine,” *Eur. J. Cancer Clin. Oncol.*, vol. 18, no. 1, pp. 13–31, Jan. 1982.
- [41] R. A. Woutersen, L. M. Appelman, A. Van Garderen-Hoetmer, and V. J. Feron, “Inhalation toxicity of acetaldehyde in rats. III. Carcinogenicity study,” *Toxicology*, vol. 41, no. 2, pp. 213–231, Oct. 1986.
- [42] “Qualité de l'air intérieur : l'Anses propose deux valeurs guides pour l'acétaldéhyde | Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail.” [Online]. Available: <https://www.anses.fr/fr/content/qualite-de-l-air-interieur-l-anses-propose-deux-valeurs-guides-pour-l-acetaldehyde>. [Accessed: 11-Apr-2019].
- [43] “Acétaldéhyde et risque de cancer | Cancer et environnement.” [Online]. Available: <https://www.cancer-environnement.fr/525-Acetaldehyde.ce.aspx>. [Accessed: 11-Apr-2019].
- [44] “Les COV - BTEX - Air Breizh.” [Online]. Available: <https://www.airbreizh.asso.fr/air-interieur/polluants-de-lair-interieur/les-cov-btex/>. [Accessed: 11-Apr-2019].
- [45] I. Page, “Exposition par inhalation au benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air,” 2004.
- [46] “Pollutant Fact Sheet.” [Online]. Available: <http://apps.sepa.org.uk/spria/Pages/SubstanceInformation.aspx?pid=999>. [Accessed: 15-Apr-2019].
- [47] F. Golkhorshidi *et al.*, “On the nature and health impacts of BTEX in a populated middle eastern city: Tehran, Iran,” *Atmos. Pollut. Res.*, Jan. 2019.
- [48] M. Dehghani *et al.*, “Characteristics and health effects of BTEX in a hot spot for urban pollution,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 155, pp. 133–143, Jul. 2018.
- [49] “Mesure des BTEX en milieu urbain à Rennes,” 2007.
- [50] F. London, “The general theory of molecular forces,” *Trans. Fara. Soc.*, vol. 33, pp. 8–26, 1937.
- [51] L. Sun, F. Meunier, N. Brodu, and M. Manero, “Adsorption - Aspects théoriques Aspects théoriques,” *Techniques d'Ingénieur*, vol. J2730 V2, 2016.
- [52] D. Ruthven, *Principles of adsorption and adsorption processes*, Wiley., vol. 4, no. 1. 1985.
- [53] P. A. Webb, “Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis,” *MIC Tech. Publ.*, vol. 13, no. January, pp. 1–4, 2003.
- [54] M. M. Rahman, M. Muttakin, A. Pal, A. Z. Shafiullah, and B. B. Saha, “A statistical approach to determine optimal models for IUPAC-classified adsorption isotherms,” *Energies*, vol. 12, no. 23, pp. 1–34, 2019.
- [55] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [56] M. C. Huang, C. H. Chou, and H. Teng, “Pore-size effects on activated-carbon capacities for volatile organic compound adsorption,” *AIChE J.*, vol. 48, no. 8, pp. 1804–1810, 2002.
- [57] T. A. Metts and S. A. Batterman, “Effect of VOC loading on the ozone removal efficiency of activated

- carbon filters," *Chemosphere*, vol. 62, no. 1, pp. 34–44, 2006.
- [58] L. Jinyan, "Synthese Technique Etude Comparative Sur Les Charbons Actifs," 2005.
- [59] Y. Kato, M. Machida, and H. Tatsumoto, "Inhibition of nitrobenzene adsorption by water cluster formation at acidic oxygen functional groups on activated carbon," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 322, no. 2, pp. 394–398, 2008.
- [60] D. D. Do, S. Junpirom, and H. D. Do, "A new adsorption-desorption model for water adsorption in activated carbon," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 6, pp. 1466–1473, 2009.
- [61] F. Cosnier, A. Celzard, G. Furdin, D. Bégin, J. F. Marêché, and O. Barrès, "Hydrophobisation of active carbon surface and effect on the adsorption of water," *Carbon N. Y.*, vol. 43, no. 12, pp. 2554–2563, 2005.
- [62] K. Dedecker *et al.*, "Metal-Organic Frameworks for Cultural Heritage Preservation: The Case of Acetic Acid Removal," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 16, pp. 13886–13894, 2018.
- [63] T. Matthias and K. A. Cychosz, "Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges," *Adsorption*, vol. 20, pp. 233–250, 2014.
- [64] P. A. Monson, "Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 160, pp. 47–66, 2012.
- [65] S. Lowell, J. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*, vol. 42, no. 09. 2005.
- [66] "Sciences et Technologies des Poudres," 2018. [Online]. Available: https://nte.mines-albi.fr/STP/co/uc_IsothermeAdsorption.html.
- [67] K. A. Cychosz and M. Thommes, "Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials," *Engineering*, vol. 4, no. 4, pp. 559–566, 2018.
- [68] D. L. Bish and D. W. Ming, *NATURAL ZEOLITES: Occurrence, Properties, Applications*, vol. 45. 2001.
- [69] M. Dekker, *Handbook of Zeolite Science and Technology*. 2003.
- [70] J. V. Smith, "Definition of a zeolite," vol. 4, pp. 309–310, 1984.
- [71] "<http://www.iza-structure.org/databases/>."
- [72] K. Kusakabe, T. Kuroda, A. Murata, and S. Morooka, "Formation of a Y-Type Zeolite Membrane on a Porous α -Alumina Tube for Gas Separation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 3, pp. 649–655, 1997.
- [73] J. Shi, Y. Wang, W. Yang, Y. Tang, and Z. Xie, "Recent advances of pore system construction in zeolite-catalyzed chemical industry processes," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, pp. 8877–8903, 2015.
- [74] J. Livage, "Les solides poreux Cours du Collège de France."
- [75] "Chemical structure Faujasite." [Online]. Available: <https://chemicalstructure.net/portfolio/faujasite/>.
- [76] C. Sanchez, "Polymères de coordination la caverne-d'Ali Baba du chimiste," 2019. [Online]. Available: <https://www.college-de-france.fr/site/clement-sanchez/Polymères-de-coordination-la-caverne-d-Ali-Baba-du-chimiste.htm>. [Accessed: 04-May-2019].
- [77] B. Rungtaweivoranit, C. S. Diercks, M. J. Kalmutzki, and O. M. Yaghi, "Spiers Memorial Lecture: Progress and prospects of reticular chemistry," *Faraday Discuss.*, vol. 201, pp. 9–45, 2017.
- [78] E. Gkaniatsou *et al.*, "Enzyme Encapsulation in Mesoporous Metal–Organic Frameworks for Selective Biodegradation of Harmful Dye Molecules," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 57, no. 49, pp. 16141–16146, 2018.
- [79] I. Stassen, N. Burtch, A. Talin, P. Falcaro, M. Allendorf, and R. Ameloot, "An updated roadmap for the integration of metal-organic frameworks with electronic devices and chemical sensors," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 11, pp. 3185–3241, 2017.
- [80] S. Miller *et al.*, "A rare example of porous calcium based MOF for the controlled release of biologically active nitric oxide," *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 71, p. 7773, 2013.
- [81] A. C. McKinlay *et al.*, "Nitric oxide adsorption and delivery in flexible MIL-88(Fe) metal-organic frameworks," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 9, pp. 1592–1599, 2013.
- [82] Alexander Samokhvalov, *Adsorption on Mesoporous Metal-Organic Frameworks in Solution for Clean Energy, Environment and Healthcare*. 2017.
- [83] Y. Bai, Y. Dou, L. H. Xie, W. Rutledge, J. R. Li, and H. C. Zhou, "Zr-based metal-organic frameworks: Design, synthesis, structure, and applications," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 8, pp. 2327–2367, 2016.
- [84] R. Ricco *et al.*, "Emerging applications of metal–organic frameworks," *CrystEngComm*, vol. 18, no. 35, pp. 6532–6542, 2016.
- [85] P. George, N. R. Dhabarde, and P. Chowdhury, "Rapid synthesis of Titanium based Metal Organic framework (MIL-125) via microwave route and its performance evaluation in photocatalysis," *Mater. Lett.*, vol. 186, pp. 151–154, Jan. 2017.
- [86] C. Guillouzer, "Étude spectroscopique de membranes à matrice mixte polymère/MOF pour la séparation CO₂/N₂," Université de Caen Normandie et École nationale supérieure d'ingénieurs de Caen, 2017.

- [87] E. Plessers *et al.*, "Zr-Based MOF-808 as Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction Catalyst for Challenging Carbonyl Compounds," *Catalysts*, vol. 6, no. 7, p. 104, Jul. 2016.
- [88] J. Jiang and O. M. Yaghi, "Brønsted Acidity in Metal–Organic Frameworks," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 14, pp. 6966–6997, 2015.
- [89] K. G. M. Laurier, F. Vermoortele, R. Ameloot, D. E. De Vos, J. Hofkens, and M. B. J. Roeffaers, "Iron(III)-based metal-organic frameworks as visible light photocatalysts," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 39, pp. 14488–14491, 2013.
- [90] "accès aux ressources documentaires des unités de recherche du CNRS." [Online]. Available: <https://bib.cnrs.fr/>.
- [91] F. Küspert and K. A. Hofman, "Verbindungen von Kohlenwasserstoffen mit Metallsalzen.," *Anorg Chem*, vol. 15, p. 204, 1897.
- [92] L. MacGillivray, *METAL-ORGANIC FRAMEWORKS Design and Application*. 2010.
- [93] B. F. Hoskins and R. Robson, "Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments.," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, no. 15, pp. 5962–5964, 1989.
- [94] R. Kitaura, K. Fujimoto, S. Noro, K. Mitsuru, and S. Kitagawa, "A Pillared-Layer Coordination Polymer Network Displaying Hysteretic Sorption," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 41, no. 1, pp. 133–135, 2002.
- [95] M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, and S. Kitagawa, "Three-Dimensional Framework with Channeling Cavities for Small Molecules," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 36, no. 16, pp. 357–358, 1997.
- [96] O. M. Yaghi, G. Li, and H. Li, "Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework," *Nature*, vol. 378, pp. 703–706, 1995.
- [97] C. Serre *et al.*, "Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium (III) -Based Solids: MIL-53," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 45, pp. 13519–13526, 2002.
- [98] K. Barthelet, C. Merlier, C. Serre, M. Riou-Cavellec, D. Riou, and G. Férey, "Microporous hybrid compounds : hydrothermal synthesis and characterization of two zinciomethylenediphosphonates with 3D structures , structure determination of their dehydrated forms," vol. 12, no. 4, pp. 1132–1137, 2002.
- [99] L. Valenzano *et al.*, "Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework : A Synergic Combination of Experiment and Theory," *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 1700–1718, 2011.
- [100] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, "Reticular synthesis and the design of new materials," *Nature*, vol. 423, no. 6941, pp. 705–714, 2003.
- [101] M. O. Keefe and O. M. Yaghi, "Deconstructing the Crystal Structures of Metal-Organic Frameworks and Related Materials into Their Underlying Nets," no. 112, pp. 675–702, 2012.
- [102] G. Férey, "Oxyfluorinated microporous compounds ULM-n : chemical parameters, structures and a proposed mechanism for their molecular tectonics," *J. Fluor. Chem.*, vol. 72, pp. 187–193, 1995.
- [103] M. Turner, "Ball and stick models for organic chemistry," *J. Chem. Educ.*, vol. 48, no. 6, p. 407, 1971.
- [104] J. W. Moore, C. L. Stanitski, and P. C. Jurs, *Chemistry The Molecular Science*. Brooks Cole, 2010.
- [105] M. O. Keefe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, and O. M. Yaghi, "The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets," *Acc. Chem. Res*, vol. 41, no. 12, pp. 1782–1789, 2008.
- [106] J. R. Álvarez *et al.*, "Structure stability of HKUST-1 towards water and ethanol and their effect on its CO2 capture properties," *Dalt. Trans.*, vol. 46, no. 28, pp. 9192–9200, 2017.
- [107] A. Vimont *et al.*, "Creation of controlled Brønsted acidity on a zeotypic mesoporous chromium(III) carboxylate by grafting water and alcohol molecules," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 1, pp. 383–388, 2007.
- [108] T. Loiseau, C. Volkringer, M. Haouas, F. Taulelle, and G. Férey, "Crystal chemistry of aluminium carboxylates: From molecular species towards porous infinite three-dimensional networks," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 18, no. 12, pp. 1350–1369, 2015.
- [109] A. Schoedel, M. Li, D. Li, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "Structures of Metal-Organic Frameworks with Rod Secondary Building Units," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 19, pp. 12466–12535, 2016.
- [110] S. D. Worrall *et al.*, "Metal-organic framework templated electrodeposition of functional gold nanostructures," *Electrochim. Acta*, vol. 222, pp. 361–369, 2016.
- [111] A. P. Katsoulidis *et al.*, "Guest-adaptable and water-stable peptide-based porous materials by imidazolite side chain control," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 53, no. 1, pp. 193–198, 2014.
- [112] S. Wuttke *et al.*, "Discovering the active sites for C3 separation in MIL-100(Fe) by using operando IR spectroscopy," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 18, no. 38, pp. 11959–11967, 2012.
- [113] Z. Wang, K. Hu, S. Gao, and H. Kobayashi, "Formate-Based Magnetic Metal-Organic Frameworks Templated by Protonated Amines," *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 1526–1533, 2010.
- [114] R. G. Pearson, "The HSAB Principle - more quantitative aspects," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 240, no. 1–2, pp. 93–98, 1995.
- [115] O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, and C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry*. 2019.

- [116] M. Eddaoudi *et al.*, “Modular Chemistry,” *Modul. Chem.*, vol. 34, no. 4, pp. 319–330, 2012.
- [117] “chemtube3d.” [Online]. Available: <https://www.chemtube3d.com/>.
- [118] L. Chen *et al.*, “Elucidating the Breathing of the Metal-Organic Framework MIL-53 (Sc) with ab Initio Molecular Dynamics Simulations and in Situ X-ray Powder Diffraction Experiments,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 42, pp. 15763–15773, 2013.
- [119] A. Schoedel and O. M. Yaghi, “Ch 9 Porosity in Metal-Organic Compounds,” in *Porosity in Metal-Organic Compounds. Macrocyclic and Supramolecular Chemistry*, 2016, pp. 200–219.
- [120] O. M. Yaghi, “Crystalline metal-organic microporous materials,” US5648508A, 1995.
- [121] T. Loiseau *et al.*, “A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 10, no. 6, pp. 1373–1382, 2004.
- [122] M. J. Katz *et al.*, “A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives,” *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 82, pp. 9449–9451, 2013.
- [123] D. Feng, Z. Y. Gu, J. R. Li, H. L. Jiang, Z. Wei, and H. C. Zhou, “Zirconium-metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous metal-organic frameworks with ultrahigh stability as biomimetic catalysts,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 41, pp. 10307–10310, 2012.
- [124] D. Feng *et al.*, “Kinetically tuned dimensional augmentation as a versatile synthetic route towards robust metal-organic frameworks,” *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–8, 2014.
- [125] J. R. Li, J. Sculley, and H. C. Zhou, “Metal-organic frameworks for separations,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 869–932, 2012.
- [126] P. Horcajada *et al.*, “Metal-Organic Frameworks in Biomedicine,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 1232–1268, 2012.
- [127] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, and U. Müller, “The progression of Al-based metal-organic frameworks - From academic research to industrial production and applications,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 157, pp. 131–136, 2012.
- [128] D. Farrusseng, S. Aguado, and C. Pinel, “Metal-organic frameworks: Opportunities for catalysis,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 41, pp. 7502–7513, 2009.
- [129] U. Mueller *et al.*, “Method for electrochemical production of a crystalline porous metal organic skeleton material,” US7968739B2, 2003.
- [130] S.-H. Jung, J.-S. Chang, Y.-K. Hwang, C. Serre, and G. Férey, “Preparation method of porous organic inorganic hybrid materials,” US7855299B2, 2006.
- [131] S. L. James, A. Lazuen-Garay, and A. Pichon, “Use of grinding in chemical synthesis,” US8466285B2, 2005.
- [132] D. MasPOCH Comamala, I. Imaz, A. Carné Sánchez, and A. M. Cano Sarabia, “Method for the preparation of metal organic frameworks,” WO2013050402A1, 2011.
- [133] M. Ranocchiari and J. A. Van Bokhoven, “Low pressure continuous flow method to produce metal or covalent organic frameworks,” WO2016055228A1, 2014.
- [134] M. Hesse, U. Müller, H. Pütter, and H. Wessel, “Process for the electrochemical preparation of a crystalline porous organometallic framework,” DE10355087A1, 2003.
- [135] W. J. Li, M. Tu, R. Cao, and R. A. Fischer, “Metal-organic framework thin films: Electrochemical fabrication techniques and corresponding applications & perspectives,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 32, pp. 12356–12369, 2016.
- [136] A. Martinez Joaristi, J. Juan-Alcañiz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn, and J. Gascon, “Electrochemical synthesis of some archetypical Zn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺ metal organic frameworks,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 12, no. 7, pp. 3489–3498, 2012.
- [137] N. Campagnol *et al.*, “High pressure, high temperature electrochemical synthesis of metal-organic frameworks: Films of MIL-100 (Fe) and HKUST-1 in different morphologies,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 19, pp. 5827–5830, 2013.
- [138] H. J. Sung, J. H. Lee, and J. S. Chang, “Microwave synthesis of a nanoporous hybrid material, chromium trimesate,” *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 26, no. 6, pp. 880–881, 2005.
- [139] C. B. L. Tschense *et al.*, “New Group 13 MIL-53 Derivates based on 2,5-Thiophenedicarboxylic Acid,” *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 643, no. 21, pp. 1600–1608, 2017.
- [140] V. V. Boldyrev, “Mechanochemistry and mechanical activation of solids,” *Solid State Ionics*, vol. 63, pp. 537–543, 1993.
- [141] S. L. James *et al.*, “Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 1, pp. 413–447, 2012.
- [142] K. Užarević *et al.*, “Mechanochemical and solvent-free assembly of zirconium-based metal-organic frameworks,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 10, pp. 2133–2136, 2016.
- [143] S. Percy, “Improvement in drying and concentrating liquid substances by atomizing,” US125406A, 1872.
- [144] R. P. Patel, M. P. Patel, and A. M. Suthar, “Spray drying technology: an overview,” *Indian J. Sci.*

- Technol.*, vol. 2, pp. 44–47, 2009.
- [145] A. Carné-Sánchez, I. Imaz, M. Cano-Sarabia, and D. Maspoch, “A spray-drying strategy for synthesis of nanoscale metal-organic frameworks and their assembly into hollow superstructures,” *Nat. Chem.*, vol. 5, no. 3, pp. 203–211, 2013.
- [146] A. Garcia Marquez *et al.*, “Green scalable aerosol synthesis of porous metal-organic frameworks,” *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 37, pp. 3848–3850, 2013.
- [147] F. M. Akwi and P. Watts, “Continuous flow chemistry: where are we now? Recent applications, challenges and limitations,” *Chem. Commun.*, vol. 54, no. 99, pp. 13894–13928, 2018.
- [148] M. Rubio-Martinez, C. Avci-Camur, A. W. Thornton, I. Imaz, D. Maspoch, and M. R. Hill, “New synthetic routes towards MOF production at scale,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 11, pp. 3453–3480, 2017.
- [149] C. McKinstry, R. J. Cathcart, E. J. Cussen, A. J. Fletcher, S. V. Patwardhan, and J. Sefcik, “Scalable continuous solvothermal synthesis of metal organic framework (MOF-5) crystals,” *Chem. Eng. J.*, vol. 285, pp. 718–725, 2016.
- [150] P. M. Schoenecker, G. A. Belancik, B. E. Grabicka, and K. S. Walton, “Kinetics Study and Crystallization Process Design for Scale-Up of UiO-66-NH₂ Synthesis,” *AIChE J.*, vol. 59, no. 4, pp. 1255–1262, 2012.
- [151] S. Waitschat, M. T. Wharmby, and N. Stock, “Flow-synthesis of carboxylate and phosphonate based metal-organic frameworks under non-solvothermal reaction conditions,” *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 24, pp. 11235–11240, 2015.
- [152] J. H. Cavka *et al.*, “A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 42, pp. 13850–13851, 2008.
- [153] D. Banerjee, S. J. Kim, and J. B. Parise, “Lithium based metal-organic framework with exceptional stability,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 9, no. 5, pp. 2500–2503, 2009.
- [154] C. Serre and G. Férey, “Hydrothermal synthesis, thermal behaviour and structure determination from powder data of a porous three-dimensional europium trimesate: Eu₃(H₂O)(OH)₆[C₆H₃(CO₂)₃]·3H₂O or MIL-63,” *J. Mater. Chem.*, vol. 12, no. 10, pp. 3053–3057, 2002.
- [155] S. Yuan *et al.*, “Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications,” *Adv. Mater.*, vol. 30, no. 37, pp. 1–35, 2018.
- [156] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, and R. R. Willis, “Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 43, pp. 15834–15842, Nov. 2009.
- [157] T. Devic and C. Serre, “High valence 3p and transition metal based MOFs,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 6097–6115, 2014.
- [158] K. Wang *et al.*, “Pyrazolate-Based Porphyrinic Metal-Organic Framework with Extraordinary Base-Resistance,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 3, pp. 914–919, 2016.
- [159] M. Fujita, S. Washizu, K. Ogura, and Y. J. Kwon, “Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4, 4'-Bipyridine,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, no. 3, pp. 1151–1152, 1994.
- [160] Z. Hu, Y. Peng, K. M. Tan, and D. Zhao, “Enhanced catalytic activity of a hierarchical porous metal-organic framework CuBTC,” *CrystEngComm*, vol. 17, no. 37, pp. 7124–7129, 2015.
- [161] T. Ladrak, S. Smulders, O. Roubeau, S. J. Teat, P. Gamez, and J. Reedijk, “Manganese-Based Metal–Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts for the Cyanosilylation of Acetaldehyde,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 24, pp. 3804–3812, 2010.
- [162] S. Yadnum, S. Choomwattana, P. Khongpracha, J. Sirijaraensre, and J. Limtrakul, “Comparison of Cu-ZSM-5 zeolites and Cu-MOF-505 metal-organic frameworks as heterogeneous catalysts for the Mukaiyama aldol reaction: A DFT mechanistic study,” *ChemPhysChem*, vol. 14, no. 5, pp. 923–928, 2013.
- [163] Y. K. Hwang *et al.*, “Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: Consequences for catalysis and metal encapsulation,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 22, pp. 4144–4148, 2008.
- [164] M. Opanasenko *et al.*, “Comparison of the catalytic activity of MOFs and zeolites in Knoevenagel condensation,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 500–507, 2013.
- [165] S. Marx, W. Kleist, and A. Baiker, “Synthesis, structural properties, and catalytic behavior of Cu-BTC and mixed-linker Cu-BTC-PyDC in the oxidation of benzene derivatives,” *J. Catal.*, vol. 281, no. 1, pp. 76–87, 2011.
- [166] M. H. Beyzavi, R. C. Klet, J. Tussupbayev, Samat Borycz, J. F. Vermeulen, Nicolaas Cramer, Christopher J. Stoddart, J. T. Hupp, and O. K. Farha, “A Hafnium-Based Metal–Organic Framework as an Efficient and Multifunctional Catalyst for Facile CO₂ Fixation and Regioselective and Enantioselective Epoxide Activation,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 45, pp. 15861–15864, 2014.
- [167] A. Dhakshinamoorthy *et al.*, “Comparison of porous iron trimesates basolite F300 and MIL-100(Fe) as heterogeneous catalysts for lewis acid and oxidation reactions: Roles of structural defects and stability,”

- ACS Catal., vol. 2, no. 10, pp. 2060–2065, 2012.
- [168] X. Zhang, Z. Zhang, J. Boissonault, and S. M. Cohen, “Design and synthesis of squaramide-based MOFs as efficient MOF-supported hydrogen-bonding organocatalysts,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 55, pp. 8585–8588, 2016.
- [169] G. Huang, Q. Yang, Q. Xu, S. H. Yu, and H. L. Jiang, “Polydimethylsiloxane Coating for a Palladium/MOF Composite: Highly Improved Catalytic Performance by Surface Hydrophobization,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 55, no. 26, pp. 7379–7383, 2016.
- [170] K. Manna, T. Zhang, M. Carboni, C. W. Abney, and W. Lin, “Salicylaldimine-based metal - Organic framework enabling highly active olefin hydrogenation with iron and cobalt catalysts,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 38, pp. 13182–13185, 2014.
- [171] J. Ye and J. K. Johnson, “Design of Lewis Pair-Functionalized Metal Organic Frameworks for CO₂ Hydrogenation,” *ACS Catal.*, vol. 5, no. 5, pp. 2921–2928, 2015.
- [172] B. Rungtaweivoranit *et al.*, “Copper Nanocrystals Encapsulated in Zr-based Metal-Organic Frameworks for Highly Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol,” *Nano Lett.*, vol. 16, no. 12, pp. 7645–7649, 2016.
- [173] Y. Su *et al.*, “Catalytic Dehydration of Glucose to 5-Hydroxymethylfurfural with a Bifunctional Metal-Organic Framework,” *AIChE J.*, vol. 62, no. 12, pp. 4403–4417, 2016.
- [174] A. Dhakshinamoorthy *et al.*, “Iron(iii) metal-organic frameworks as solid Lewis acids for the isomerization of α -pinene oxide,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 2, pp. 324–330, 2012.
- [175] Z. Mohammadifard, R. Saboori, N. S. Mirbagheri, and S. Sabbaghi, “Heterogeneous photo-Fenton degradation of formaldehyde using MIL-100(Fe) under visible light irradiation,” *Environ. Pollut.*, vol. 251, pp. 783–791, 2019.
- [176] 北川進 *et al.*, “Hydrocarbon production method and cracking catalyst,” JP6204737B2, 2013.
- [177] S. M. J. Rogge *et al.*, “Metal-organic and covalent organic frameworks as single-site catalysts,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 11, pp. 3134–3184, 2017.
- [178] C. Wang, X. Lui, N. Keser Demir, J. P. Chen, and K. Li, “Applications of Water Stable Metal-Organic Frameworks,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 18, pp. 5107–5134, 2016.
- [179] Z. Hu and D. Zhao, “Metal-organic frameworks with Lewis acidity: Synthesis, characterization, and catalytic applications,” *CrystEngComm*, vol. 19, no. 29, pp. 4066–4081, 2017.
- [180] F. Vermoortele, R. Ameloot, A. Vimont, C. Serre, and D. De Vos, “An amino-modified Zr-terephthalate metal-organic framework as an acid–base catalyst for cross-aldol condensation,” *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 5, pp. 1521–1523, 2011.
- [181] T. G. Glover and B. Mu, *Gas Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Fundamentals and applications*. 2019.
- [182] S. Øien-Ødegaard, G. C. Shearer, K. P. Lillerud, and S. Bordiga, “Metal-organic Framework Sponges,” in *Nanosponges: Synthesis and Applications*, F. Trotta and A. Mele, Eds. 2019, pp. 59–121.
- [183] B. Xiao *et al.*, “High-capacity hydrogen and nitric oxide adsorption and storage in a metal-organic framework,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 5, pp. 1203–1209, 2007.
- [184] K. I. Hadjiivanov *et al.*, “Power of Infrared and Raman Spectroscopies to Characterize Metal- Organic Frameworks and Investigate Their Interaction with Guest Molecules,” 2020.
- [185] A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, and M. Daturi, “Analysing and understanding the active site by IR spectroscopy,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 12, pp. 4928–4950, 2010.
- [186] C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppo, and S. Bordiga, “Probing the surfaces of heterogeneous catalysts by in situ IR spectroscopy,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 12, pp. 4951–5001, 2010.
- [187] M. Daturi, “Infrared Characterisation of Metal Organic Frameworks,” *Curr. Phys. Chem.*, vol. 2, no. 2, pp. 178–188, 2012.
- [188] A. Zecchina, C. Lamberti, and S. Bordiga, “Surface acidity and basicity: General concepts,” *Catal. Today*, vol. 41, no. 1–3, pp. 169–177, 1998.
- [189] A. Vimont *et al.*, “Infrared study of the influence of reducible iron (III) metal sites on the adsorption of CO , CO₂ , propane , propene and propyne in the mesoporous metal-organic framework MIL-100,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, pp. 11748–11756, 2011.
- [190] Q. Yang *et al.*, “Probing the adsorption performance of the hybrid porous MIL-68(Al): A synergic combination of experimental and modelling tools,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 20, pp. 10210–10220, 2012.
- [191] K. Hadjiivanov, *Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy*, 1st ed., vol. 57. Elsevier Inc., 2014.
- [192] K. Chakarova, I. Strauss, M. Mihaylov, N. Drenchev, and K. Hadjiivanov, “Evolution of acid and basic sites in UiO-66 and UiO-66-NH₂ metal-organic frameworks: FTIR study by probe molecules,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 281, no. March, pp. 110–122, 2019.
- [193] M. Mihaylov *et al.*, “Adsorption Forms of CO₂ on MIL-53(Al) and NH₂-MIL-53(Al) As Revealed by FTIR

- Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 41, pp. 23584–23595, 2016.
- [194] M. Eddaoudi *et al.*, "Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage," *Science (80-.)*, vol. 295, no. 5554, pp. 469–472, 2002.
- [195] S. Surble, C. Serre, C. Mellot-draznieks, F. Millange, and G. Férey, "A new isoreticular class of metal-organic-frameworks with the MIL-88 topology," *Chem. Commun.*, vol. 3, pp. 284–286, 2006.
- [196] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk, and G. Férey, "Role of Solvent-Host Interactions That Lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks," *Science (80-.)*, vol. 315, pp. 1828–1831, 2007.
- [197] P. Horcajada *et al.*, "How linker's modification controls swelling properties of highly flexible iron(III) dicarboxylates MIL-88," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 44, pp. 17839–17847, 2011.
- [198] T. F. Liu *et al.*, "Topology-guided design and syntheses of highly stable mesoporous porphyrinic zirconium metal-organic frameworks with high surface area," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, no. 1, pp. 413–419, 2015.
- [199] O. M. Yaghi, D. K. Britt, and D. J. Tranchemontagne, "Metal organic frameworks (mofs) for air purification," US13140687, 2009.
- [200] A. Alonso *et al.*, "Critical review of existing nanomaterial adsorbents to capture carbon dioxide and methane," *Sci. Total Environ.*, vol. 595, pp. 51–62, 2017.
- [201] Z. Wang, W. Wang, D. Jiang, L. Zhang, and Y. Zheng, "Diamine-appended metal-organic frameworks: Enhanced formaldehyde-vapor adsorption capacity, superior recyclability and water resistibility," *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 28, pp. 11306–11311, 2016.
- [202] U. Fluch, B. D. McCarthy, and S. Ott, "Post synthetic exchange enables orthogonal click chemistry in a metal organic framework," *Dalt. Trans.*, vol. 48, no. 1, pp. 45–49, 2019.
- [203] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkowska, S. Kaskel, and R. A. Fischer, "Flexible metal-organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 16, pp. 6062–6096, 2014.
- [204] D. F. Sava Gallis, K. W. Chapman, M. A. Rodriguez, J. A. Greathouse, M. V. Parkes, and T. M. Nenoff, "Selective O₂ Sorption at Ambient Temperatures via Node Distortions in Sc-MIL-100," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 10, pp. 3327–3336, 2016.
- [205] S. Krause *et al.*, "A pressure-amplifying framework material with negative gas adsorption transitions," *Nature*, vol. 532, no. 7599, pp. 348–352, 2016.
- [206] S. Krause *et al.*, "The impact of crystal size and temperature on the adsorption-induced flexibility of the Zr-based metal-organic framework DUT-98," *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 10, pp. 1737–1744, 2019.
- [207] S. Krause *et al.*, "Towards general network architecture design criteria for negative gas adsorption transitions in ultraporous frameworks," *Nat. Commun.*, vol. 10, no. 1, 2019.
- [208] N. A. Travlou, M. Seredych, E. Rodríguez-Castellón, and T. J. Bandoz, "Insight into ammonia sensing on heterogeneous S- and N- co-doped nanoporous carbons," *Carbon N. Y.*, vol. 96, pp. 1014–1021, 2016.
- [209] J. P. Bellat *et al.*, "Capture of formaldehyde by adsorption on nanoporous materials," *J. Hazard. Mater.*, vol. 300, pp. 711–717, 2015.
- [210] A. Nomura and C. W. Jones, "Enhanced formaldehyde-vapor adsorption capacity of polymeric amine-incorporated aminosilicas," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 21, pp. 6381–6390, 2014.
- [211] R. S. H. Yangt, R. R. Maronpott, J. A. Mckelvey, C. S. Well, and M. D. Woodside, "Acute and Subchronic Toxicity of Ethylenediamine in Laboratory Animals *," *Fundam. Appl. Toxicol.*, vol. 520, no. 3, pp. 512–520, 1983.
- [212] K. Vikrant, M. Cho, A. Khan, K. H. Kim, W. S. Ahn, and E. E. Kwon, "Adsorption properties of advanced functional materials against gaseous formaldehyde," *Environ. Res.*, vol. 178, p. 108672, 2019.
- [213] "Purificateur d'air efficace, connecté | Respirez mieux!" [Online]. Available: <https://www.airserenity.com/fr/>. [Accessed: 01-May-2019].
- [214] "BEEWAIR® - Choisir son air, choisir sa vie." [Online]. Available: <http://www.beewair.com/>. [Accessed: 01-May-2019].
- [215] "Purificateur d'air : Bloow." [Online]. Available: <https://www.bloow.com/le-fonctionnement/>. [Accessed: 01-May-2019].
- [216] T. Miclo, N. PIAZZON, F. LANOUX, and L. DOBIRCAU, "Depollution product for trapping volatile organic compounds, particularly formaldehyde, and method for the production thereof," WO2017021658A1, 2015.
- [217] T. Miclo, N. Piazzon, F. Lanoux, and L. Dobircau, "Depollution bag for pieging volatile organic compounds and in particular formaldehyde," FR3039770A1, 2015.
- [218] "Dyson 2020." [Online]. Available: www.dyson.com/purifiers/dyson-pure-cool-cryptomic-overview.html.
- [219] Y. K. HWANG, J.-S. Chang, D. W. Hwang, and L. Lee, "Apparatus for treating air by using porous organic-inorganic hybrid materials as an absorbent," US9038409B2, 2009.

- [220] M. A. Sidheswaran, G. R. Steinmetz, and L. C. Ensor, "Metal-organic framework for fluid stream filtration applications," US20170036993A1.
- [221] J. Gascon, U. Aktay, M. D. Hernandez-Alonso, G. P. M. van Klink, and F. Kapteijn, "Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts," *J. Catal.*, vol. 261, no. 1, pp. 75–87, 2009.
- [222] L. E. Bromberg and T. A. Hatton, "Porous Catalytic Matrices for Elimination of Toxicants Found in Tobacco Combustion Products," US20130032160A1, 2011.
- [223] 毛兰群, 杨丽芬, and 毛俊杰, "Application of metal organic framework material in adsorption of indoor polluted air," CN102125790B, 2011.
- [224] R. A. Shawabkeh, I. A. Hussein, H. M. Z. ASLAM, and H. A.-B. Nadhir, "Method for forming an acid-treated fly ash activated carbon," US9757709B1, 2015.
- [225] B. Escalettes, A. Caliskan, P. Morin, E. Chevallier, T. Caron, and S. Colomb, "Filtration Device for Air Purification Appliance," US20170296967A1, 2014.
- [226] R. Ke, H. Wei, and J. Su, "A chemical formaldehyde filter," US20180141023A1, 2016.
- [227] G. L. Eian, "Sorbent material for reducing formaldehyde emission," US4443354A, 1982.
- [228] P. C. Zhu, "Method and Apparatus for Purification and Treatment of Air," US20170106333A1, 2016.
- [229] 傅桂云 and 邹豫生, "Adsorbing material for effectively adsorbing formaldehyde and other harmful substances in air," CN101623621B, 2009.
- [230] H. D. Gesser, "Removal of aldehydes and acidic gases from indoor air," US4892719A, 1985.
- [231] M. J. Kabat, "Removal of gaseous formaldehyde with solid organic nitrogen compounds," CA1162904A, 1982.
- [232] M. S. Wendland, "Polymeric materials for capturing formaldehyde," US20170333870A1, 2015.
- [233] T. Kuo, M. K. Vineyard, and W. C. Liang, "Aldehyde removal," US7855261B2, 2006.
- [234] R. W. Rezuze and K. POTUKUCHI, "Treated activated carbon for removal of airborne organic and inorganic contaminants," US20170113203A1, 2016.
- [235] H. Paolacci and T.-H. Tran-Thi, "Nanoporous material for aldehydes with direct optical transduction," US8173440B2.
- [236] P. Pré, F. Delage, and P. Le Cloirec, "A model to predict the adsorber thermal behavior during treatment of volatile organic compounds onto wet activated carbon," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 21, pp. 4681–4688, 2002.
- [237] F. Delage, P. Pre, and P. Le Cloirec, "Mass transfer and warming during adsorption of high concentrations of VOCs on an activated carbon bed: Experimental and theoretical analysis," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 22, pp. 4816–4821, 2000.
- [238] A. J. Groszek and C. Aharoni, "Study of the active carbon-water interaction by flow adsorption microcalorimetry," *Langmuir*, vol. 15, no. 18, pp. 5956–5960, 1999.
- [239] J. L. Fanlo, C. Gracian, and P. Le Cloirec, "Traitements des odeurs - Procédés curatifs," *Tech. l'Ingénieur*, 2003.
- [240] W. Zou, B. Gao, Y. S. Ok, and L. Dong, "Integrated adsorption and photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) using carbon-based nanocomposites: A critical review.," *Chemosphere*, vol. 218, pp. 845–859, 2019.
- [241] N. Kania, "Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau.," Université d'Artois, 2010.
- [242] S. Patra *et al.*, "Design of metal organic framework–enzyme based bioelectrodes as a novel and highly sensitive biosensing platform," *J. Mater. Chem. B*, vol. 3, no. 46, pp. 8983–8992, Nov. 2015.
- [243] S. Biswas *et al.*, "Enhanced selectivity of CO₂ over CH₄ in sulphonate-, carboxylate- and iodo-functionalized UiO-66 frameworks," *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 13, p. 4730, Mar. 2013.
- [244] B. Van de Voorde *et al.*, "Isolation of Renewable Phenolics by Adsorption on Ultrastable Hydrophobic MIL-140 Metal-Organic Frameworks," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 18, pp. 3159–3166, Sep. 2015.
- [245] A. Permyakova *et al.*, "Design of salt–metal organic framework composites for seasonal heat storage applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 25, pp. 12889–12898, Jun. 2017.
- [246] J. Jacobsen, H. Reinsch, and N. Stock, "Systematic Investigations of the Transition between Framework Topologies in Ce/Zr-MOFs," *Inorg. Chem.*, vol. 57, no. 20, pp. 12820–12826, 2018.
- [247] H. Reinsch *et al.*, "Structures, sorption characteristics, and nonlinear optical properties of a new series of highly stable aluminum MOFs," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 17–26, 2013.

Chapitre II

Étude des performances des matériaux

Sommaire

Chapitre II Étude des performances des matériaux.....	61
Liste des figures	63
Liste des abréviations, des sigles et des acronymes	65
1. Introduction	66
1.1 Généralités.....	66
1.2 Transfert de masse et modèles	68
2. Configuration expérimentale	70
2.1 Description du système.....	70
2.2 Protocoles expérimentaux	71
2.3 Choix des matériaux.....	73
3. Résultats	75
3.1 Adsorption dynamique de formaldéhyde en condition humide	75
3.1.1 Matériaux charbons actifs de référence et solides hydrophobes	78
3.1.2 Matériaux présentant une acidité de Lewis/Brønsted	80
3.1.3 Matériaux fonctionnalisés aux amines.....	82
3.1.4 MOFs avec groupements « pyrazolates » accessibles.....	84
3.2 Réémission et régénération thermique.....	86
3.3 Conclusion partielle	89
5. Adsorption avec un mélange de polluants	91
4. Adsorption d'acétaldéhyde	96
6. Adsorption de CO ₂	101
Conclusion	104
Bibliographie	105

Liste des figures

Figure 2.1 : Principe général de la filtration.

Figure 2.2 : Principe d'une courbe de percée, a) comportement de la prise de masse de l'échantillon b) comportement de la concentration en sortie du réacteur.

Figure 2.3 : Schématisation de la dépendance du transfert de masse avec la forme de la courbe de percée.

Figure 2.4 : Schématisation du système (gauche) et d'une cellule sandwich (droite) du Laboratoire Catalyse et Spectrochimie.

Figure 2.5 : Tableau des caractéristiques de la porosité des matériaux étudiés.

Figure 2.6 : Courbe de percée obtenue dans le cas de l'adsorption du formaldéhyde par le MIL-125(Ti).

Figure 2.7 : Capacités d'adsorption sans fuite et maximale obtenues lors de l'adsorption dynamique en présence de 415 ppm de formaldéhyde, 20 % O₂ et 90 % d'humidité relative sous un flux de 20 mL/min d'argon ramené par gramme du matériau déshydraté.

Figure 2.8 : Courbes de percée expérimentales dans le cas des matériaux hydrophobes : charbons actifs, ZIF-8 et MIL-140B(Zr), en présence de 415 ppm de formaldéhyde, 20 % O₂ et 90 % d'humidité relative sous un flux de 20 mL/min d'argon. Axe des abscisses : rapport temps par la quantité de matériau anhydre utilisée. Axe des ordonnées : rapport de la concentration du gaz effluent par la concentration de la charge.

Figure 2.9 : Courbes de percée expérimentales dans le cas des matériaux hydrophobes : MIL-100(Fe), MIL-101(Cr), MIL-127(Fe), en présence de 415 ppm de formaldéhyde, 20 % O₂ et 90 % d'humidité relative sous un flux de 20 mL/min d'argon. Axe des abscisses : rapport temps par la quantité de matériau anhydre utilisée. Axe des ordonnées : rapport de la concentration du gaz effluent par la concentration de la charge.

Figure 2.10 : Courbes de percée expérimentales dans le cas des matériaux hydrophobes : MIL-53(Al), MIL-53(Al)-NH₂, UiO-66(Zr), UiO-66(Zr)-NH₂, MIL-125(Ti), MIL-125(Ti)-NH₂, en présence de 415 ppm de formaldéhyde, 20 % O₂ et 90 % d'humidité relative sous un flux de 20 mL/min d'argon. Axe des abscisses : rapport temps par la quantité de matériau anhydre utilisée. Axe des ordonnées : rapport de la concentration du gaz effluent par la concentration de la charge.

Figure 2.11 : Courbes de percée dans le cas de l'Al-3.5-PDA et DUT-67(Zr)-PZDC. En présence de 415 ppm de formaldéhyde, 20 % O₂ et 90 % d'humidité relative sous un flux de 20 mL/min d'argon. Axe des abscisses : rapport temps par la quantité de matériau anhydre utilisée. Axe des ordonnées : rapport de la concentration du gaz effluent par la concentration de la charge.

Figure 2.12 : Régénération thermique des matériaux étudiés à différentes températures successives sous un flux de 20 mL/min d'argon composé de 20 % O₂. Axe des ordonnées : pourcentage de formaldéhyde réémis, axe des abscisses : température correspondante (Notons qu'un pourcentage de 100 % correspond à la quantité de formaldéhyde maximale adsorbée par l'échantillon).

Figure 2.13 : Interaction hypothétique par liaisons hydrogènes entre le ligand pyrazole et le formaldéhyde.

Figure 2.14 : Co-adsorption du formaldéhyde et d'eau à 23°C, en ordonnée la capacité d'adsorption maximale de formaldéhyde (mmol/g), en abscisse la capacité d'adsorption maximale d'eau (mmol/g). Sous un flux de 20 mL/min composé de 20 % O₂, 90 % HR et 415 ppm de formaldéhyde à 23°C.

Figure 2.15 : Courbes de percée lors de l'adsorption d'un mélange de polluants. En présence d'un flux de 20 mL/min composé d'oxygène à 20 % de 452 ppm de formaldéhyde, 300 ppm d'acétaldéhyde, 300 ppm de toluène et 70 % d'humidité relative. Les rapports des différentes concentrations des COV (C/C_0) sont présentés respectivement en rouge pour le formaldéhyde, en bleu pour l'eau, en jaune pour l'acétaldéhyde, en vert pour le toluène. Axe des abscisses : rapport temps par la quantité de matériau anhydre utilisée. Axe des ordonnées : rapport de la concentration du gaz effluent par la concentration de la charge.

Figure 2.16 : Co-adsorption dans le cas d'un mélange de polluants. Flux de 20 mL/min composé d'oxygène à 20 %, de 452 ppm de formaldéhyde, 300 ppm d'acétaldéhyde, 300 ppm de toluène et 70 % d'humidité relative.

Figure 2.17 : Tableau récapitulatif des valeurs des ratios d'exclusion sans fuite et totale pour les différents matériaux étudiés lors de l'adsorption du formaldéhyde en présence d'un mélange de polluants en air humide.

Figure 2.18 : Pourcentage de formaldéhyde réémis, lors de la régénération thermique de l'échantillon AI-3.5-PDA à différentes températures successives, après adsorption dans le cas d'un mélange de polluants, sous un flux de 20 mL/min d'argon composé de 20 % O_2 .

Figure 2.19 : Courbes de percée dans les cas d'adsorption d'acétaldéhyde et de co-adsorption d'eau et d'acétaldéhyde. Axe des abscisses : rapport temps par la quantité de matériau anhydre utilisée. Axe des ordonnées : rapport de la concentration du gaz effluent par la concentration de la charge.

Figure 2.20 : Adsorption d'acétaldéhyde à 23°C, dans les conditions d'un flux de 20 mL/min composé de 20 % O_2 , 0 % HR et 700 ppm d'acétaldéhyde, capacité d'adsorption sans fuite d'acétaldéhyde en orange, capacité maximale d'acétaldéhyde en rouge. Les différentes capacités sont ramenées par gramme de matériau anhydre.

Figure 2.21 : Adsorption d'acétaldéhyde à 23°C, dans les conditions d'un flux de 20 mL/min composé de 20 % O_2 , 50 % HR et 700 ppm d'acétaldéhyde, capacité d'adsorption sans fuite d'acétaldéhyde en orange, capacité maximale d'acétaldéhyde en rouge, capacité d'adsorption maximale d'eau en bleu. Les différentes capacités d'adsorption sont ramenées par gramme de matériau anhydre.

Figure 2.22 : Tableau récapitulatif des valeurs des ratios d'exclusion sans fuite et totale pour les différents matériaux étudiés lors de l'adsorption d'acétaldéhyde en atmosphère humide (50 % HR).

Figure 2.23 : Courbes de percée dans les cas de co-adsorption de dioxyde de carbone et d'eau. Axe des abscisses : rapport temps par la quantité de matériau anhydre utilisée. Axe des ordonnées : rapport de la concentration du gaz effluent par la concentration de la charge.

Figure 2.24 : Adsorption de dioxyde de carbone à 23°C, dans les conditions d'un flux de 20 mL/min composé de 50 % HR et 3000 ppm de dioxyde de carbone, capacité maximale de dioxyde de carbone en rouge. Les différentes capacités d'adsorption sont ramenées par gramme de matériau anhydre.

Liste des abréviations, des sigles et des acronymes

C	concentration ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$)
C/C_0	rapport entre la concentration en sortie et concentration à l'entrée (sans dimension)
C_0	concentration initiale du polluant dans le système ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
k_1 et k_2	constantes cinétiques (adsorption désorption) (min^{-1})
k_{AB}	taux d'adsorption du modèle Adams-Bohart ($\text{L}/\text{min}\cdot\text{mg}$)
K_{Th}	constante de Thomas ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\text{mg}^{-1}$)
k_{YN}	taux d'adsorption du modèle de Yoon-Nelson ($1/\text{min}$)
M_{HCHO}	masse molaire du formaldéhyde (g/mol)
m_s	masse de l'adsorbant (g)
N_0	capacité maximale d'adsorption par unité de volume de la colonne (mg/L)
P_{Ti}	pourcentages de formaldéhyde réémis lors du palier à la température T_i (%)
q	concentration du polluant dans l'adsorbat ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
Q	débit volumique (mL/min)
q_0	capacité initiale de l'échange de l'adsorbant ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
q_{leak}	quantité d'adsorption sans fuite (mmol/g)
q_{max}	quantité d'adsorption maximale (mmol/g)
R^2	coefficient de corrélation
SS_{RES}	somme de valeurs résiduelles
SS_{T}	somme des erreurs totales
T	temps (min)
t_{end}	temps à saturation (min)
t_{leak}	temps de percée (min)
t_{RMP}	temps total de la rampe en température (min)
U_0	vélocité linéaire de la solution effluente (cm/min)
X	distance dans l'adsorbeur (cm)
x	la quantité d'adsorbant (g)
Z	la profondeur du lit (cm)
E	porosité du lit (sans dimension)
N	débit volumique ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)
P	densité apparente du polluant ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
v_l	débit linéaire du fluide ($\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$)
$q_{\text{HCHOmix}}^{\text{leak}}$	quantité de formaldéhyde adsorbée dans le cas d'un mélange de COV (mmol/g) lors d'un fonctionnement sans fuite
$q_{\text{HCHOsingle}}^{\text{leak}}$	Équivalent à q_{leak} (mmol/g)
$q_{\text{HCHOmix}}^{\text{TOT}}$	quantité maximale de formaldéhyde adsorbée dans le cas d'un mélange de COV (mmol/g)
R_{exLEAK}	ratio d'exclusion sans fuite (sans dimension)
R_{exTOT}	ratio d'exclusion total (sans dimension)

1. Introduction

1.1 Généralités

L'objectif de ce chapitre est l'étude de la filtration du formaldéhyde, gaz toxique et cancérigène (dont les effets sont détaillés dans le chapitre 1), pour produire un air propre et adapté et une respiration saine (figure 2.1). L'échelle à laquelle cette filtration se produit, peut varier : des filtres assez grands pour nettoyer tout l'air entrant dans un bâtiment aux filtres à petite échelle pour protéger les individus via des systèmes de purification domestique ou masques à gaz. De plus, les filtres de tailles intermédiaires sont fréquemment utilisés dans les véhicules [1], les hottes de laboratoire et autres équipements. Dans la plupart des cas, l'air contaminé pénètre dans le filtre et de l'air propre en ressort. L'air porteur de gaz toxiques (formaldéhyde dans notre cas) pénètre dans les particules adsorbantes qui se présentent généralement sous la forme de granulés, ou d'extrudés. La protection offerte par un filtre dépend de plusieurs facteurs : la capacité d'équilibre de l'adsorbant, le transfert de masse, les résistances diffusionnelles ainsi que toutes les réactions qui pourraient avoir lieu entre le composé toxique et l'adsorbant. Ainsi, cette partie détaille l'étude d'évaluation des performances des adsorbants pour une adsorption efficace du formaldéhyde.

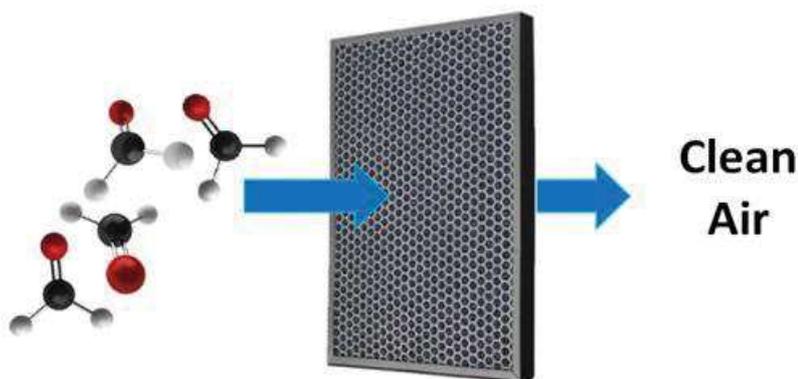


Figure 2.1 : Principe général de la filtration.

L'étude des isothermes d'adsorption est une méthode efficace pour l'évaluation des capacités d'adsorption de gaz toxiques à différents équilibres. De plus, en fonction du gaz utilisé, l'étude des isothermes permet de déterminer les propriétés structurales des matériaux comme la surface spécifique ou encore le volume poreux. Cependant, la mesure des isothermes d'adsorption pour évaluer les performances d'adsorption, dans le cas des gaz toxiques, a certaines limites. Les gaz toxiques, comme le formaldéhyde, peuvent réagir avec l'adsorbant, c'est d'ailleurs en raison de leur réactivité qu'ils sont toxiques. Il est possible de citer d'autres gaz plus toxiques comme le SO_2 , le HBr et le HF, le gaz sarin ou le VX [2]. Si une réaction a lieu entre un adsorbant/adsorbat et qu'une isotherme d'adsorption (classique) est mesurée, alors cette dernière ne reflétera pas une isotherme à proprement parler. Il est également nécessaire de prêter une attention particulière aux temps d'équilibres, en effet l'établissement d'un équilibre entre la phase gaz et la phase adsorbée peut prendre plusieurs jours dans le cas d'adsorption des gaz ou vapeurs toxiques. Dans le cas du formaldéhyde la mesure des isothermes d'adsorption de façon automatique est particulièrement difficile en raison de l'impossibilité du stockage du formaldéhyde dans des bouteilles sous pression sur une longue période (mois/semaine en fonction de la concentration). Généralement, l'obtention du formaldéhyde sous forme de gaz en laboratoire (pour des études d'adsorption et spectroscopiques notamment) est réalisée à partir de la dépolymérisation thermique du

para-formaldéhyde, après quoi ce dernier peut être utilisé en tant que tel entre 1 jour et 1 semaine. Tout au long de ce temps, il va re-polymériser en para-formaldéhyde solide sur les parois du réacteur [3], [4], [5], [6].

En ce qui concerne la filtration, l'interdépendance entre l'adsorption, réaction éventuelle et diffusion sera reflétée dans la capacité d'adsorption d'un filtre. Par conséquent, il est souhaitable d'examiner les capacités d'adsorption dans des conditions sous flux, où le gaz toxique passe au contact du matériau adsorbant dans un réacteur, pendant que l'on mesure la concentration du gaz en sortie. Il s'agit de tests de percée, ou en anglais « breakthrough test » ou encore « micro-breakthrough test », lorsque l'on utilise des quantités d'adsorbant inférieures au gramme.

Un exemple de courbe de percée est présenté figure 2.2 : (i) un flux chargé du gaz toxique entre dans le réacteur chargé du matériau adsorbant, (ii) passe au travers du matériau adsorbant et (iii) sort du système. La concentration du gaz toxique effluente (concentration en sortie) est suivie au cours du temps (figure 2.2 b)). Le temps nécessaire pour que la concentration en sortie de l'adsorbant atteigne la concentration de la charge (ou un pourcentage de cette dernière) est nommé temps de percée [7], [8], [1]. (NB : le terme adsorbant renvoie au dispositif de filtration, c'est-à-dire : réacteur + matériau adsorbant). Si une partie du gaz toxique filtré passe à travers l'adsorbant sans interagir avec l'adsorbant, on appelle communément cela une « fuite ». Dans la suite de ce chapitre on parlera de « **temps** d'adsorption sans fuite » et de « **capacité** d'adsorption sans fuite ». Un temps d'adsorption sans fuite correspond à un temps de percée nécessaire pour que la concentration du gaz toxique en sortie de l'adsorbant atteigne une concentration non nulle. La capacité d'adsorption sans fuite correspond donc à la capacité d'adsorption du gaz toxique durant une efficacité de filtration comprise entre 100 % et 90 % de ce gaz. Le temps de percée maximal et la capacité d'adsorption maximale correspondent respectivement au temps et à la quantité du gaz adsorbée par l'échantillon lorsque la concentration en sortie du réacteur atteint la concentration de la charge.

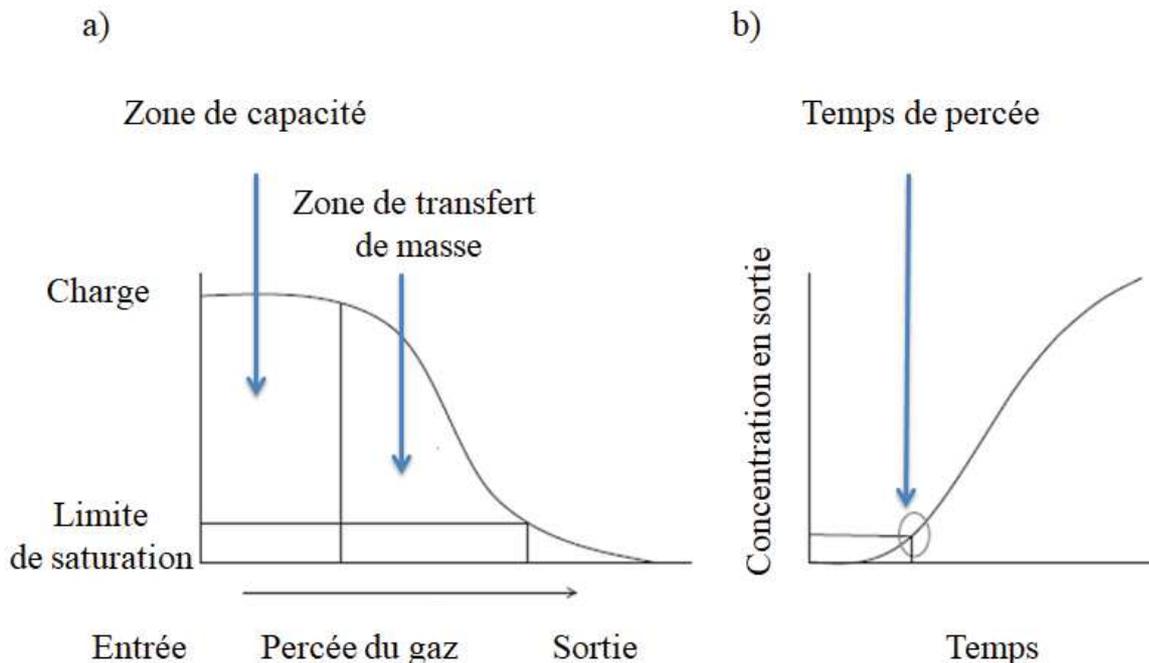


Figure 2.2 : Principe d'une courbe de percée, a) comportement de la prise de masse de l'échantillon b) comportement de la concentration en sortie du réacteur, reproduit à partir de [7].

Dans cette méthodologie, il est important de noter que le temps de percée est fonction de : (i) la concentration d'entrée du gaz toxique, (ii) du débit, (iii) de l'humidité, (iv) de la température, (v) de la quantité d'adsorbant

dans le réacteur, (vi) de sa mise en forme, (vii) des conditions de prétraitement de l'adsorbant (des résidus de solvant peuvent par exemple diminuer la surface accessible et donc la capacité d'adsorption)...Par conséquent, il est fondamental de comparer les différents échantillons dans des conditions similaires voire identiques. En règle générale, les temps de percée pour les composés éliminés par physisorption sont en corrélation avec les pressions de vapeur saturante et les points d'ébullition. Ainsi, à température ambiante, les produits chimiques, avec des points d'ébullition élevés, sont généralement éliminés par adsorption de manière plus efficace que les produits chimiques à bas point d'ébullition. Cela explique ainsi la difficulté de filtration du formaldéhyde, COV de type aldéhyde le plus volatil. Les systèmes d'adsorption, s'opérant via une chimisorption, ont une dépendance plus nuancée sur la concentration et la température. De plus, la structure de l'adsorbant peut également influencer les résultats des tests d'adsorption dynamique. Par exemple, les matériaux présentant une microporosité de 3 Å, n'absorbent généralement pas les molécules plus grosses que leurs tailles de pore dans une quantité significative. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, l'affinité avec la surface du matériau adsorbant joue un rôle important : une surface hydrophobe est généralement peu favorable à l'adsorption d'une molécule de gaz hydrophile, diminuant ainsi la capacité d'adsorption de ce gaz [9]. Le comportement en co-adsorption influencera également le résultat, c'est notamment le cas de l'eau, présente en conditions réelles d'utilisation [10]. Enfin, une densité apparente (rapport masse/volume) plus élevée augmentera également le temps de percée. C'est important pour les MOFs car ce sont généralement des matériaux de faible densité. Ainsi, augmenter la densité apparente, en pressant les poudres jusqu'à l'obtention de pastilles, peut être une méthode efficace pour augmenter le temps de percée, car il y aura plus de masse disponible dans un volume donné pour interagir avec la molécule toxique [7].

1.2 Transfert de masse et modèles

Pour être adsorbée, une molécule doit : (i) trouver son chemin jusqu'à l'adsorbant par diffusion et/ou convection de l'extérieur vers une couche limite, (ii) diffuser au travers de la couche de fluide formée autour de l'adsorbant, (iii) diffuser dans la porosité jusqu'au site actif, et enfin (iv) s'adsorber sur le site actif de l'adsorbant. La forme des courbes de percée renseigne sur les cinétiques d'adsorption et le transfert de masse [11]. La relation entre le transfert de masse et la forme de la courbe de percée est montrée figure 2.3. La courbe 1 (cas de figure idéal) présente un coefficient de transfert de masse élevé. Diminuer ce transfert de masse d'un facteur 10 résulte en l'obtention de la courbe 2 (figure 2.3) ; le fait de diminuer le transfert de masse de la courbe 1 d'un facteur 100 résulte en l'obtention de la courbe 4 (figure 2.3), cette dernière présentant une fuite du gaz toxique spontanée.

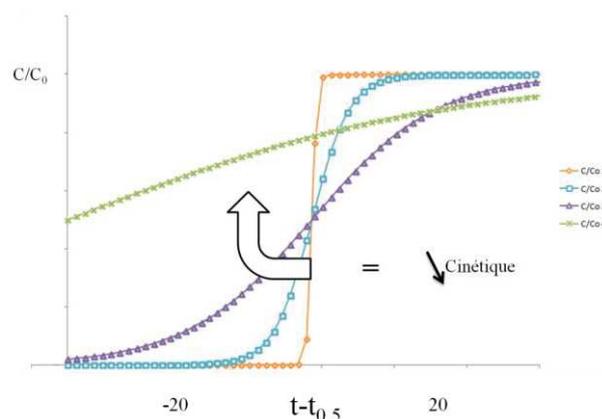


Figure 2.3 : Schématisation de la dépendance du transfert de masse avec la forme de la courbe de percée.

La description de l'effet du transfert de masse dans les systèmes d'adsorption est relativement complexe. Une façon d'aborder le problème consiste à considérer un certain nombre de modèles simples, de façon à comparer les cinétiques d'adsorption et transfert de masse entre les différents échantillons testés.

Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas est un modèle couramment utilisé dans l'étude théorique des performances des adsorbants. Il est empirique et peut être appliqué au système sans la connaissance des isothermes d'adsorption, qui sont relativement complexes à mettre en œuvre dans un cas de comparaison d'un grand nombre d'échantillons en présence de formaldéhyde. Développé en 1940, il s'inspire d'un modèle cinétique réversible d'adsorption et des isothermes de Langmuir. D'après le principe de la conservation de masse pouvant être décrit par l'équation de continuité :

$$v_l \frac{\partial C}{\partial X} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (2-1)$$

avec v_l le débit linéaire du fluide ($\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$), C la concentration du polluant dans le flux ($\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$), q la concentration du polluant dans l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), X la distance parcourue par le polluant dans l'adsorbant (cm), t le temps (min), ρ la densité apparente du polluant ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) et ε la porosité du lit (sans dimension).

Le modèle cinétique utilisé est donné par l'équation suivante :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_1(q_0 - q) \cdot C - k_2 \cdot q \quad (2-2)$$

Avec k_1 et k_2 les constantes cinétiques (min^{-1}) (respectivement pour l'adsorption et la désorption), q_0 la capacité initiale de l'échange de l'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et C_0 la concentration initiale du polluant dans le système ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

En négligeant la dispersion axiale, la résolution de l'équation de continuité d'après Thomas est la suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{Th} \cdot q_0 \cdot \frac{x}{v} - k_{Th} \cdot C_0 \cdot t)} \quad (2-3)$$

Avec k_{Th} la constante de Thomas ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$), q_0 la capacité d'adsorption à l'équilibre par gramme d'adsorbant ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), x la quantité d'adsorbant (g), C_0 la concentration initiale du polluant ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), C la concentration en sortie du réacteur à un temps donné ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), v le débit volumique ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), C/C_0 le rapport entre la concentration en sortie et la concentration à l'entrée [12], [13], [14], [15].

La limite du modèle de Thomas réside dans le fait de considérer que l'adsorption n'est pas limitée par la réaction chimique, mais sous contrôle du transfert de masse. Ce modèle est applicable dans un système présentant un débit constant, et en l'absence de dispersion axiale. La linéarisation du modèle est décrite par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = k_{Th} \cdot q_0 \cdot \frac{x}{v} - k_{Th} \cdot C_0 \cdot t \quad (2-4)$$

Modèle de Yoon et Nelson

Un autre modèle relativement courant et simple d'application est le modèle de Yoon et Nelson. Ce modèle ne requiert pas de données à propos des caractéristiques du système, comme le type d'adsorbant ou les propriétés physiques du lit. Historiquement développé pour l'adsorption de gaz sur charbon actifs, ce modèle suppose que le taux de diminution de l'adsorption probable pour chaque molécule de polluant est proportionnel à la percée de l'adsorbant [16]. Il est exprimé de la manière suivante :

$$\frac{C}{C_0 - C} = \exp(k_{YN} \cdot t - k_{YN} \cdot \tau) \quad (2-5)$$

avec k_{YN} (min^{-1}) le taux d'adsorption et τ (min) le temps de percée à une concentration C/C_0 de 50 %. La forme linéaire de l'équation de Yoon-Nelson est de la forme suivante :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = k_{YN} \cdot t - k_{YN} \cdot \tau \quad (2-6)$$

Modèle Adams-Bohart

Le modèle d'Adams-Bohart est basé sur l'hypothèse que le taux d'adsorption est proportionnel : (i) à la concentration de l'espèce adsorbante et (ii) à la capacité résiduelle de l'adsorbant. Ce modèle est utilisé seulement pour la description de la partie initiale de la courbe de percée. Les hypothèses de base de ce modèle sont que la diffusion intraparticulaire et la résistance au transfert de masse externe sont négligeables ; et que la cinétique d'adsorption est contrôlée par la réaction chimique surfacique entre l'adsorbant et l'adsorbant. Bien que ces postulats ne soient généralement pas valides dans les systèmes réels, il est courant de faire quelques simplifications à partir de ce modèle qui conduisent à l'équation ci-dessus [17] :

$$\frac{C}{C_0} = \exp(k_{AB} \cdot C_0 \cdot t - k_{AB} \cdot N_0 \cdot \frac{z}{U}) \quad (2-7)$$

avec k_{AB} ($\text{L}/\text{min} \cdot \text{mg}$) le taux d'adsorption du modèle Adams-Bohart, z (cm) la profondeur du lit, N_0 (mg/L) la capacité maximale d'adsorption par unité de volume de la colonne, U_0 (cm/min) la vitesse linéaire de la solution effluente. L'expression linéaire du modèle d'Adam-Bohart est exprimée d'après l'équation (2-8) :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k_{AB} \cdot C_0 \cdot t - k_{AB} \cdot N_0 \cdot \frac{z}{U} \quad (2-8)$$

2. Configuration expérimentale

2.1 Description du système

Le système d'analyse expérimentale utilisé est constitué de la façon suivante :

Un bâti d'arrivées de différents gaz permettant l'établissement du flux des réactifs. Un ensemble de débitmètres massiques calibrés contrôlent avec précision chaque flux de gaz formant le mélange réactionnel. Les débitmètres massiques sont pilotés par une interface utilisateur. Des bains thermostatés, dans lesquelles se trouvent des saturateurs, permettent d'envoyer de l'eau en phase vapeur au système (figure 2.4).

Une cellule-réacteur modèle « Sandwich » [18], constituée : (i) d'un port-échantillon, (ii) de plusieurs parties métalliques en acier inoxydable, (iii) d'une résistance thermique, (iv) d'un système de refroidissement, (v) de fenêtres en bromure de potassium (KBr) et (vi) d'un thermocouple. L'échantillon est placé dans la cellule via un port-échantillon permettant la diffusion des gaz et la mesure de la température. Les fenêtres de KBr assurent l'étanchéité de l'ensemble et permettent l'acquisition de spectres infrarouges du matériau grâce à leur transparence dans l'IR. Le flux réactionnel arrive sur la tranche de la pastille, perpendiculairement au faisceau infrarouge, passe sur chaque face et à l'intérieur de celle-ci, puis est envoyé vers l'ensemble des analyseurs. La résistance thermique permet une élévation en température de la cellule (600-800 °C maximum en fonction du modèle). Le suivi de la température est effectué par l'intermédiaire d'un thermocouple calibré. Enfin le système de refroidissement permet d'éviter les risques de surchauffe susceptible de causer des dommages irréversibles sur les parties extérieures de la cellule (figure 2.4).

Un spectromètre de masse modèle OmniStar GSD 320. Ce dernier permet la quantification en temps réel des différentes espèces par la mesure des différentes masses préalablement sélectionnées.

Un spectromètre infrarouge, piloté par le logiciel OMNIC FTIR Software, dont la fonction MACRO Basic permet l'acquisition alternée de spectres infrarouges du solide et de la phase gaz. Le spectromètre FTIR est un modèle Thermo-Nicolet-6700 Nexus, équipé avec une séparatrice de KBr et un détecteur MCT (Tellurure de mercure-cadmium), l'acquisition est réglée dans le domaine spectral de 400-5500 cm^{-1} avec une résolution de 0.25 cm^{-1} pour 64 scans.

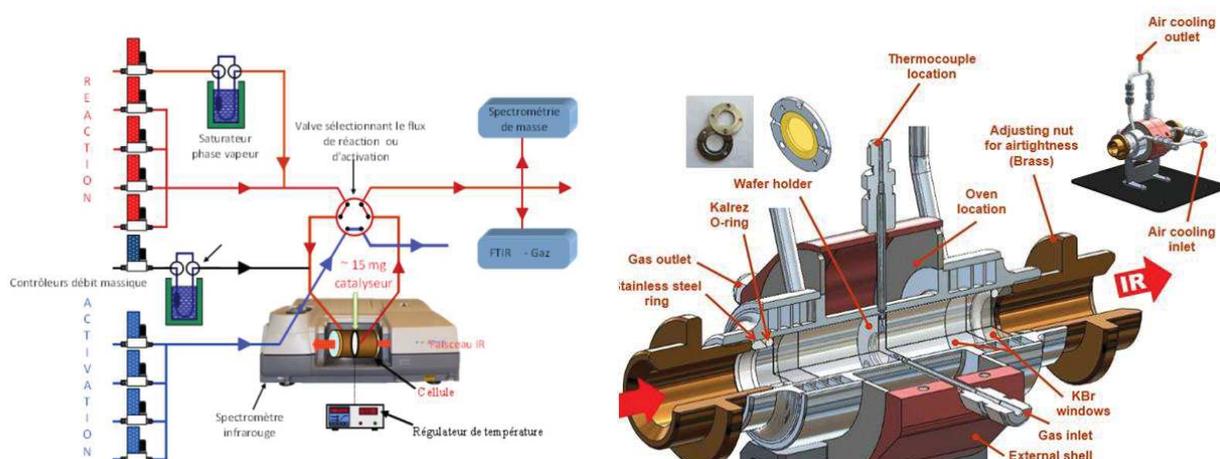


Figure 2.4 : Schématisation du système (gauche) et d'une cellule « Sandwich » (droite) du Laboratoire Catalyse et Spectrochimie [1].

2.2 Protocoles expérimentaux

Adsorption/désorption du formaldéhyde en condition d'une atmosphère humide

Des pastilles autosupportées de 20 mg environ et d'une surface de 2 cm^2 ont été préparées à partir de MOFs, initialement sous forme de poudre. Le matériau mis en forme est inséré dans la cellule *Sandwich*.

Lors de l'étude nous utilisons deux flux : (i) un flux d'activation (flux total : 20 mL/min, 20 % O_2 complété avec de l'argon (Ar)) utilisé pour l'activation et l'étude de la réémission de formaldéhyde, et (ii) un flux de réaction (flux total : 20 mL/min, 20 % O_2 , 90 % d'humidité relative et 415 ppm formaldéhyde complété avec de l'argon (Ar), sauf si spécifié différemment dans la suite) utilisé pour l'adsorption du formaldéhyde. La vélocité spatiale

dans les conditions de l'étude est de $60\,000\text{ h}^{-1}$. Le formaldéhyde est généré à partir d'un mélange liquide de formaldéhyde et d'eau (formol 16 % massique), mis dans un saturateur. Les quantités de formaldéhyde et d'eau envoyées sont calculées à partir des équations de Henry, Raoult et Antoine [19].

Le système permet d'envoyer l'un des deux flux vers la cellule pendant que le flux restant est directement envoyé vers les analyseurs, afin d'éviter les phénomènes de surpression, remplissage et vidange des volumes morts et d'avoir un socle de calibration interne. Le changement de flux est effectué au moyen d'une vanne six voies permettant une alternance rapide entre le flux d'activation et le flux de réaction, afin d'observer le phénomène d'adsorption sans les perturbations que peuvent provoquer la stabilisation des différents composés. Dans le cadre de l'étude, nous analysons de façon simultanée la somme des deux flux (activation et réaction) par spectroscopie FTIR en phase gaz et spectroscopie de masse. Le suivi temporel est de l'ordre de la demi-seconde pour la spectrométrie de masse et de la minute pour la spectrométrie infrarouge. L'échantillon est préalablement placé sous flux d'activation, afin de stabiliser le flux réactionnel. Après stabilisation, l'échantillon est placé sous flux réactionnel : c'est l'étape d'adsorption du matériau. Le MOF est laissé sous flux réactionnel jusqu'à saturation complète (lorsque la concentration effluente coïncide avec la concentration en entrée).

En spectroscopie de masse, la concentration effluente du formaldéhyde est suivie par la variation de la masse 29 (plus 28 et 30). Pendant l'adsorption, la quantité de formaldéhyde présente dans le flux diminue, ce qui correspond à la diminution de la masse 29 (28 et 30). Progressivement, lorsque le matériau commence à être saturé, la quantité du formaldéhyde présente dans le flux réactionnel augmente, de même que la masse 29 (28 et 30). Les variations de la quantité du formaldéhyde sont également suivies par spectroscopie FTIR en phase gaz dans le domaine de vibration en élongation des liaisons $\nu(\text{C-H})$ $2781\text{-}2777\text{ cm}^{-1}$. Lors de l'adsorption, les pics caractéristiques du formaldéhyde diminuent, puis ré-augmentent pour atteindre l'intensité initiale. Grâce à une calibration préalablement effectuée, il est possible de corrélérer la quantité de formaldéhyde présente en phase gaz avec l'aire des pics caractéristiques, étudiables à la période. La capacité maximale d'adsorption est déterminée par analyse de la spectrométrie de masse et vérifiée avec la spectrométrie infrarouge de phase gaz.

Suite à la saturation, l'étape de désorption est réalisée. Pour ce faire, l'échantillon est placé sous flux d'activation. Si le matériau réémet du formaldéhyde à température ambiante, nous observons une augmentation du niveau de base de la ligne 29 en spectroscopie de masse et une augmentation du pic caractéristique du formaldéhyde en spectroscopie infrarouge de phase gaz.

Toujours sous flux d'activation, la désorption est étudiée à différentes températures : $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les rampes de températures sont de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. L'échantillon est laissé à différentes températures pendant 30 minutes avant de passer à la température suivante.

La quantité de formaldéhyde adsorbée par l'échantillon est aussi monitorée régulièrement par analyse IR de la pastille dans la cellule-réacteur, pendant les phases d'adsorption et de désorption.

Adsorption dans le cas d'un mélange de polluants

L'adsorption dans le cas d'un mélange de polluants (acétaldéhyde, formaldéhyde, toluène) est réalisée dans les mêmes conditions techniques que décrites précédemment. Les conditions opératoires sont modifiées pour réaliser les expériences en présence d'un flux de $20\text{ mL}/\text{min}$ composé d'oxygène à 20 % de 452 ppm de formaldéhyde, 300 ppm d'acétaldéhyde, 300 ppm de toluène et 70 % d'humidité relative.

Adsorption d'acétaldéhyde dans les conditions d'une atmosphère anhydre et d'une atmosphère humide

L'adsorption d'acétaldéhyde est réalisée en présence d'un flux de $20\text{ mL}/\text{min}$ composé d'oxygène à 20 % de 700 ppm d'acétaldéhyde de 0 % HR, pour les expériences dans une atmosphère anhydre. En ce qui concerne les expériences dans une atmosphère humide, la valeur de l'humidité relative est modifiée à 50 % HR sans autre modification.

Adsorption de CO₂ dans les conditions d'une atmosphère humide

L'adsorption de CO₂ est directement réalisée sous un flux de 20 mL/min composé de 50 % HR et 3000 ppm de CO₂.

Les adsorptions/désorptions dynamiques dans les différentes conditions ont systématiquement été doublées, les résultats sont cohérents avec une erreur expérimentale en moyenne de 7 %.

2.3 Choix des matériaux

Lors des différentes études d'adsorption sous flux, nous nous sommes intéressés aux différents paramètres structuraux et chimiques des solides poreux qui permettraient une adsorption efficace du formaldéhyde, dans le but d'utiliser le matériau pour des applications industrielles et de rechercher par la suite d'autres adsorbants potentiels. Ainsi, un certain nombre d'échantillons ont été testés avec des propriétés différentes.

Les groupements amines, mentionnés en introduction sont bien connus dans la littérature pour être efficaces vis-à-vis de l'adsorption du formaldéhyde. Ainsi nous avons décidé d'inclure l'UiO-66(Zr)-NH₂ et les différentes versions fonctionnalisées de ce MOF, plus précisément les UiO-66(Zr), UiO-66(Zr)-(CF₃)₂, UiO-66(Zr)-COOH, pour évaluer l'impact des différents groupements fonctionnels. Pour confirmer l'impact des groupements amines, les MIL-125(Ti) et MIL-125(Ti)-NH₂ ont été également sélectionnés ainsi que le MIL-53(Al) et sa version aminée MIL-53(Al)-NH₂. Le CAU-10-NH₂ a été testé en raison de sa structure 1D : il présente une géométrie angulaire entre les groupements amines et sites -OH relativement proches de l'Al-3.5-PDA.

Les MOFs avec des groupements pyrazoles libres Al-3,5-PDA (également appelé MOF-303 [20]) et DUT-67(Zr)-PZDC ont été choisis à l'origine pour avoir un comparatif de matériaux hydrophiles possédant un autre type de groupements basiques accessibles. Le MOF-303 a été utilisé à ce jour essentiellement pour des applications liées à l'adsorption d'eau, telles que la production d'eau à partir d'air humide [20].

Le MIL-160(Al), MOF très hydrophile, a également été inclus en raison de sa synthèse à grande échelle déjà établie, et de sa relative efficacité pour l'adsorption de CO₂ [21].

Les MIL-100(Fe), MIL-127(Fe), MOFs possédant des centres acides de Lewis, se sont révélés des matériaux efficaces pour l'adsorption d'acétaldéhyde [1], nous avons décidé de les inclure également.

Les MIL-140B(Zr) et le ZIF-8(Zn) ont également été inclus en tant que MOFs hydrophobes.

Enfin, des MOFs commerciaux produits à grande échelle. Les Basolites[®], ont été également sélectionnés tels que le Fe-BTC, en comparaison avec son polymorphe le MIL-100(Fe). Le MOF Fe-BTC présente en effet : (i) une composition proche du MIL-100(Fe) mais avec (ii) une surface spécifique inférieure, (iii) des sites acides de Brønsted plus forts mais (iv) une acidité de Lewis plus faible. Ces matériaux ont été achetés chez Aldrich[®].

Des charbons actifs de la marque Blue Air[®], une formulation de charbon actif et d'acétoacétamide de la marque Bloow[®] ainsi qu'un charbon actif Dyson[®] ont été achetés sur la plateforme Amazon[®].

Les différentes données de porosité des matériaux étudiés obtenues suite à la physisorption de N₂ à 77 K sont résumées figure 2.5. Ces résultats sont cohérents avec les caractérisations de porosité déjà existantes dans la littérature et les données fournies par les fournisseurs de MOFs [1], [8], [9], [18], [21]–[30], [20]. Une description plus détaillée des structures et caractérisations est fournie en annexe (1-15).

	MIL-100(Fe)	MIL-101(Cr)	MIL-160(Al)	MIL-127(Fe)	MIL-125(Ti)-NH ₂	MIL-125(Ti)	MIL-53(Al)-NH ₂	MIL-140 B (Zr)	MOF-808(Zr)
Surface area (m ² /g) ^a	2300	3000	1190	1300	1450	1360	700	400	1000
Micropore volume (cm ³ /g) ^b	0.94	1.51	0.43	0.48	0.55	0.5	0.36	0.12	0.43
	UiO-66(Zr)	UiO-66(Zr)-COOH	UiO-66(Zr)-NH ₂	UiO-66(Zr)-(CF ₃) ₂	AC Dyson®	AC Blooow®	AC Blue Air®		
Surface area (m ² /g) ^a	700	760	920	800	10	-	600		
Micropore volume (cm ³ /g) ^b	0.17	0.3	0.36	0.33	0.008	-	0.24		
	Al-3,5-PDA	DUT-67(Zr)-PZDC	CAU-10-NH ₂	Basolite® Z1200 / ZIF-8	Basolite® A520 / MIL-53(Al)-FA	Basolite® F-300 / Fe-BTC	Basolite® A100 / MIL-53(Al)		
Surface area (m ² /g) ^a	1340	700	120	1800	1040	940	630		
Micropore volume (cm ³ /g) ^b	0.5	0.27	0.05	0.68	0.38	0.37	0.21		

Figure 2.5 : Tableau des caractéristiques de la porosité des matériaux étudiés.

^a Obtenues à partir de l'analyse BET de la physisorption de N₂ à 77 K (application de l'équation BET dans sa forme linéaire dans le domaine de P/P₀ compris entre 0.04 et 0.15), ^b obtenus à partir de l'analyse t-plot de la physisorption de N₂ à 77 K (application de l'équation de Harkins-Jura dans le domaine 0.4 - 0.8 nm). [31]

3. Résultats

3.1 Adsorption dynamique de formaldéhyde en condition humide

L'objectif de ces études est d'évaluer l'efficacité de filtration des différents échantillons en présence d'humidité relative. L'adsorption compétitive d'eau et du formaldéhyde est un problème courant [32], [3]. Cela nous a paru judicieux d'évaluer les performances de filtration des matériaux adsorbants dans les conditions d'humidité relative critique (90 % HR). Le temps d'une expérience (temps de saturation), pour des raisons de conditions d'étude, a dû être aménagé sur une durée raisonnable (de l'ordre de quelques heures). Autres facteurs déterminants ont été les limites de détection du formaldéhyde par nos systèmes (environ 10 ppm) (spectrométrie de masse et FTIR-gaz), impliquant l'utilisation d'une concentration en formaldéhyde confortable (de l'ordre de la centaine de ppm). À noter que l'utilisation d'une bouteille de formaldéhyde dilué dans du N₂ de Air Liquide® a été envisagée et testée (dans le but d'effectuer des expériences dynamiques d'adsorption de formaldéhyde sous atmosphère anhydre); malheureusement les concentrations en formaldéhyde de cette dernière se sont révélées très inférieures à celles attendues (de 90 % environ) nous amenant à des concentrations dans la limite de détection. Nous supposons que le formaldéhyde en phase gaz (après plusieurs mois) s'est polymérisé sur les parois de la bouteille. Une des premières études de stabilité de formaldéhyde, montrant une diminution notable de la pureté de celui-ci après 6 jours de sa génération en phase gaz, a été réalisée dans la référence suivante [5]. À noter également que l'utilisation d'une solution plus concentrée (supérieure à 16 % massique) de formol a été envisagée et testée (de façon à diminuer le pourcentage d'humidité relative), le formaldéhyde formant des oligomères à forte concentration en solution a tendance à boucher le saturateur (dans nos conditions, il est purgé toutes les semaines).

La figure 2.6, sur l'exemple du MIL-125(Ti), présente une courbe de percée expérimentale, présentant une forme typique en S avec une légère dissymétrie (« abaissement » du deuxième point d'inflexion), attribué à un écart du cas idéal, en effet la forme asymptotique et la forme réelle du front de percée ne sont jamais parfaitement superposées, la longueur du réacteur n'étant pas infinie [33]. La détermination de la quantité du formaldéhyde adsorbé q_{leak} et q_{max} (mmol/g) respectivement quantité d'adsorption sans fuite et quantité d'adsorption maximale du formaldéhyde est réalisée en utilisant les équations suivantes (l'intégration est réalisée en utilisant la méthode des trapèzes) [34] :

$$q_{leak} = \frac{C_0 \cdot Q}{10^6 \cdot m_s \cdot M_{HCHO}} \int_{t=0}^{t=t_{leak}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot dt \quad (2-9)$$

$$q_{max} = \frac{C_0 \cdot Q}{10^6 \cdot m_s \cdot M_{HCHO}} \int_{t=0}^{t=t_{end}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \cdot dt \quad (2-10)$$

Avec C_0 la concentration de la charge (338 mg/m³), Q le débit volumique (20 mL/min), m_s la masse de l'adsorbant (g), et M_{HCHO} la masse molaire du formaldéhyde (30.03 g/mol). t_{leak} correspond au temps de percée lorsque l'adsorbant commence à laisser fuiter du formaldéhyde (lorsque $C(t) = 0.90 \cdot C_0$) et t_{end} au temps de saturation (lorsque $C(t) = C_0$) (par la suite, on prendra la liberté de notation pour confondre $C(t)$ et C qui renvoient toutes les deux à la concentration du gaz effluent). La capacité d'adsorption sans fuite représente la quantité du formaldéhyde adsorbée pendant une efficacité de filtration comprise entre 100 % et 90 %. La capacité d'adsorption maximale correspond à la quantité du formaldéhyde adsorbée jusqu'à un retour à un équilibre de la concentration du formaldéhyde (matériau totalement saturé).

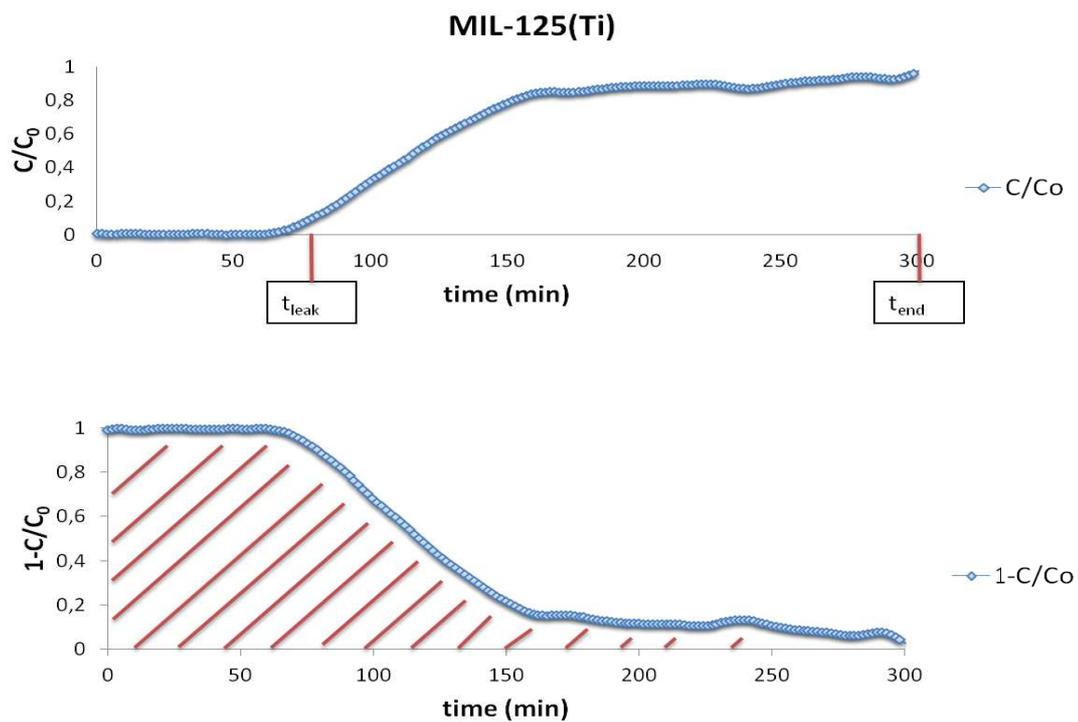


Figure 2.6 : Courbe de percée obtenue dans le cas de l'adsorption du formaldéhyde par le MIL-125(Ti), en présence de 415 ppm de formaldéhyde, 20 % O₂ et 90 % d'humidité relative sous un flux de 20 mL/min d'argon ramenées par gramme du matériau déshydraté.

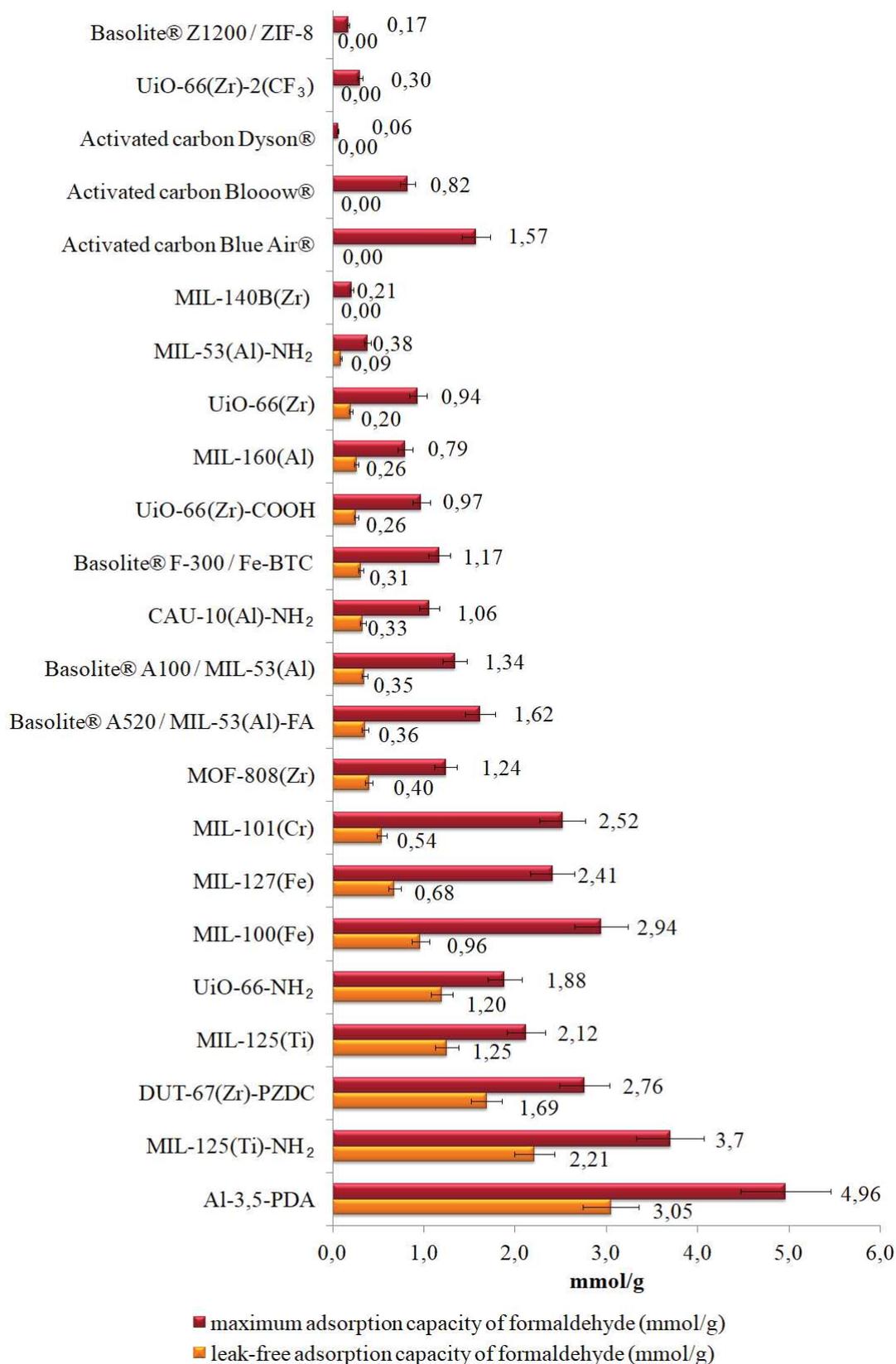


Figure 2.7 : Capacités d'adsorption sans fuite (orange) et maximale (rouge) obtenues lors de l'adsorption dynamique en présence de 415 ppm de formaldéhyde, 20 % O₂ et 90 % d'humidité relative sous un flux de 20 mL/min d'argon ramenées par gramme du matériau déshydraté.

La figure 2.7 présente les différents résultats obtenus lors de l'adsorption du formaldéhyde dans les conditions décrites précédemment. De façon générale, l'adsorption du formaldéhyde est favorisée par une surface spécifique et un volume poreux élevés d'un l'adsorbant microporeux. Néanmoins, les propriétés chimiques de la surface absorbante sont les paramètres les plus importants dont l'impact sera discuté par la suite, par classes de matériaux.

Les données expérimentales des courbes de percée ont été ajustées en utilisant l'expression linéaire du modèle de Thomas, de Yoon-Nelson et d'Adams-Bohart. Les constantes des différents modèles sont calculées à partir d'expressions linaires des modèles cinétiques, dans le domaine de C/C_0 compris entre 0.1 et 0.5, de façon à obtenir une meilleure représentation des cinétiques initiales. Les résultats paramétriques sont fournis en annexe 18.

3.1.1 Matériaux charbons actifs de référence et solides hydrophobes

Dans le cadre de notre étude, les charbons actifs de référence présentent une faible capacité d'adsorption du formaldéhyde (CA Dyson < CA Bloow < CA BlueAir), ainsi qu'une faible efficacité de filtration. De façon analogue, les matériaux hydrophobes testés, ZIF-8, MIL-140B, UiO-66(Zr)-(CF₃)₂ présentent également une adsorption limitée du formaldéhyde ainsi qu'une faible efficacité de filtration (capacité d'adsorption sans fuite nulle). Cela est cohérent avec le caractère hydrophile du formaldéhyde dû à la proximité des propriétés chimiques du formaldéhyde et de l'eau [32]. Les charbons actifs ainsi que les matériaux hydrophobes étudiés présentent ainsi des fuites de formaldéhyde spontanées (figure 2.8). Un tel comportement peut signifier : (i) une isotherme d'adsorption non favorable ou (ii) linéaire avec une pente à l'origine très faible, ou bien (iii) des limitations diffusionnelles [35]. Ces matériaux sont donc peu intéressants pour des applications de filtration du formaldéhyde, en comparaison des autres matériaux, impliquant leur utilisation à des quantités largement supérieures pour arriver à des efficacités semblables aux meilleurs MOFs testés.

Par application des modèles cinétiques aux courbes de percée, il est possible d'estimer (en utilisant le modèle de Bohart-Adams et de Thomas) le coefficient de transfert de masse et les cinétiques initiales. Les charbons actifs des marques Bloow® et BlueAir® présentent respectivement des constantes cinétiques k_{TH} de 33.7 et 22.4 mL·(mg·min)⁻¹ et des coefficient de transfert de masse k_{AB} 13.1 et 11.3 mL·(mg·min)⁻¹ très faibles, **probablement en raison de l'hétérogénéité structurale des charbons actifs et d'une faible affinité structurale de ceux-ci pour le formaldéhyde**. Ces résultats sont en accord avec la littérature des charbons actifs qui sont des matériaux efficaces pour l'adsorption des composées hydrophobes, typiquement des COV aromatiques (Cf Chapitre I). De plus, une étude d'adsorption du formaldéhyde dans le cas des zéolithes montre une diminution des capacités d'adsorption dans le cas des zéolithes hydrophobes [32]. Notons également la possibilité d'une interaction par liaison hydrogène entre le formaldéhyde et l'eau présente en phase vapeur, comme cela a été proposée sur la base d'une étude théorique de l'équilibre du formaldéhyde en présence d'eau, indiquant l'existence de liaisons faibles intermoléculaires de type van der Waals (liaison hydrogène) entre le formaldéhyde et l'eau en phase vapeur [36]. Cela peut dans une moindre mesure favoriser l'entrée de l'eau et du formaldéhyde dans la porosité, dans le cas des matériaux hydrophiles.

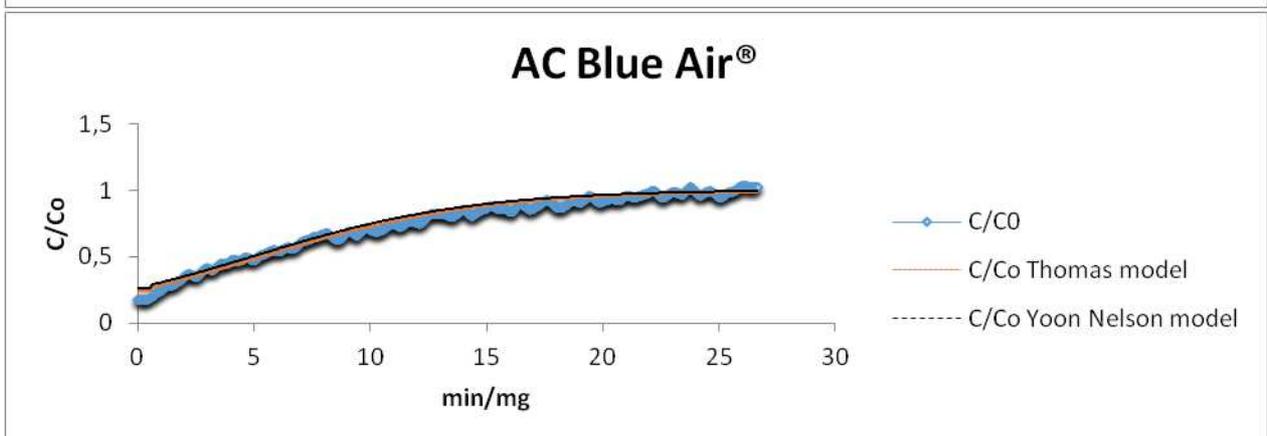
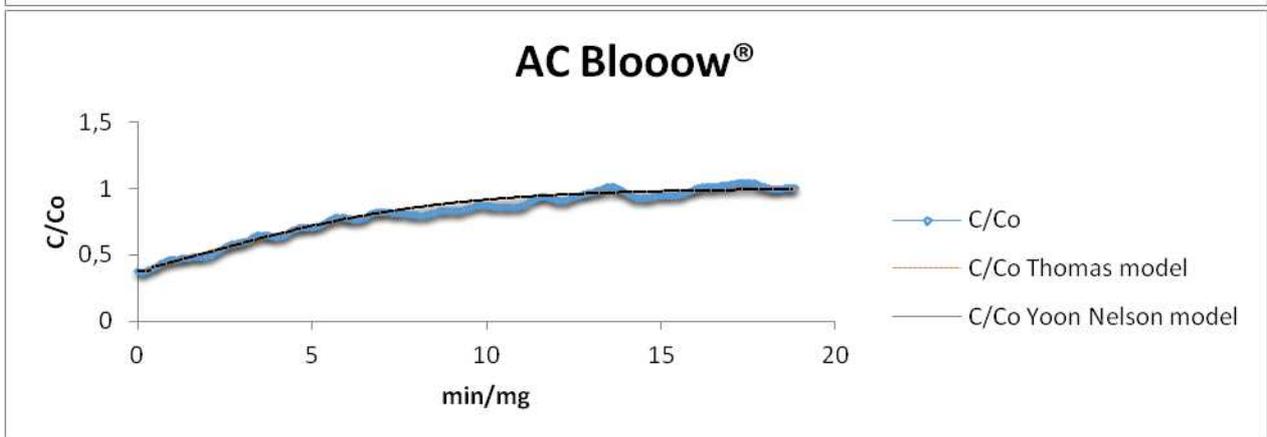
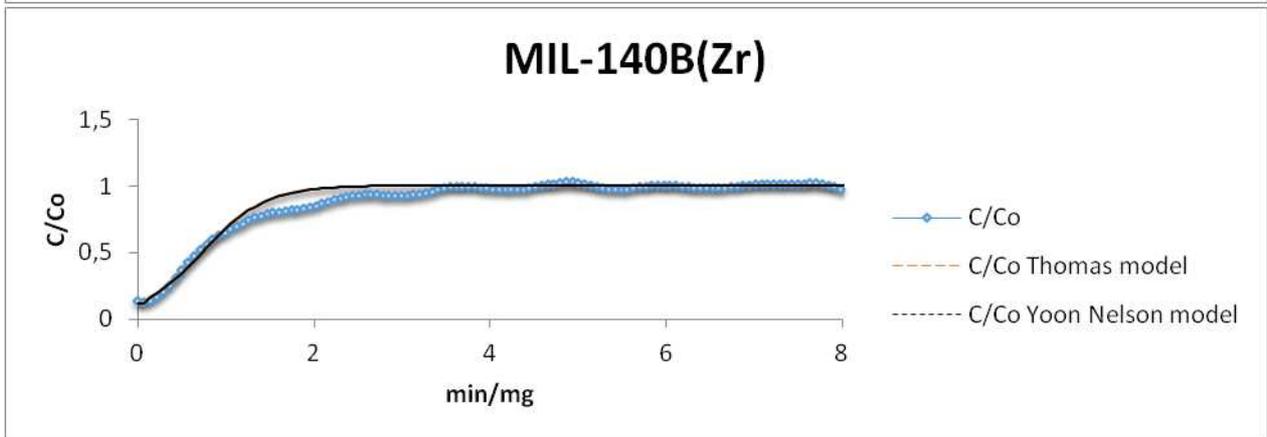
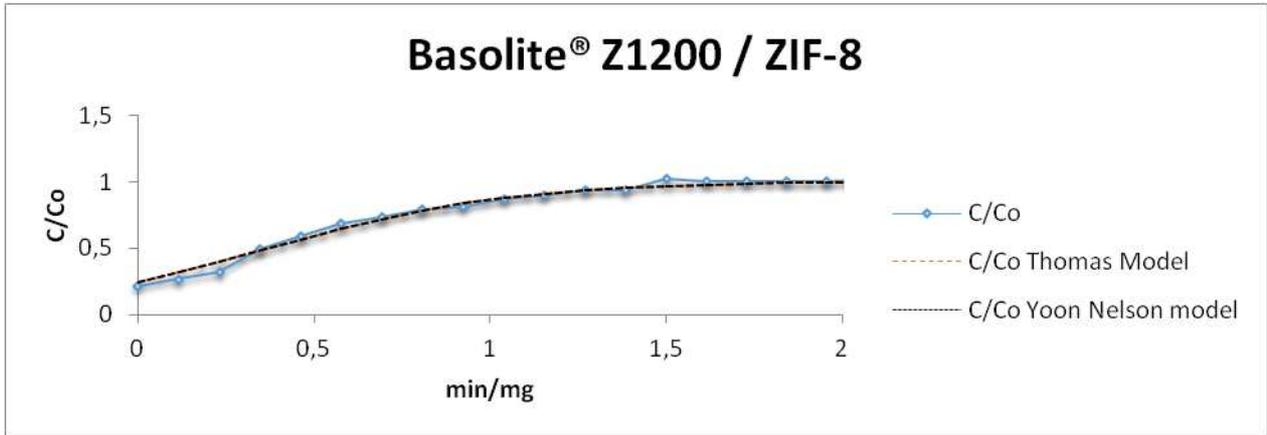


Figure 2.8 : Courbes de percée expérimentales dans le cas des matériaux hydrophobes : charbons actifs, ZIF-8 et MIL-140B(Zr), en présence de 415 ppm de formaldéhyde, 20 % O₂ et 90 % d'humidité relative sous un flux de 20 mL/min d'argon. Axe des abscisses : rapport temps par la quantité de matériau anhydre utilisée. Axe des ordonnées : rapport de la concentration du gaz effluent par la concentration de la charge.

3.1.2 Matériaux présentant une acidité de Lewis/Brønsted

Les solides MIL-100(Fe), MIL-127(Fe) et MIL-101(Cr) sont connus pour avoir une quantité importante de sites acides de Lewis ($\approx 1-3$ mmol/g), qui sont généralement obtenus après activation thermique de l'échantillon (100-200°C), pour enlever l'eau de coordination accrochée sur les centres métalliques. En présence d'une humidité relative, l'eau revient sur les sites acides de Lewis qui se retransforment alors en sites acides de Brønsted. Ces matériaux présentent des capacités d'adsorption relativement élevées : 2.94, 2.41 et 2.52 mmol/g respectivement pour le MIL-100(Fe), MIL-127(Fe) et MIL-101(Cr), mais une efficacité de filtration relativement faible, avec de faibles capacités d'adsorption sans fuite : 0.96, 0.68, et 0.54 mmol/g, respectivement. En ordre de grandeur, les résultats concernant le MIL-101(Cr) sont proches de l'étude [37]. Notons également que le MIL-100(Fe) et MIL-127(Fe) sont des matériaux relativement efficaces pour l'adsorption d'acétaldéhyde d'après la référence [1], en raison de leurs acidité de Lewis. Cependant leur efficacité, en termes de capacité d'adsorption sans fuite et adsorption totale, est grandement réduite lors de l'adsorption d'acétaldéhyde en présence d'humidité relative. Ces résultats semblent indiquer une adsorption de formaldéhyde s'effectuant principalement par des interactions faibles (probablement de type van der Waals) surtout au regard des profils de désorption à température programmée (voir la suite).

Concernant les cinétiques, il est possible d'observer, à partir des courbes expérimentales, une dissymétrie des fronts de percée, très marquée dans le cas du MIL-127(Fe) en comparaison avec les MIL-100(Fe) et MIL-101(Cr), en accord avec une forte résistance au transfert de masse [38] dans le cas du MIL-127(Fe). Ce constat est cohérent avec les propriétés structurales des matériaux utilisés, en effet, le MIL-127(Fe) est un solide microporeux avec des tunnels de dimension accessible entre 5 et 7 Å, alors que les structures de type MIL-101(Cr) et MIL-100(Fe), présentent des ouvertures plus larges et des cages mésoporeuses. Concernant les constantes cinétiques et coefficients de transfert de masse initiaux, ces derniers sont supérieurs dans le cas du MIL-127(Fe) : k_{TH} 154 mL·(mg·min)⁻¹ et k_{AB} 135 mL·(mg·min)⁻¹, en comparaison du MIL-100(Fe) : k_{TH} 95 mL·(mg·min)⁻¹ et k_{AB} 66.0 mL·(mg·min)⁻¹, MIL-101(Cr) : k_{TH} 73.2 mL·(mg·min)⁻¹ et k_{AB} 62.0 mL·(mg·min)⁻¹.

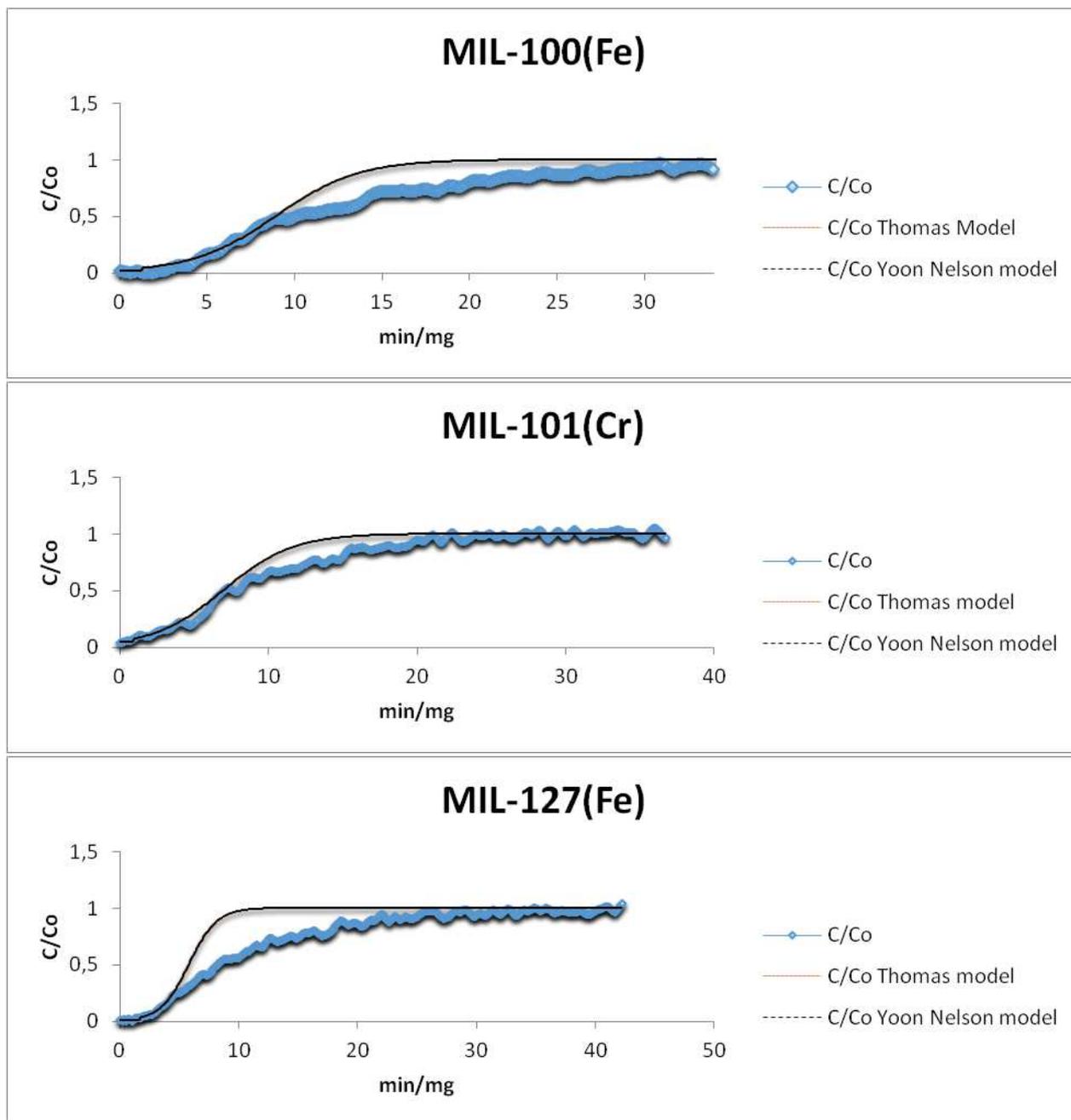
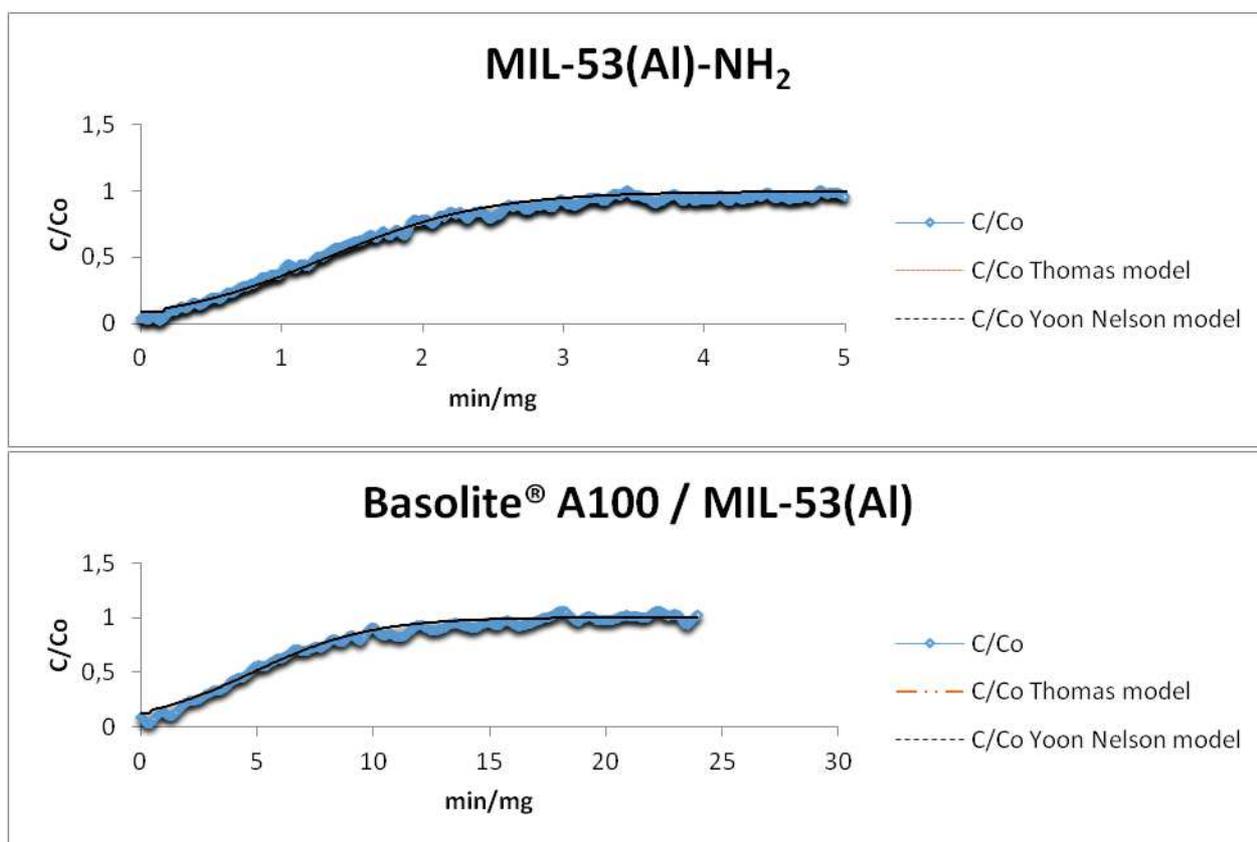


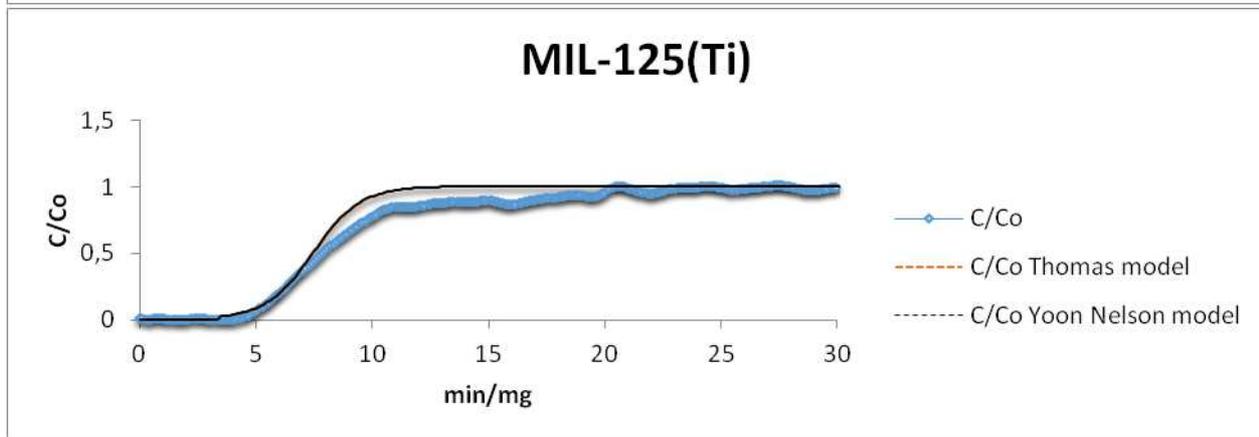
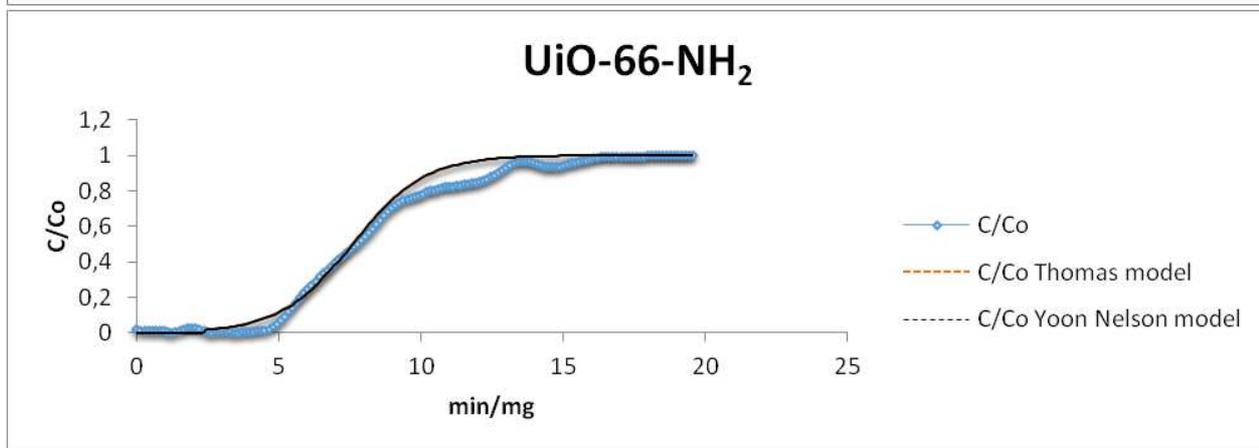
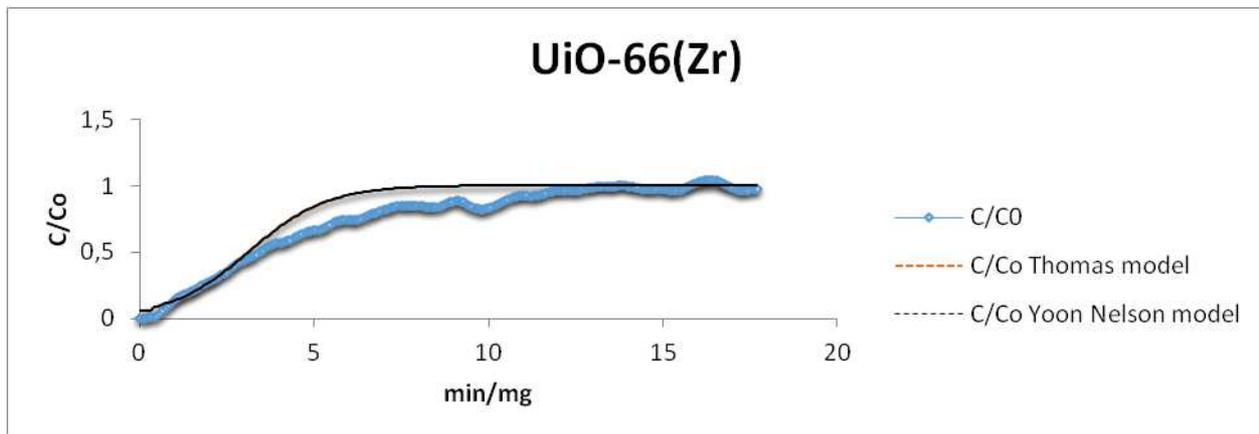
Figure 2.9 : Courbe de percée expérimentale dans le cas des matériaux hydrophobes : MIL-100(Fe), MIL-101(Cr), MIL-127(Fe), en présence de 415 ppm de formaldéhyde, 20 % O_2 et 90 % d'humidité relative sous un flux de 20 mL/min d'argon. Axe des abscisses : rapport temps par la quantité de matériau anhydre utilisée. Axe des ordonnées : rapport de la concentration du gaz effluent par la concentration de la charge.

3.1.3 Matériaux fonctionnalisés aux amines

Notre étude révèle que les performances des matériaux, en terme de capacité d'adsorption sans fuite et d'adsorption totale de formaldéhyde, fonctionnalisés avec des groupements amines, MIL-125(Ti)-NH₂ et UiO-66(Zr)-NH₂, sont supérieures d'au moins 50 % en comparaison de leur homologues non fonctionnalisés MIL-125(Ti) et UiO-66. Cela est cohérent avec le fait que l'adsorption du formaldéhyde est favorisée de façon spécifique par la présence de groupements amines [37], [39]. Les cinétiques d'adsorption initiales dans le cas de l'UiO-66(Zr)-NH₂, et de l'UiO-66(Zr) non fonctionnalisé, sont très proches en ordre de grandeur et cohérentes avec leur caractère isostructural. De la même manière, les constantes cinétiques initiales d'adsorption sont très proches dans le cas du MIL-125(Ti)-NH₂, et du MIL-125(Ti) (2 % d'écart).

Dans le cas du MIL-53(Al)-NH₂, sa capacité d'adsorption en formaldéhyde est cependant inférieure à celle du MIL-53(Al) d'environ 70 % en considérant l'adsorption totale. En effet la présence du groupement -NH₂ a pour conséquence de maintenir le solide (flexible) en forme fermée et ainsi réduire l'accessibilité de la porosité conduisant à une capacité d'adsorption de formaldéhyde inférieure à celle du MOF non fonctionnalisé [28]. Dans le cas du CAU-10(Al)-NH₂, le groupement -NH₂ réduit le diamètre accessible des pores à 3.4 Å, ce qui explique sans doute la faible adsorption du formaldéhyde par ce matériau. Dans les deux cas (MIL-53(Al)-NH₂, et CAU-10(Al)-NH₂), il est en effet fort probable que le groupement amine ne soit pas accessible pour interagir avec le formaldéhyde à cause d'effets stériques.





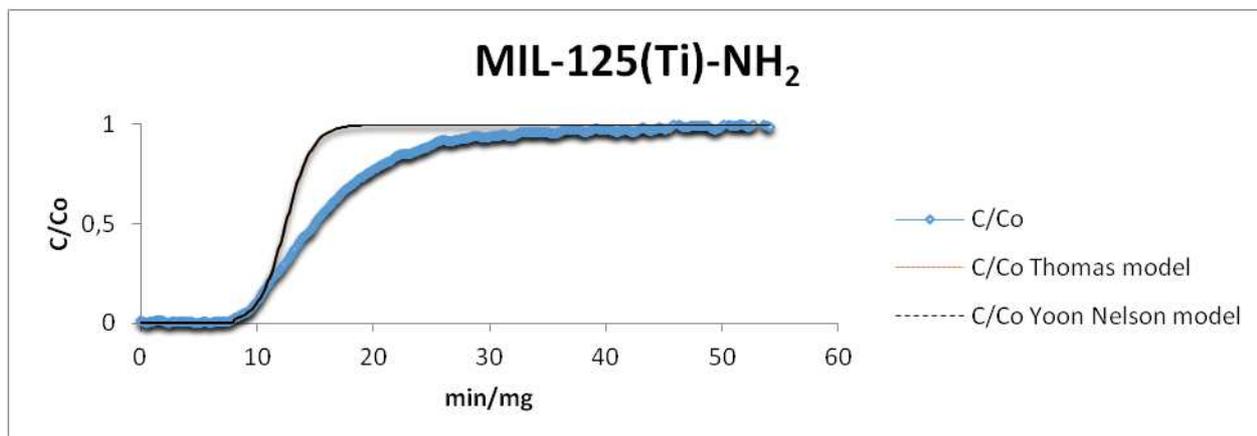


Figure 2.10 : Courbes de percée expérimentales dans le cas des matériaux hydrophobes : MIL-53(Al), MIL-53(Al)-NH₂, UiO-66(Zr), UiO-66(Zr)-NH₂, MIL-125(Ti), MIL-125(Ti)-NH₂, en présence de 415 ppm de formaldéhyde, 20 % O₂ et 90 % d'humidité relative sous un flux de 20 mL/min d'argon. Axe des abscisses : rapport temps par la quantité de matériau anhydre utilisée. Axe des ordonnées : rapport de la concentration du gaz effluent par la concentration de la charge.

3.1.4 MOFs avec groupements « pyrazolates » accessibles

Les meilleures capacités d'adsorption totale et sans fuite 4.96 et 3.05 mmol respectivement, sont obtenues dans le cas du MOF Al-3.5-PDA, lequel présente des groupements pyrazoles libres (non connectés aux ions métalliques de la charpente du MOF). Le MOF DUT-67(Zr)-PZDC formé à partir du même ligand que l'Al-3.5-PDA (pyrazole-3,5-dicarboxylic acid) présente également de très bonnes performances : des capacités d'adsorption totale et sans fuite respectives de 2.76 et 1.69 mmol/g. Le nombre théorique de pyrazoles par gramme de MOF est 3.6 mmol/g dans le cas de l'Al-3.5-PDA contre 2.84 mmol/g dans le cas du DUT-67(Zr)-PZDC. En supposant une interaction forte d'un pyrazole par molécule de formaldéhyde, la hiérarchie des performances de ces deux matériaux est cohérente, dans la mesure où le nombre massique de pyrazoles dans le cas de l'Al-3.5-PDA est supérieure à celui observé pour le DUT-67(Zr)-PZDC. Le remplissage des sites forts se faisant en premier, une corrélation est attendue entre la capacité d'adsorption sans fuite et le nombre de sites -N-NH théoriques. Ce qui est le cas avec l'Al-3.5-PDA. Le fait d'obtenir une capacité d'adsorption sans fuite inférieure au nombre théorique de pyrazoles, dans le cas du DUT-67(Zr)-PZDC, pourrait s'expliquer par une porosité accessible expérimentalement autour de 700 m²/g contre 1840 m²/g en théorie. Cela est attribué à une stabilité moyenne et à la sensibilité de la porosité aux conditions d'activation du matériau [24]. Les sites spécifiques -N-NH présentent dans les deux cas une forte affinité pour le formaldéhyde, avec une interaction forte autour de 1 pyrazole pour 1 formaldéhyde dans les deux cas. Après saturation des sites spécifiques, une physisorption du formaldéhyde dans les porosités peut expliquer des capacités d'adsorption maximales en formaldéhyde supérieures aux nombres de sites -N-NH spécifiques.

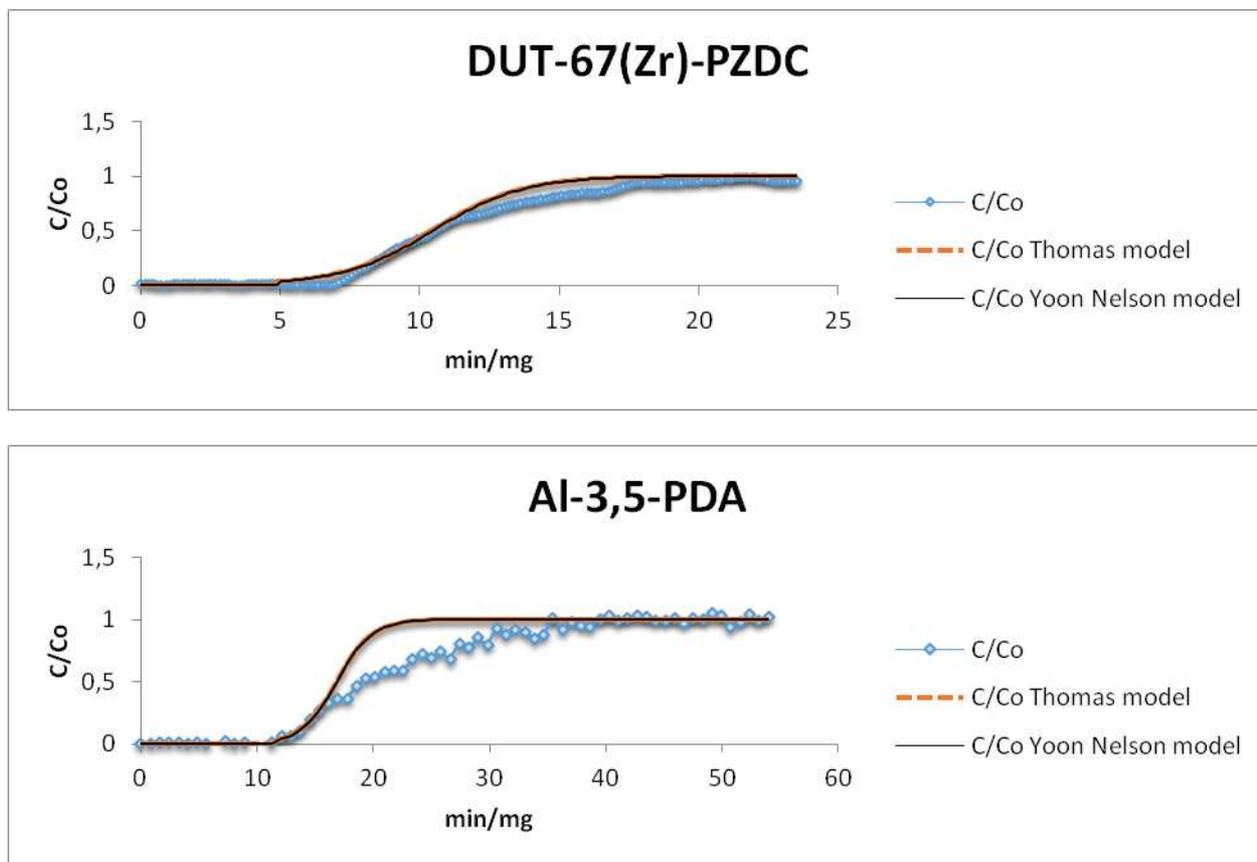
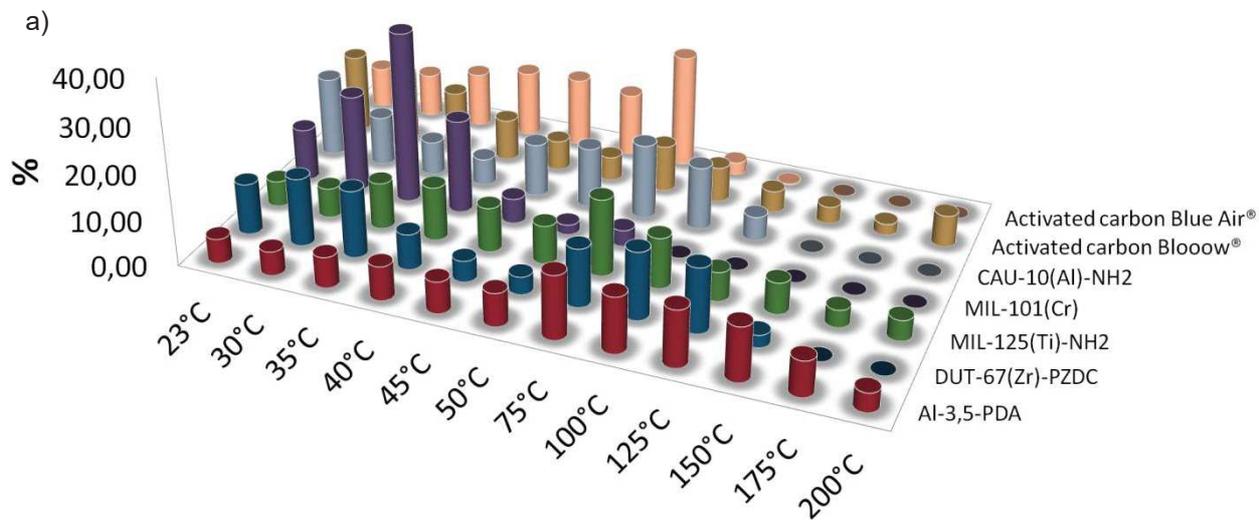


Figure 2.11 : Courbes de percée dans le cas de l'Al-3.5-PDA et DUT-67(Zr)-PZDC. En présence de 415 ppm de formaldéhyde, 20 % O_2 et 90 % d'humidité relative sous un flux de 20 mL/min d'argon. Axe des abscisses : rapport temps par la quantité de matériau anhydre utilisée. Axe des ordonnées : rapport de la concentration du gaz effluent par la concentration de la charge.

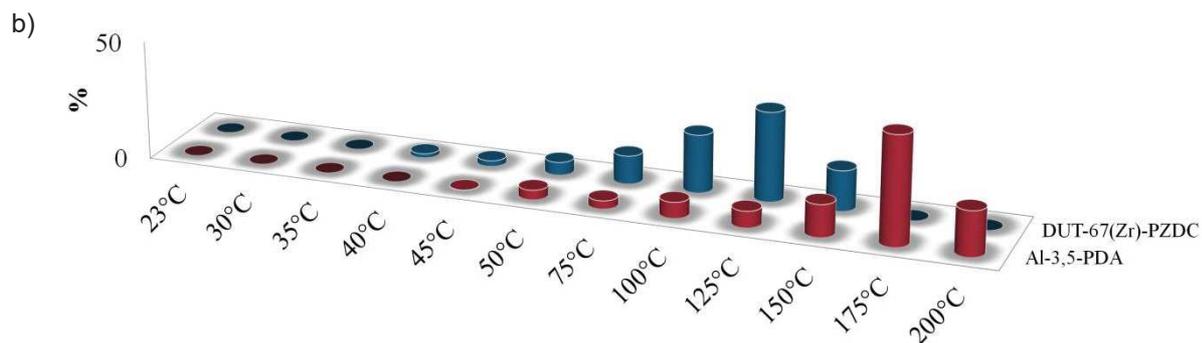
La dispersion des fronts de percée indique des limitations diffusionnelles dans un certain nombre de cas. Les courbes expérimentales, dans le cas de l'Al-3.5-PDA et DUT-67(Zr)-PZDC, ainsi que l'application du modèle de Thomas et Yoon-Nelson, sont présentées figure 2.11.

Les courbes de percée pour les deux matériaux étudiés présentent une forme non symétrique, ce qui semble indiquer une résistance à la diffusion (d'après la référence [38]) un peu plus importante dans le cas de l'Al-3.5-PDA. Probablement en raison de sa structure 1D tunnel avec une porosité de 6 Å contre une structure 3D cages avec des diamètres de pores de 16.6 et 8 Å dans le cas du DUT-67(Zr)-PZDC. L'application du modèle de Thomas dans le domaine initial permet une estimation des capacités d'adsorption maximales des deux matériaux avec une sous-estimation d'environ 12 % dans le cas de l'Al-3.5-PDA et d'environ 3 % dans le cas du DUT-67(Zr)-PZDC.

3.2 Réémission et régénération thermique.



T (°C)	23	30	35	40	45	50	75	100	125	150	175	200
Al-3.5-PDA	5.28	5.16	6.64	7.36	6.86	7.19	13.8	12.1	12.3	11.7	7.64	4.08
DUT-67(Zr)-PZDC	11.0	14.7	14.5	7.66	4.52	3.80	12.6	14.6	14.1	2.66	0.00	0.00
MIL-125(Ti)-NH ₂	5.50	6.35	10.0	11.6	9.61	8.29	16.6	10.9	6.27	6.74	3.72	4.42
MIL-101(Cr)	11.2	20.9	36.9	20.1	5.31	2.07	3.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CAU-10(Al)-NH ₂	17.1	10.6	7.27	5.79	11.5	12.9	16.1	13.6	5.19	0.00	0.00	0.00
AC Bloow®	16.8	14.9	12.9	8.88	6.40	5.08	9.94	7.56	4.67	3.67	2.38	6.81
AC Blue Air®	8.79	9.43	11.8	14.2	14.8	13.6	24.3	2.74	0.27	0.02	0.00	0.00



T (°C)	23	30	35	40	45	50	75	100	125	150	175	200
Al-3.5-PDA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	4.05	3.44	6.74	6.96	13.7	45.9	19.0
DUT-67(Zr)-PZDC	0.00	0.00	0.00	1.70	2.38	5.44	11.9	24.5	37.7	17.0	0.00	0.00

Figure 2.12 : a) Régénération thermique des matériaux étudiés à différentes températures successives sous un flux de 20 mL/min d'argon composé de 20 % O₂. Axe des ordonnées : pourcentage de formaldéhyde réémis, axe des abscisses : température correspondante (Notons qu'un pourcentage de 100 % correspond à la quantité de formaldéhyde maximale adsorbée par l'échantillon). b) Régénération thermique des échantillons Al-3.5-PDA et DUT-67(Zr)-PZDC à différentes températures successives après un fonctionnement dans le domaine sans fuite.

La figure 2.12 a) présente le profil de régénération thermodynamique de différents matériaux étudiés. Les pourcentages de formaldéhyde réémis à différentes températures (P_{Ti}) sont obtenus en utilisant l'équation 2-11.

$$P_{Ti} = \frac{C_0 \cdot Q}{10^6 \cdot m_s \cdot M_{HCHO} \cdot q_{max}} \int_{t=t(Ti)-t_{RMP}}^{t=t(Ti)+30} \left(\frac{C}{C_0} - 1 \right) \cdot dt \quad (2-11)$$

Avec $t(Ti)$ (min) le temps initial de la température T_i , t_{RMP} (min) le temps total de la rampe en température nécessaire pour atteindre la température T_i (nulle pour la première température), 30 le temps d'un palier en min.

Les charbons actifs de référence des marques BlueAir® et Bloow® présentent des profils de désorption assez disparates ; cela est cohérent avec l'hétérogénéité structurale des charbons actifs. Ceux-ci réémettent 65 % et 73 % de formaldéhyde, entre la température ambiante et 50 °C, pour Bloow® et pour BlueAir® respectivement. Le charbon actif Bloow® est dopé à l'acétoacétamide, alors que le charbon actif BlueAir® est dopé au Fer/Calcium pour réagir de façon spécifique avec le formaldéhyde (aldéhydes légers). Notons que le charbon actif Dyson® présente une réémission de l'intégralité du formaldéhyde adsorbé entre 25 et 35 °C.

Le MIL-101(Cr) présente une forte réémission de formaldéhyde aux températures proches de l'ambiante, environ 70 % entre la température ambiante et 35 °C, correspondant à 1.8 mmol/g de formaldéhyde. La température finale de régénération est de 75 °C. Cela indique des interactions relativement faibles entre le MOF et le formaldéhyde, probablement des interactions de type van der Waals et/ou faible liaison hydrogène entre les sites acides de Brønsted et le formaldéhyde. Une interaction directe entre les CUS et le formaldéhyde est donc ici très peu probable dans la mesure où l'expérience est réalisée en présence de 90 % d'humidité relative.

Le MIL-125(Ti)-NH₂ présente une faible réémission de formaldéhyde aux températures proches de l'ambiante : environ 22 % entre la température ambiante et 35 °C. Ce matériau présente une température finale de régénération de 200 °C ainsi que deux pics de réémission : (i) le premier entre 35 et 40 °C et (ii) le deuxième à 75 °C. Cela est cohérent avec deux types d'adsorption. Il pourrait s'agir d'interactions de type van der Waals correspondants au premier pic de désorption (entre 35 et 40 °C) et d'interactions plus fortes entre le

groupement amines et le formaldéhyde, s'effectuant soit par liaison hydrogène, soit par liaison covalente (ou une combinaison des deux) correspondants au deuxième pic de désorption à 75 °C, comme proposé dans la référence suivante [37]. En effet, dans le cas de l'étude de l'adsorption du formaldéhyde par le MIL-101(Cr)-ED (ED pour l'éthylènediamine), les auteurs postulent une interaction par liaison covalente entre le formaldéhyde et les groupements amines aboutissant à la formation d'une imine via la formation d'un hemi-aminal, et dont la régénération thermique s'effectue de façon réversible à 80 °C.

Dans le cas du CAU-10(Al)-NH₂, environ 35 % de formaldéhyde est réémis entre la température ambiante et 35 °C. La température finale de désorption est de 125 °C. De façon analogue au MIL-125(Ti)-NH₂, le CAU-10(Al)-NH₂ présente deux pics de réémission : le premier à température ambiante (probablement des interactions de type van der Waals), suivi d'un deuxième pic de désorption à 75 °C (interactions par liaison hydrogène et/ou liaison covalente entre le formaldéhyde et les groupements amines).

Dans le cas de l'Al-3.5-PDA, une faible réémission est observée après saturation dans le domaine de température proche de l'ambiante (entre 23 °C et 35 °C) en comparaison de tous les matériaux testés. Notons également que la quantité de formaldéhyde réémise dans le domaine de température 23 °C-50 °C représente 38.5 % de la quantité totale adsorbée (1.9 mmol/g de formaldéhyde). Ce qui est cohérent avec un remplissage d'abord sur les sites forts (-N-NH) au cours de l'adsorption (3.05 mmol/g) suivie d'une adsorption plus faible, probablement de type van der Waals, (adsorption totale d'environ 5 mmol/g) dans le reste de la porosité. Lors de la désorption à température programmée, les sites offrant les interactions les moins fortes seront ainsi régénérés en premier, ainsi le formaldéhyde physisorbé est réémis en priorité à des plages de température plus faibles (jusqu'à 50 °C), tandis que les sites avec des interactions plus fortes seront libérés à des températures plus élevées (≥ 75 °C). En comparaison, le profil de désorption du DUT-67(Zr)-PZDC indique une stabilité du formaldéhyde moins élevée, 66 % de formaldéhyde réémis entre la température ambiante et 50 °C (1.82 mmol/g), et une température de régénération finale de 150 °C.

Pour préciser ces observations, la réémission de formaldéhyde par les échantillons Al-3.5-PDA et DUT-67(Zr)-PZDC a été évaluée lors d'un fonctionnement dans le domaine sans fuite (figure 2.12 b)). Précisément, lorsque ces échantillons ont adsorbé une quantité de formaldéhyde de 3.0 mmol/g (Al-3.5-PDA) et 1.69 mmol/g (DUT-67(Zr)-PZDC). **Lors d'une adsorption dans le domaine sans fuite, les échantillons avec des groupements -N-NH accessibles ne présentent pas de réémission dans le domaine de température proche de la température ambiante** (absence de réémission entre 23 °C-45 °C pour l'Al-3.5-PDA et entre 23 °C-35 °C pour le DUT-67(Zr)-PZDC) (figure 2.12 b)).

A ce stade, l'hypothèse privilégiée serait une interaction par liaisons hydrogène (forte) entre les groupements pyrazoles et le formaldéhyde montré dans la figure 2.13.

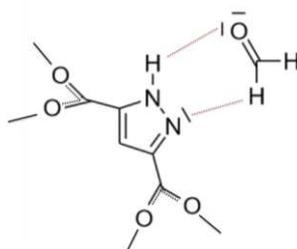


Figure 2.13 : Interaction hypothétique par liaisons hydrogène entre le ligand pyrazole et le formaldéhyde.

3.3 Conclusion partielle

Nous avons évalué les performances d'une série de matériaux poreux en termes : (i) de capacités de filtration de formaldéhyde, (ii) capacité d'adsorption maximale et en termes de (iii) réémission/régénération thermique. Au vue des résultats obtenus, les charbons actifs de référence présentent des efficacités réduites en comparaison d'un vaste nombre de MOFs. De plus, ils permettent d'envisager l'utilisation de filtres de type MOFs, avec de masses de filtres largement réduites dans des purificateurs d'air/et ou masques de protection pour arriver facilement aux mêmes performances que les matériaux de référence. Ou à l'inverse d'augmenter grandement la durée de vie des filtres, perspectives d'amélioration intéressantes dans les procédés de filtration des COV légers comme le formaldéhyde. Conformément à la littérature, les groupements amines permettent effectivement d'augmenter les performances de filtration des matériaux poreux pour l'adsorption et la filtration du formaldéhyde, à condition d'être accessibles. Les groupements pyrazoles accessibles sont également très efficaces. Le matériau le plus efficace en termes de filtration/adsorption/réémission du formaldéhyde est l'Al-3.5-PDA, dont l'efficacité de filtration surpasse largement celle des autres matériaux testés, malgré la présence de 90 % d'humidité relative. Les interactions molécule/hôte nécessitent cependant une étape de compréhension. Les paramètres des modèles de Thomas et de Yoon-Nelson sont à considérer avec précaution. Bien que ces modèles permettent une vérification des quantités d'adsorption à l'équilibre ainsi qu'une comparaison simple des cinétiques d'adsorption initiales, ces modèles fournissent une description relativement limitée du procédé d'adsorption (R^2 relativement faible), surtout dans les cas des échantillons MIL-127(Fe), MIL-100(Fe), MIL-125(Ti)-NH₂, Al-3.5-PDA, cas pour lesquels une résistance au transfert de masse est marquée. Typiquement un tel comportement des courbes de percée semble indiquer des limitations diffusionnelles à l'intérieur du MOFs [40], [41].

Globalement les matériaux les plus efficaces en termes de capacités d'adsorption de formaldéhyde sont les matériaux qui adsorbent des quantités relativement importantes d'eau. C'est notamment montré figure 2.14 : où nous reportons la capacité maximale de formaldéhyde adsorbé en fonction de la capacité maximale d'eau adsorbée (dans les conditions décrites). Une tendance linéaire semble se dégager (les points admettent une droite avec un coefficient de corrélation d'environ 0.44). Statistiquement, 44 % des résultats expérimentaux sont liés entre la capacité maximale adsorbée de formaldéhyde et la capacité maximale d'eau. La présence d'eau dans l'échantillon favorise donc l'adsorption du formaldéhyde, résultat mentionné dans la littérature pour d'autres composées [42]. Une attention particulière sera portée dans les chapitres III et IV au cas de l'interaction formaldéhyde/Al-3.5-PDA, et plus généralement pour les MOFs comportant des groupements pyrazoles libres (groupements -N-NH accessibles). Mais pour le moment, intéressons-nous à l'adsorption d'autres composés.

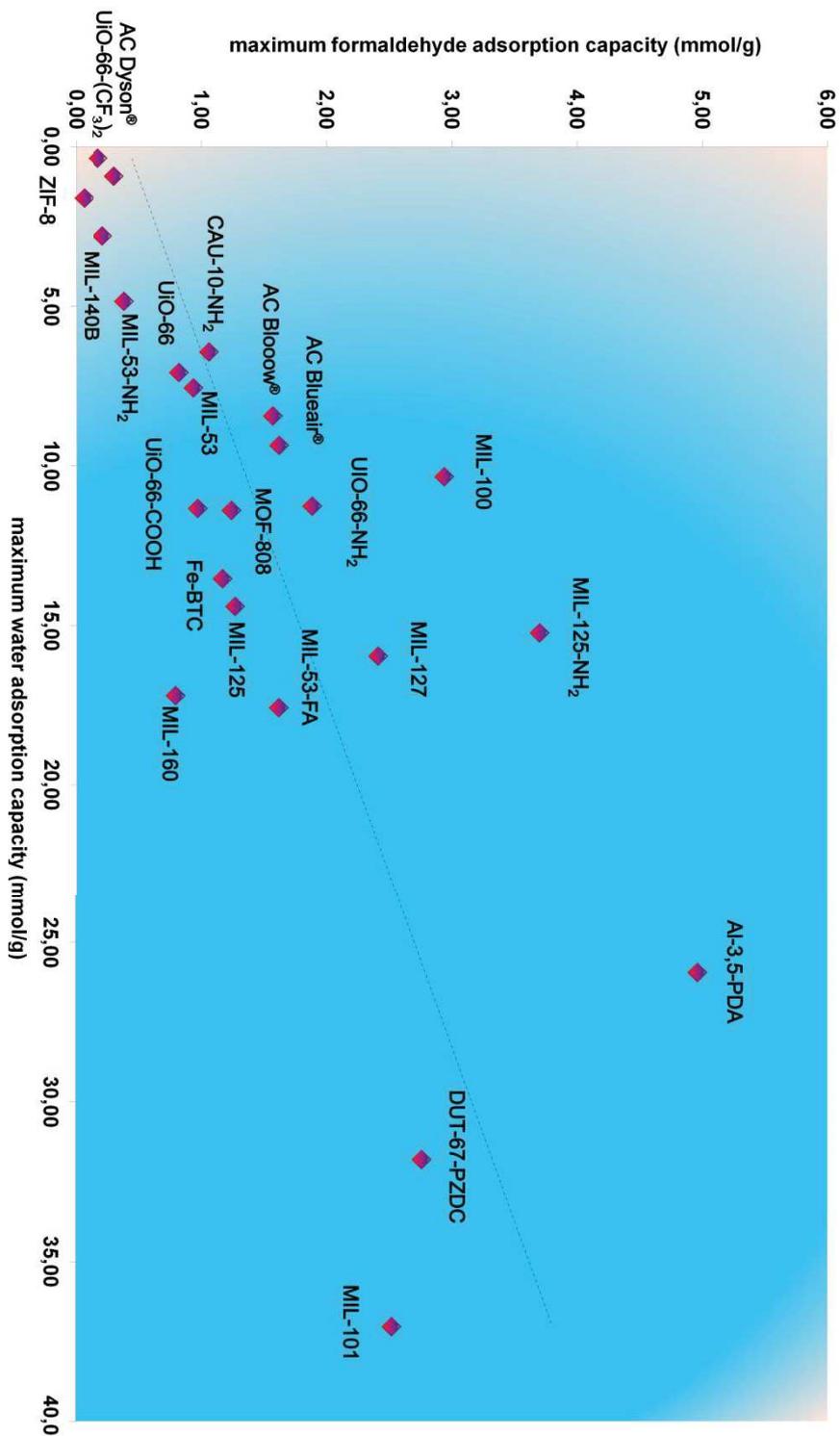


Figure 2.14 : Co-adsorption du formaldéhyde et d'eau à 23°C, en ordonnée la capacité d'adsorption maximale de formaldéhyde (mmol/g), en abscisse la capacité d'adsorption maximale d'eau (mmol/g). Sous un flux de 20 mL/min composé de 20 % O₂, 90 % HR et 415 ppm de formaldéhyde à 23°C.

5. Adsorption avec un mélange de polluants

Des études complémentaires d'adsorption ont été réalisées en soumettant les différents échantillons à un flux composé de différents polluants : acétaldéhyde, formaldéhyde, toluène, en présence d'eau. La figure 2.19 présente les différents résultats obtenus dans les conditions décrites précédemment. Les calculs des capacités d'adsorption maximales et sans fuite, sont réalisés à partir des équations (2-9) et (2-10) (présentées en début de ce chapitre et adaptées au cas d'étude présent). Lorsque le flux est composé d'un mélange de gaz à traiter, une adsorption compétitive peut avoir lieu dans la porosité ou sur les sites d'adsorption du matériau. La capacité d'adsorption du sorbat d'intérêt est dans ce cas mise en évidence par la capacité dynamique de l'adsorbent. Dans le cas d'adsorption compétitive, il est possible d'introduire pour le formaldéhyde un ratio d'exclusion sans fuite et total donné par les formules suivantes :

$$R_{exLEAK} = \frac{q_{HCHOmix}^{tleak}}{q_{HCHOsingle}^{tleak}} \quad (2-12)$$

$$R_{exTOT} = \frac{q_{HCHOmix}^{tTOT}}{q_{HCHOsingle}^{tTOT}} \quad (2-13)$$

Avec $q_{HCHOmix}^{tleak}$ (mmol/g) la quantité du formaldéhyde adsorbée dans le cas d'un mélange de COV (formaldéhyde/acétaldéhyde/toluène/eau) au temps de percée t_{leak} (temps pour lequel la concentration en sortie satisfait $C(t) = 0.90 \cdot C_0$), et $q_{HCHOsingle}^{tleak}$ la quantité de formaldéhyde adsorbée dans le cas de l'adsorption de formaldéhyde et d'eau uniquement au temps de percée t_{leak} [43], [15]. La définition des termes de $q_{HCHOmix}^{tTOT}$ se fait par analogie. Ainsi pour $R_{ex} > 1$, la prise de masse est favorisée par la présence des autres adsorbats ; pour $R_{ex} = 1$, aucune interaction n'existe entre les adsorbats ; pour $R_{ex} < 1$, la prise de masse est défavorisée par la présence des autres adsorbats.

Les courbes de percées sont fournies figure 2.15. Un récapitulatif des différentes capacités d'adsorption des différents gaz sont fournies figure 2.16. Les ratios d'exclusions sont fournis figure 2.17.

Dans le cas du charbon actif, la capacité d'adsorption totale en formaldéhyde est fortement diminuée en comparaison du cas de l'adsorption du formaldéhyde et de l'eau. Le charbon actif présente un R_{exTOT} de 0.03, ce qui indique que dans le cas d'un mélange de polluants (acétaldéhyde, formaldéhyde et toluène), la capacité d'adsorption de formaldéhyde est réduite de 97 % en comparaison d'un cas d'adsorption avec formaldéhyde et eau. Comme déjà discuté dans le chapitre bibliographique, un charbon actif présente une affinité supérieure pour les composés aromatiques tel que le toluène, de ce fait, ce dernier adsorbe les composés aromatiques de façon préférentielle en comparaison de composés aldéhydes légers comme le formaldéhyde ou l'acétaldéhyde. Cela est notamment démontré par le fait que les différentes percées, dans le cas d'une adsorption avec un mélange de gaz, surviennent dans l'ordre suivant : eau, formaldéhyde, acétaldéhyde, toluène. Ce qui indique **une affinité du charbon actifs vis-à-vis des différents composés pouvant être classée dans l'ordre suivant : toluène > acétaldéhyde > formaldéhyde > eau**. Lorsqu'un matériau présente une affinité supérieure vis-à-vis d'un adsorbat, ce dernier aura tendance à évacuer les autres adsorbats présentant une affinité moindre, ce qui se traduit dans les courbes de percée par une augmentation de la concentration de cet adsorbat au-delà de la concentration effluente, c'est l'effet chromatographique [44], ou encore appelé « dépassement » de l'anglais « overshooting » [15]. Dans le cas du charbon actif, cet effet concerne l'eau, dont la concentration devient supérieure à la concentration effluente (vers 0.4 min/mg). Ces résultats sont cohérents avec une structure hydrophobe d'un charbon actif présentant une affinité importante vis-à-vis des composés aromatiques (Cf. références [1], [45]).

Les différents MOFs étudiés présentent une affinité importante vis-à-vis surtout du formaldéhyde. Cela est notamment montré par le fait que la percée du formaldéhyde survient systématiquement après les percées de l'eau, de l'acétaldéhyde et du toluène. Notons la présence d'un domaine d'adsorption sans fuite, pour les MOFs étudiés. Il est remarquable de constater, lors de l'adsorption d'un mélange de polluants par les différents MOFs sélectionnés, une sélectivité supérieure pour le formaldéhyde en comparaison de l'acétaldéhyde. Cet effet est plus marqué dans le cas de matériaux avec des groupements -N-NH accessibles et amines ; l'affinité supérieure peut être due : (i) à une réactivité plus élevée du formaldéhyde sur les sites spécifiques, (ii) à une gêne stérique dans le cas de l'acétaldéhyde, ou bien (iii) à un effet cinétique.

Dans le cas de l'UiO-66(Zr)-NH₂, l'affinité peut être classée dans l'ordre suivant : formaldéhyde >> eau > acétaldéhyde et toluène. Notons également deux effets chromatographiques successifs. Vers 0.74 min/mg, la concentration de l'acétaldéhyde présente un dépassement suivi par un dépassement de la concentration de l'eau vers 3 min/mg, justifiant l'ordre des affinités. Les valeurs de R_{exLEAK} et R_{exTOT} sont respectivement de 0.53 et 0.61, ce qui indique une influence défavorable des autres composés sur l'adsorption sans fuite et totale du formaldéhyde.

Dans le cas du MIL-125(Ti), l'affinité est classée dans l'ordre suivant formaldéhyde >> acétaldéhyde > toluène > eau. C'est notamment montré par l'ordre des percées ainsi que par les effets chromatographiques successifs survenant d'abord pour la concentration de l'eau (vers 2.5 min/mg) suivis par des dépassements relatifs des concentrations d'acétaldéhyde et toluène (vers 5 min/mg), lorsque la concentration de formaldéhyde en sortie revient progressivement vers la concentration effluente.

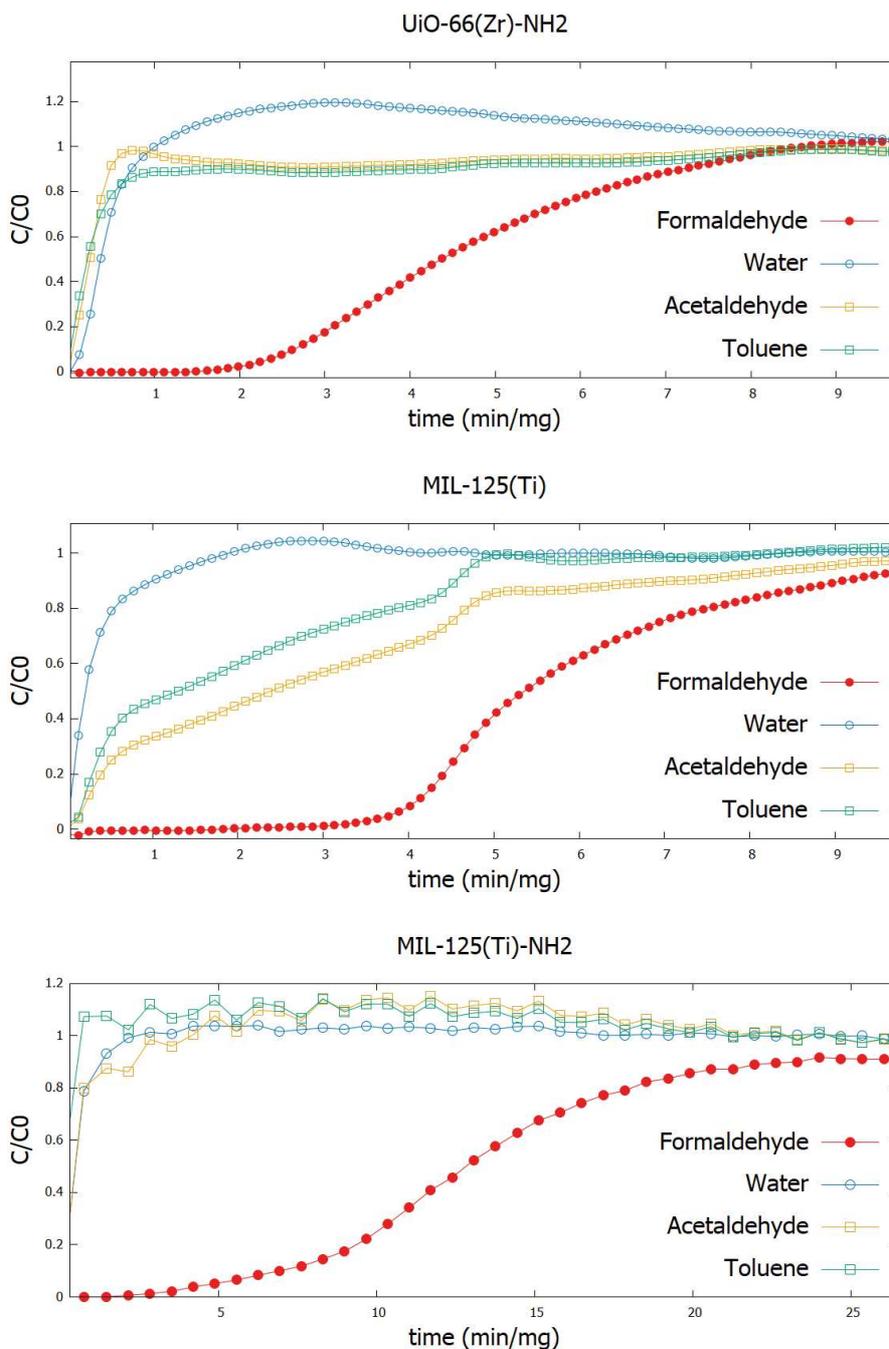
Le MIL-125(Ti)-NH₂, présente une affinité très marquée pour le formaldéhyde, en accord avec une percée très rapide de l'acétaldéhyde, de l'eau et du toluène (fuite spontanée), alors que la concentration du formaldéhyde présente un domaine sans fuite avec un retour progressif à l'équilibre en forme de S. Les concentrations du toluène, puis de l'acétaldéhyde, subissent un dépassement, ce qui confirme une affinité supérieure du formaldéhyde en comparaison de l'acétaldéhyde et du toluène. Les valeurs des R_{exLEAK} et R_{exTOT} sont respectivement de 0.67 et 0.80, ce qui indique cependant une baisse des performances en présence d'un mélange de polluants. Ces résultats peuvent également être dû au fait que l'adsorption est réalisée en présence d'une humidité relative moins importante : 70 % (en comparaison aux cas du paragraphe 3 : 90 %). Cela a pour effet de diminuer les quantités adsorbées d'eau dans tous les échantillons, la présence d'eau dans la porosité favorisant probablement l'adsorption du formaldéhyde (paragraphe 3.3), par conséquent les quantités adsorbées de formaldéhyde diminuent.

Dans le cas des MOFs avec groupements pyrazoles accessibles Al-3.5-PDA et DUT-67(Zr)-PZDC, l'affinité est fortement en faveur du formaldéhyde (figure 2.18). Il semblerait que les affinités pour l'acétaldéhyde et le toluène soient cependant inversées pouvant être classées dans l'ordre suivant : formaldéhyde >> toluène > acétaldéhyde. Les valeurs des R_{exLEAK} pour ces matériaux sont de 0.62 et 0.72. Ce qui indique une baisse des performances en comparaison d'une adsorption en présence de formaldéhyde et d'eau seuls (90 % HR). Le toluène et l'acétaldéhyde étant tout de même adsorbés en quantités très faibles, la baisse en performance observée provient probablement pour les mêmes raisons que celles évoquées pour le MIL-125(Ti)-NH₂ (baisse des quantités d'eau adsorbées).

Les matériaux présélectionnés Al-3.5-PDA, MIL-125(Ti)-NH₂, DUT-67(Zr)-PZDC, démontrent au final de très bonnes performances en termes d'adsorption du formaldéhyde en présence d'un mélange de polluants en comparaison du charbon actif actifs de référence. Globalement la hiérarchie des performances est relativement cohérente avec le cas d'adsorption du formaldéhyde et de l'eau. Une baisse des performances est surtout observée dans le cas du charbon actif, qui présente une affinité supérieure pour le toluène. Une meilleure capacité d'adsorption pour les gaz traités est obtenue dans le cas du MIL-125(Ti) en comparaison de l'UiO-66(Zr)-NH₂ que l'on peut attribuer à un plus grand volume poreux. En revanche une sélectivité supérieure pour le formaldéhyde ainsi qu'une meilleure capacité d'adsorption totale et sans fuite sont présentes pour le MIL-

125(Ti)-NH₂ en comparaison avec le MIL-125(Ti), à cause des groupements amino favorisent l'adsorption du formaldéhyde [46].

Les performances de l'Al-3.5-PDA sont toutefois impactées. Cependant cette baisse des performances concerne uniquement le formaldéhyde en faible interaction dans la porosité. La figure 2.18, présente en effet le profil de désorption du formaldéhyde à différentes températures après adsorption dans le cas d'un mélange de polluants en condition d'humidité relative (70 %). **Les résultats indiquent une absence de réémission de formaldéhyde dans le domaine des températures proches de l'ambiante (23 °C - 45 °C) dans le cas de l'Al-3.5-PDA.** Cela est cohérent avec les observations faites précédemment.



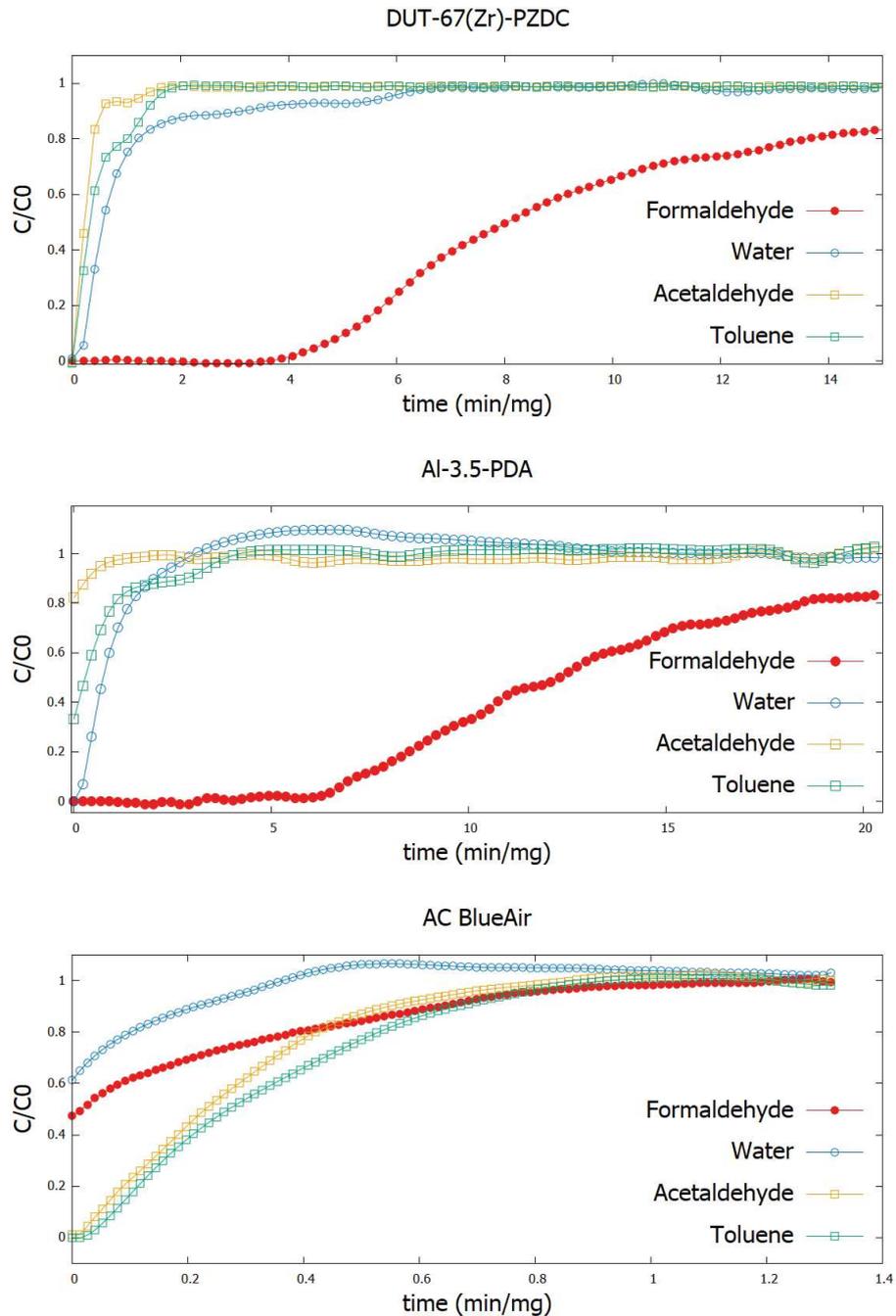


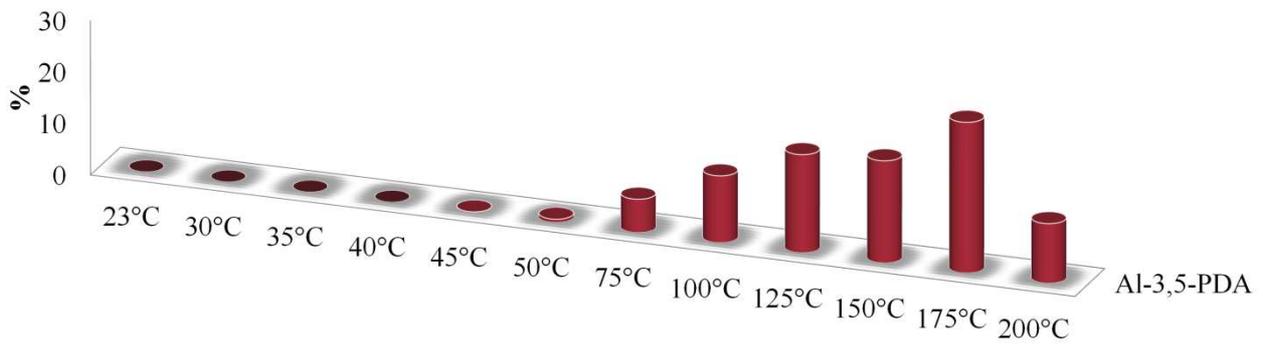
Figure 2.15 : Courbes de percée lors de l'adsorption d'un mélange de polluants. En présence d'un flux de 20 mL/min composé d'oxygène à 20 % de 452 ppm de formaldéhyde, 300 ppm d'acétaldéhyde, 300 ppm de toluène et 70 % d'humidité relative. Les rapports des différentes concentrations des COV (C/C_0) sont présentés respectivement en rouge pour le formaldéhyde, en bleu pour l'eau, en jaune pour l'acétaldéhyde, en vert pour le toluène. Axe des abscisses : rapport temps par la quantité de matériau anhydre utilisée. Axe des ordonnées : rapport de la concentration du gaz effluent par la concentration de la charge. Les courbes sont réalisées au moyen du logiciel gnuplot [47].

	AI-3,5-PDA	MIL-125(Ti)-NH ₂	DUT-67(Zr)-PZDC	UiO-66(Zr)-HN ₂	MIL-125(Ti)	AC BlueAir®
leak-free adsorption capacity of formaldehyde (mmol/g)	1.90	1.48	1.22	0.64	1.00	0.00
maximum adsorption capacity of formaldehyde (mmol/g)	3.24	2.95	2.35	1.14	1.46	0.04
maximum adsorption capacity of water (mmol/g)	9.53	6.50	11.1	5.21	4.61	1.21
maximum adsorption capacity of acetaldehyde (mmol/g)	0.08	0.00	0.09	0.19	0.73	0.06
maximum adsorption capacity of toluene (mmol/g)	0.06	0.00	0.10	0.18	0.46	0.05

Figure 2.16 : Co-adsorption dans le cas d'un mélange de polluants. Flux de 20 mL/min composé d'oxygène à 20 %, de 452 ppm de formaldéhyde, 300 ppm d'acétaldéhyde, 300 ppm de toluène et 70 % d'humidité relative.

	AI-3,5-PDA	MIL-125(Ti)-NH ₂	DUT-67(Zr)-PZDC	UiO-66(Zr)-HN ₂	MIL-125(Ti)	AC BlueAir®
R _{exLEAK}	0.62	0.67	0.72	0.53	0.80	-
R _{exTOT}	0.65	0.80	0.85	0.61	0.69	0.03

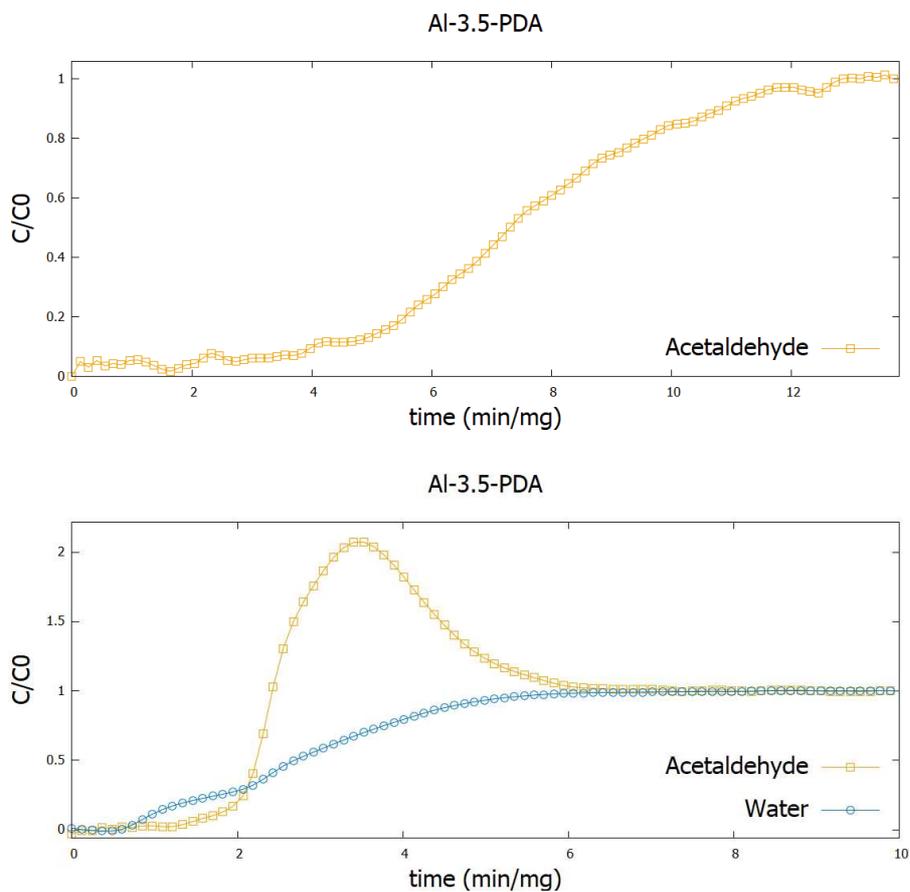
Figure 2.17 : Tableau récapitulatif des valeurs des ratios d'exclusion sans fuite et totale pour les différents matériaux étudiés lors de l'adsorption du formaldéhyde en présence d'un mélange de polluants en air humide.

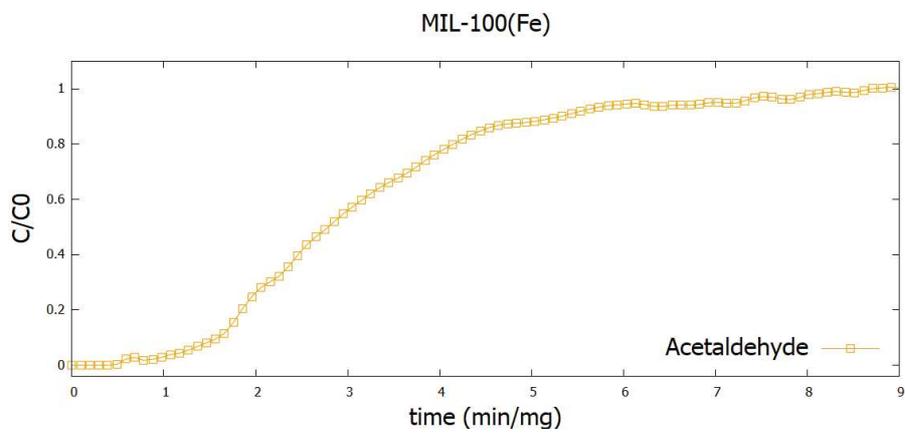
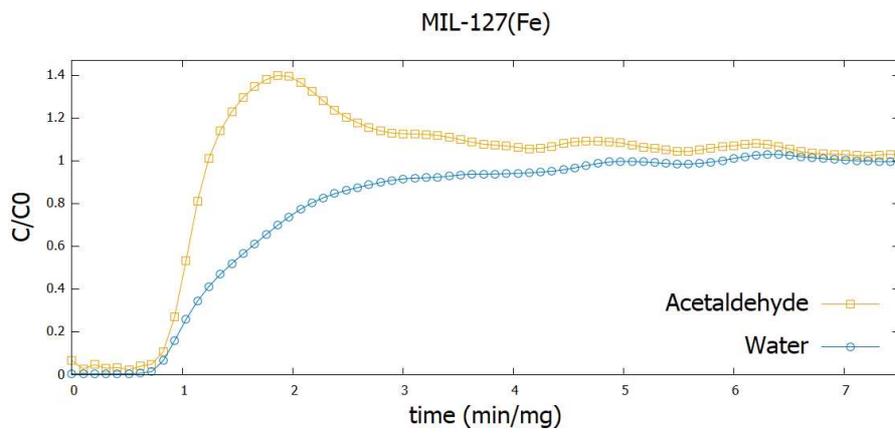
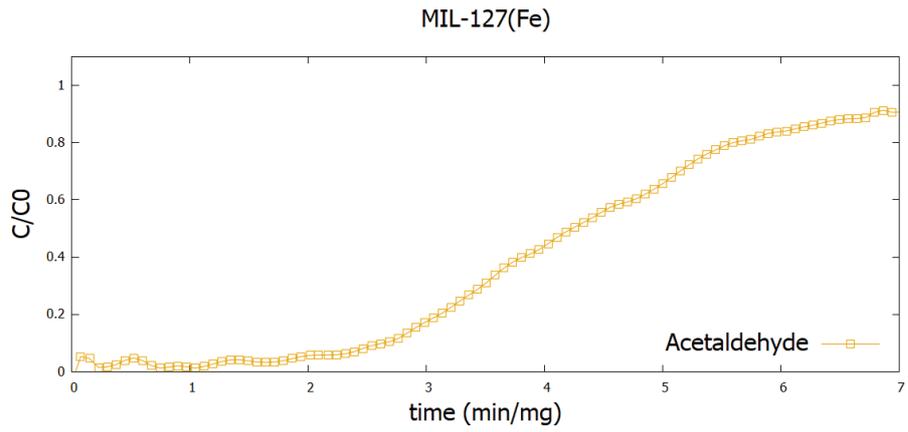


T (°C)	23	30	35	40	45	50	75	100	125	150	175	200
AI-3,5-PDA	0.00	0.00	0.00	0.00	0.1	0.64	6.49	12.99	19.08	19.85	29.29	11.57

Figure 2.18 : Pourcentage de formaldéhyde réémis, lors de la régénération thermique de l'échantillon AI-3.5-PDA à différentes températures successives, après adsorption dans le cas d'un mélange de polluants, sous un flux de 20 mL/min d'argon composé de 20 % O₂.

4. Adsorption d'acétaldéhyde





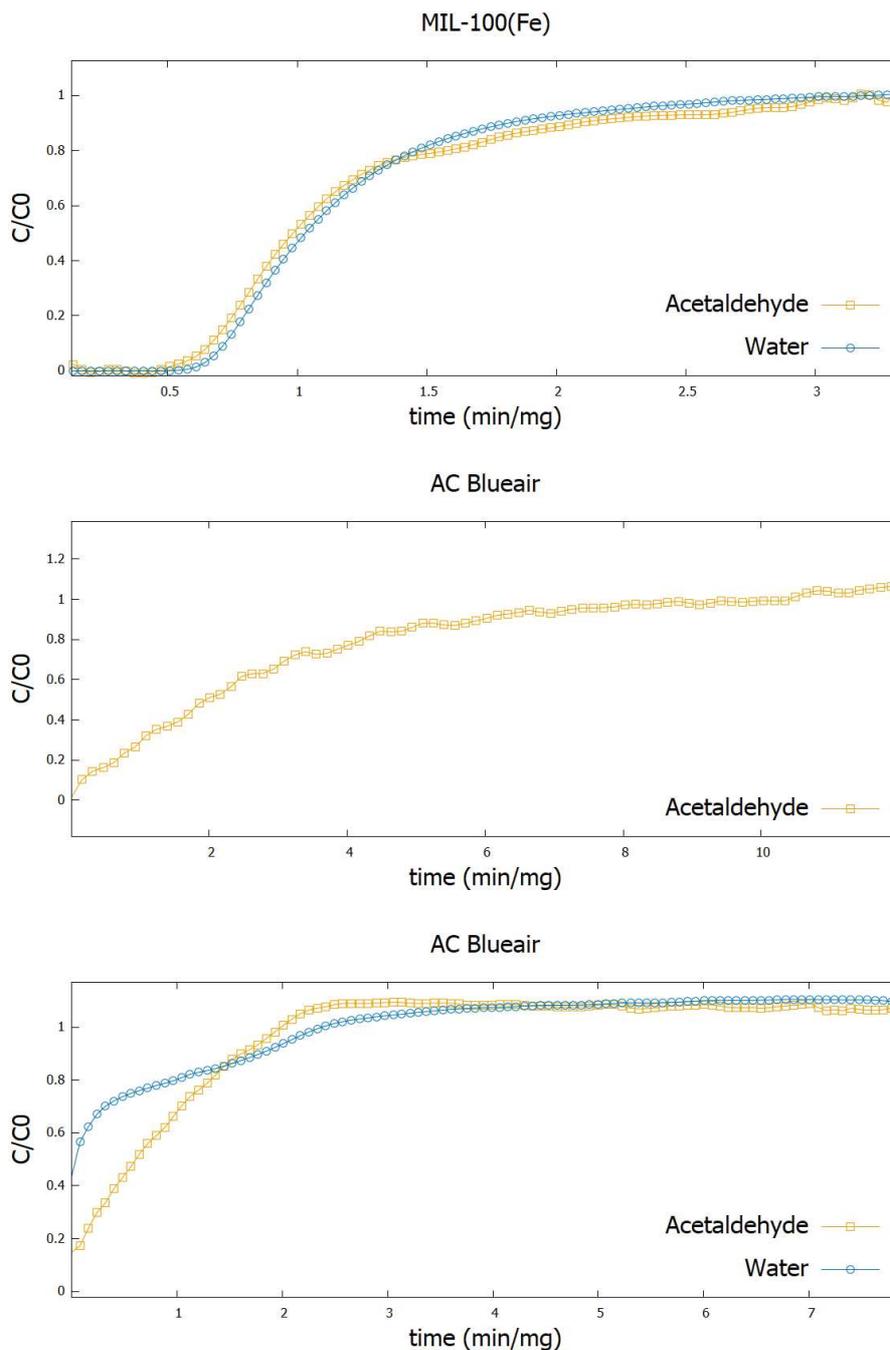


Figure 2.19 : Courbes de percée dans les cas d'adsorption d'acétaldéhyde et de co-adsorption d'eau et d'acétaldéhyde. Axe des abscisses : rapport temps par la quantité de matériau anhydre utilisée. Axe des ordonnées : rapport de la concentration du gaz efflué par la concentration de la charge.

L'adsorption d'acétaldéhyde a également été testée sur plusieurs MOFs, le MIL-100(Fe) et MIL-127(Fe) déjà identifiés comme étant prometteurs pour l'adsorption d'acétaldéhyde précédemment [1]. Nous les avons comparés avec l'Al-3.5-PDA et un charbon actif de référence. Les figures 2.19 ; 2.20 et 2.21 présentent les courbes de percée et capacités d'adsorption sans fuite et totale en condition anhydre et en présence de 50 % d'humidité relative des différents matériaux étudiés. Les quantités adsorbées sont calculées en adaptant les équations (2-9) et (2-10). La figure 2.22 présente les ratios d'exclusion calculés en adaptant les équations (2-12) et (2-13).

Pour l'ensemble des matériaux étudiés, excepté pour le charbon actif de référence, il est possible d'observer la forme caractéristique d'une courbe de percée en forme de S, pour l'eau et l'acétaldéhyde. Les différents résultats obtenus pour les matériaux MIL-100(Fe) et MIL-127(Fe) sont en accords avec les données présentes dans la référence [1]. De façon globale une baisse des capacités d'adsorption sans fuite et totale est observée en condition d'une atmosphère humide en comparaison d'une atmosphère anhydre : cela indique que l'adsorption d'acétaldéhyde est compétitive avec l'adsorption d'eau [1].

Dans le cas de l'Al-3.5-PDA notons, dans des conditions d'une atmosphère anhydre, une adsorption d'acétaldéhyde relativement élevée en comparaison des autres matériaux. Les capacités d'adsorption d'acétaldéhyde en comparaison du formaldéhyde sont proches en ordre de grandeur, ce qui semble indiquer une spécificité similaire des sites d'adsorption. L'acétaldéhyde est relativement proche du formaldéhyde d'un point de vue structurel et chimique, ce qui peut expliquer la proximité de ces résultats. Cependant, lorsque l'adsorption d'acétaldéhyde a lieu en condition d'une atmosphère humide (50 % HR), il est possible de constater une percée d'eau survenant avant la percée d'acétaldéhyde vers 0.7 min/mg. Puis vers 3 min/mg un effet chromatographique a lieu pour l'acétaldéhyde. L'adsorption d'eau continue alors que la concentration d'acétaldéhyde dépasse la concentration effluente (évacuation d'acétaldéhyde au profit de l'eau), cela indique donc une affinité supérieure du matériau pour l'eau en comparaison d'acétaldéhyde. Les valeurs de R_{exLEAK} et R_{exTOT} pour ce matériau sont respectivement de 0.71 et 0.01, montrant un effet négatif de l'eau sur l'adsorption d'acétaldéhyde, ce qui justifie l'ordre des affinités indiqué pour les deux composés.

Dans le cas du MIL-127(Fe), de façon analogue au cas de l'Al-3.5-PDA, il convient de noter une diminution des quantités d'acétaldéhyde adsorbées (totale et sans fuite) entre le cas d'un air sec et le cas d'un air humide, avec des valeurs de R_{exLEAK} et R_{exTOT} respectives de 0.34 et 0.06. La percée d'acétaldéhyde survient avant celle de l'eau dans le cas d'adsorption en présence d'une atmosphère humide. De plus, la présence d'un effet chromatographique pour l'acétaldéhyde indique une évacuation quasi totale de l'acétaldéhyde au profit de l'eau ainsi qu'une affinité supérieure du MIL-127(Fe) pour l'eau.

Dans le cas du MIL-100(Fe), matériau mésoporeux avec une grande quantité de centres Fe(III) insaturés, les quantités d'acétaldéhyde adsorbées (sans fuite et totale) en condition d'une atmosphère humide en comparaison d'une atmosphère anhydre sont inférieures, probablement en raison d'un empoisonnement de sites de Lewis par l'eau. Les courbes de percée d'acétaldéhyde et d'eau sont cependant très proches en termes de forme, sans effet chromatographique. Cela indique une meilleure stabilité de l'acétaldéhyde dans la structure du MOF, en comparaison avec le MIL-127(Fe). Globalement, ces résultats confirment de meilleures performances du MIL-100(Fe) pour l'adsorption d'acétaldéhyde en comparaison des autres matériaux testés, comme indiqué dans la référence [1].

Dans le cas d'un charbon actif, les courbes de percée présentent des fuites spontanées lors de l'adsorption d'acétaldéhyde ainsi que lors de l'adsorption d'eau et d'acétaldéhyde. Ce qui peut indiquer une isotherme d'adsorption non favorable ou linéaire ou, des limitations diffusionnelles [35]. L'adsorption d'acétaldéhyde en présence d'eau est significativement réduite avec un coefficient R_{exTOT} de 0.12. De plus, un effet chromatographique est visible lors de l'adsorption d'acétaldéhyde en présence d'eau vers 2 min/mg avec notamment le dépassement de la concentration d'acétaldéhyde au-delà de la concentration effluente. L'ensemble de ces résultats indique un effet compétitif et donc négatif de l'eau sur l'adsorption d'acétaldéhyde.

	Al-3,5-PDA	MIL-100(Fe)	MIL-127(Fe)	AC Blue Air®
Leak-free adsorption capacity of acetaldehyde (mmol/g)	1.40	0.86	1.38	0.00
Equilibrium adsorption capacity of acetaldehyde (mmol/g)	4.17	1.73	2.49	1.30

Figure 2.20 : Adsorption d'acétaldéhyde à 23°C, dans les conditions d'un flux de 20 mL/min composé de 20 % O₂, 0 % HR et 700 ppm d'acétaldéhyde, capacité d'adsorption sans fuite d'acétaldéhyde, capacité d'adsorption d'acétaldéhyde à l'équilibre. Les différentes capacités sont ramenées par gramme de matériau anhydre.

	Al-3,5-PDA	MIL-100(Fe)	MIL-127(Fe)	AC Blue Air®
Leak-free adsorption capacity of acetaldehyde (mmol/g)	1.00	0.36	0.47	0.00
Equilibrium adsorption capacity of acetaldehyde (mmol/g)	0.02	0.68	0.14	0.15
Equilibrium adsorption capacity of water (mmol/g)	15.6	5.32	11.7	5.8

Figure 2.21 : Adsorption d'acétaldéhyde à 23°C, dans les conditions d'un flux de 20 mL/min composé de 20 % O₂, 50 % HR et 700 ppm d'acétaldéhyde, capacité d'adsorption sans fuite d'acétaldéhyde en orange, capacité d'adsorption d'acétaldéhyde à l'équilibre, capacité d'adsorption d'eau à l'équilibre. Les différentes capacités d'adsorption sont ramenées par gramme de matériau anhydre.

	Al-3,5-PDA	MIL-100(Fe)	MIL-127(Fe)	AC Blue Air®
R _{exLEAK}	0.71	0.42	0.34	-
R _{exTOT}	0.01	0.39	0.06	0.12

Figure 2.22 : Tableau récapitulatif des valeurs des ratios d'exclusion sans fuite et totale pour les différents matériaux étudiés lors de l'adsorption d'acétaldéhyde en atmosphère humide (50 % HR).

En conclusion, lors de l'adsorption d'acétaldéhyde en condition anhydre, l'efficacité de filtration des matériaux testés peut être classé comme suit : Al-3.5-PDA > MIL-127(Fe) > MIL-100(Fe) > CA BlueaAir®. La présence de 50 % d'humidité relative affecte cependant drastiquement les performances de tous les matériaux testés, avec notamment des risques de désorption spontanée d'acétaldéhyde induits lorsque la concentration d'eau arrive à l'équilibre dans le matériau.

Par conséquent les matériaux comme l'Al-3.5-PDA et MIL-127(Fe) semblent peu adaptés pour une filtration efficace de l'acétaldéhyde, à moins qu'une étape de déshumidification de l'air à traiter ne soit ajoutée dans le procédé de filtration. Finalement le meilleur candidat pour l'adsorption d'acétaldéhyde en présence d'humidité relative est le MIL-100(Fe), en cohérence avec la référence [1].

6. Adsorption de CO₂

Pour vérifier si la présence de CO₂, présent en concentration importante dans l'air ambiant (400 ppm), peut affecter l'adsorption d'autres polluants, une étude d'adsorption de CO₂ (3000 ppm) en présence de 50 % d'humidité relative a été effectuée. La figure 2.23 présente les courbes de percée dans le cas d'adsorption d'eau et de CO₂, alors que la figure 2.24 résume les capacités maximales d'adsorption dans les mêmes conditions.

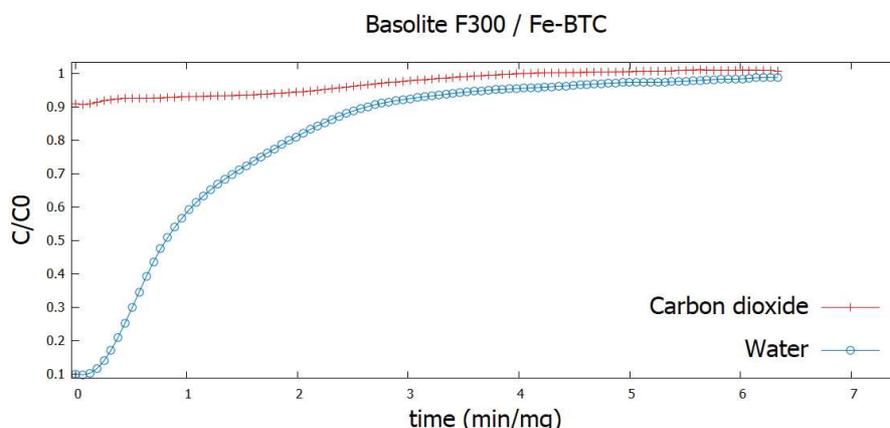
Les MOFs avec des groupements amines, présentent des capacités d'adsorption faibles voir nulles d'adsorption de CO₂ en présence de 50 % d'humidité relative. La raison est probablement une interaction de l'eau par liaison hydrogène et probablement une interaction de type van der Waals (plus faible) dans le cas du CO₂, en accord avec la faible basicité de ces groupements amines aromatiques.

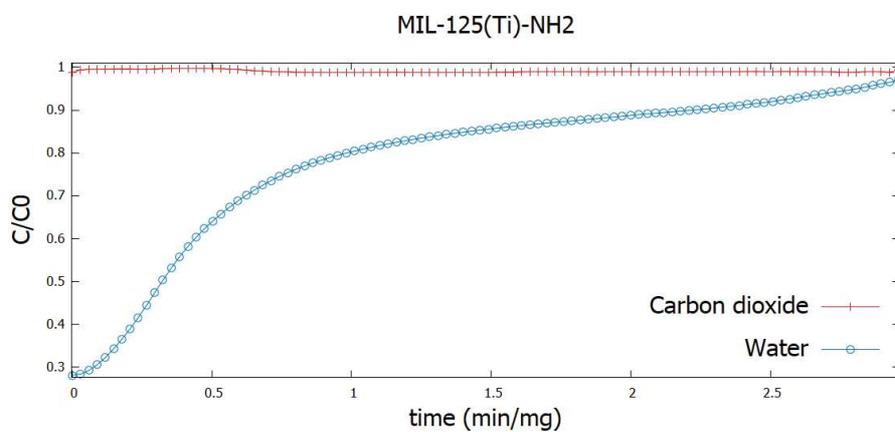
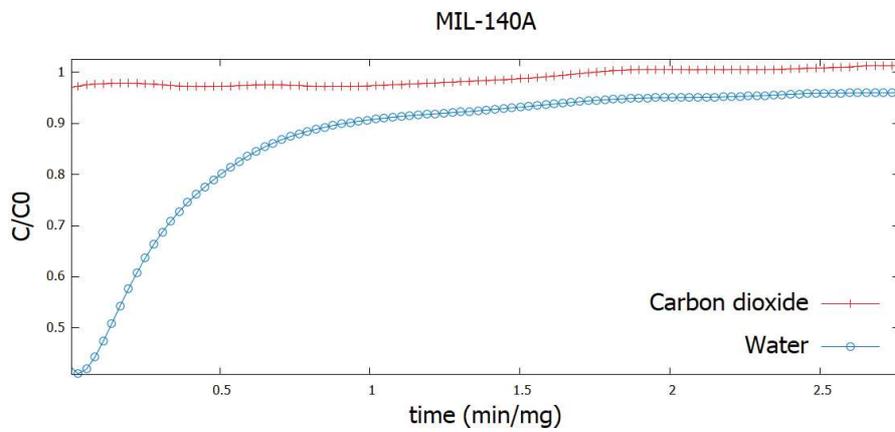
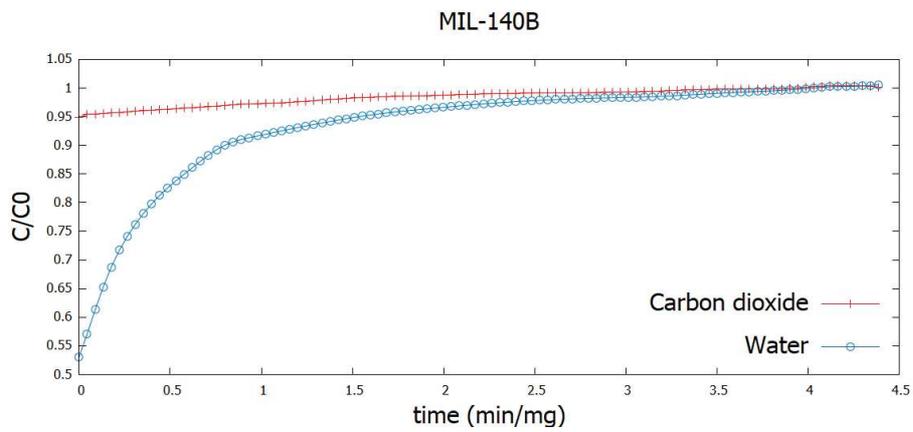
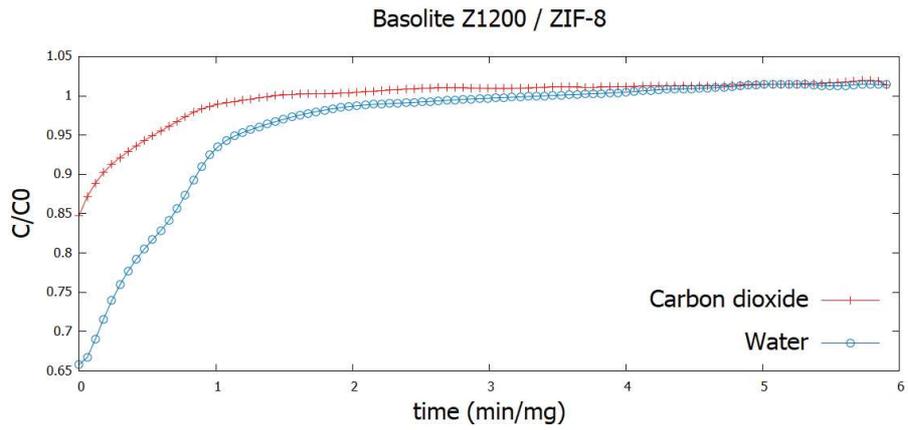
L'Al-3.5-PDA (-N-NH accessibles) présente ainsi une capacité d'adsorption nulle pour le CO₂ en présence d'eau. L'affinité, en présence de 50 % d'HR, est sans ambiguïté très supérieure pour l'eau en comparaison du CO₂. Probablement, comme dans le cas des MOFs présentant des groupements amines aromatiques, nous avons deux modes d'adsorption différents : l'eau interagit par liaison hydrogène et le CO₂ par liaison faible de type van der Waals.

Les MOFs hydrophobes testés, MIL-140A, MIL-140B et ZIF-8, présentent des capacités d'adsorption relativement faibles, avec des fuites de CO₂ spontanées, ce qui indique également une affinité plus importante pour l'eau en comparaison du CO₂.

La basolite F-300/Fe-BTC présente la meilleure quantité maximale de CO₂ adsorbée, cependant la forme de la courbe de percée ne présente pas de domaine sans fuite. De plus, elle est très aplatie, ce qui indique une isotherme non favorable ou linéaire, ou bien des limitations cinétiques en présence de 50 % d'humidité relative.

Plusieurs études ont porté sur la description de l'adsorption de l'eau et du CO₂ sur une variété d'adsorbants, en excluant ici les poreux avec amines aliphatiques greffées qui forment des liaisons carbamates avec le CO₂. Les données binaires d'adsorption CO₂-eau disponibles dans la littérature montrent des interactions très différentes ; pour les systèmes dilués, la présence d'une faible quantité d'humidité améliore la sorption du CO₂ à de faibles pressions partielles [10], mais en présence de concentrations de CO₂ et d'eau plus élevées, il a été démontré que l'eau inhibe l'adsorption du CO₂ des adsorbants interagissant avec le CO₂ par simple physisorption [48] [49]. Le deuxième cas étant cohérent avec nos résultats expérimentaux (référence [48]). Ainsi, la présence de CO₂ lors de la filtration d'un air intérieur, composé d'une humidité relative de 50 %, ne devrait donc pas affecter l'adsorption/filtration de COV cibles comme le formaldéhyde avec les MOFs sélectionnés pour cette étude.





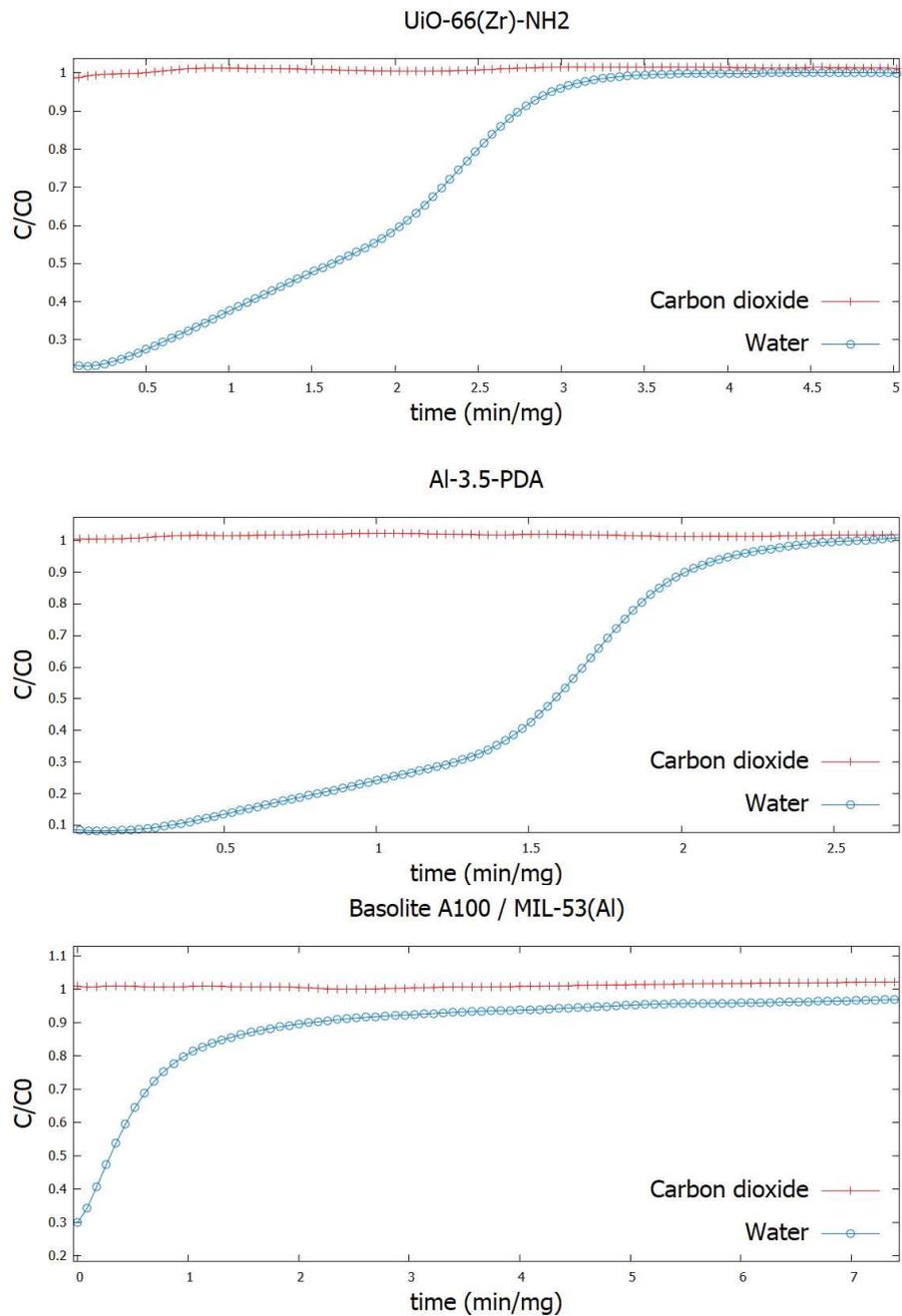


Figure 2.23 : Courbes de percée dans les cas de co-adsorption de dioxyde de carbone et d'eau. Axe des abscisses : rapport temps par la quantité de matériau anhydre utilisée. Axe des ordonnées : rapport de la concentration du gaz effluent par la concentration de la charge.

	Basolite F300 / Fe-BTC	MIL- 140B	MIL- 140A	Basolite Z1200 / ZIF-8	MIL- 125(Ti)- NH ₂	UiO- 66(Zr)- NH ₂	Al-3.5- PDA	Basolite A100 / MIL-53
Maximum adsorption capacity of carbon dioxide (mmol/g)	0.49	0.18	0.14	0.14	0.04	0.00	0.00	0.00

Figure 2.24 : Adsorption de dioxyde de carbone à 23°C, dans les conditions d'un flux de 20 mL/min composé de 50 % HR et 3000 ppm de dioxyde de carbone. Les différentes capacités d'adsorption sont ramenées par gramme de matériau anhydre.

Conclusion

L'adsorption de plusieurs gaz polluants a été considérée dans ce chapitre. L'adsorption de formaldéhyde a été traitée en condition humide pour vérifier directement l'efficacité de filtration dans un cas d'humidité relative critique. Les résultats montrent que les poreux hydrophobes, tels que les charbons actifs, présentent des efficacités très limitées, en comparaison de MOFs possédant des groupements amines et / ou de composés présentant des pyrazoles libres (groupements -N-NH accessibles). Les résultats expérimentaux ont été modélisés selon trois modèles cinétiques (Thomas, Yoon-Nelson et Adams-Bohart) de façon à aborder la problématique du transfert de masse (autrement dit la cinétique des phénomènes). Les résultats indiquent que les modèles simples à deux variables ajustables sont relativement limités pour la description parfaite des phénomènes complexes mis en jeu. Cependant, les constantes cinétiques de l'ensemble des modèles indiquent que les charbons actifs (commerciaux) présentent des cinétiques d'adsorption très réduites en comparaison des meilleurs MOFs. Ce qui est un premier facteur comparatif limitant.

L'adsorption d'acétaldéhyde a été traitée sur un ensemble réduit de matériaux. Les résultats indiquent que la présence d'eau à une humidité relative représentative (50 %) est défavorable pour une adsorption d'acétaldéhyde. Par conséquent cela pourrait éventuellement nécessiter une étape de déshumidification pour profiter des capacités maximales d'adsorption (mélange MOF/Silica gel), voire de fonctionnaliser les matériaux de façon à rendre la surface externe des particules de MOF avec un adsorbant hydrophobe (ex : MOF@MOF/core-shell, avec (i) une coquille hydrophobe et (ii) un cœur composé de matériaux proposés dans l'étude).

L'adsorption en présence d'un mélange de polluants indique que les matériaux avec des groupements amines ou pyrazoles accessibles sont très adaptés pour une adsorption efficace de formaldéhyde à l'inverse de charbons actifs (meilleure affinité pour des composées aromatiques). Une solution pertinente serait donc d'envisager un mélange de charbon actif / MOF de façon à filtrer l'ensemble du spectre de COV présent dans les espaces confinés.

L'adsorption de CO₂ a également été traitée dans ce chapitre. Les résultats indiquent que dans le cas d'une humidité relative importante (50 %) les poreux testés (et notamment les solides avec des groupements amines et pyrazoles accessibles) adsorbent des quantités réduites de CO₂ voir pas du tout. Cela indique, conformément à la littérature, que dans le cas de faibles concentrations de CO₂, l'humidité relative inhibe l'adsorption de CO₂. Sa présence n'est donc pas un facteur limitant pour une application des matériaux sélectionnés dans l'adsorption d'autres COV.

Il s'agit maintenant de préciser les différentes interactions qui ont lieu lors de l'adsorption du formaldéhyde (et autres COV) par les matériaux avec des fonctions -N-NH accessibles (ligands pyrazoles), de façon à mieux comprendre et contrôler les paramètres chimiques responsables de leur efficacité.

Bibliographie

- [1] E. Alvarez, "Traitement de l'air par des matériaux hybrides de type Metal Organic Frameworks," Université Paris-Saclay et Université Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 2016.
- [2] S. Y. Moon *et al.*, "Effective, Facile, and Selective Hydrolysis of the Chemical Warfare Agent VX Using Zr6-Based Metal-Organic Frameworks," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 22, pp. 10829–10833, 2015.
- [3] J. P. Bellat *et al.*, "Capture of formaldehyde by adsorption on nanoporous materials," *J. Hazard. Mater.*, vol. 300, pp. 711–717, 2015.
- [4] X. Llabres, S. National, S. Spera, and A. Zecchina, "Formaldehyde oligomerization on silicalite : An FTIR and NMR study Formaldehyde oligomerization on silicalite : an FTIR and NMR study," no. January 2016, 2004.
- [5] J. T. Yates, T. E. Madey, and M. J. Dresser, "Adsorption and decomposition of formaldehyde on tungsten (100) and (111) crystal planes," *J. Catal.*, vol. 30, no. 2, pp. 260–275, 1973.
- [6] G. Buscad *et al.*, "FT-IR Study of the Adsorption and Transformation of Formaldehyde Oxide Surfaces," no. 14, pp. 5197–5202, 1987.
- [7] T. G. Glover and B. Mu, *Gas Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Fundamentals and applications*. 2019.
- [8] Y. Khabzina *et al.*, "Synthesis and Shaping Scale-up Study of Functionalized UiO-66 MOF for Ammonia Air Purification Filters," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, no. 24, pp. 8200–8208, 2018.
- [9] K. Dedecker *et al.*, "Metal-Organic Frameworks for Cultural Heritage Preservation: The Case of Acetic Acid Removal," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 16, pp. 13886–13894, 2018.
- [10] M. Sánchez-Serratos, P. A. Bayliss, R. A. Peralta, E. González-Zamora, E. Lima, and I. A. Ibarra, "CO₂ capture in the presence of water vapour in MIL-53(Al)," *New J. Chem.*, vol. 40, no. 1, pp. 68–72, 2016.
- [11] A. Gabelman, "Adsorption basics: Part 1," *Chem. Eng. Prog.*, vol. 113, no. 8, pp. 1–6, 2017.
- [12] Z. Z. Chowdhury, S. B. Abd Hamid, and S. M. Zain, "Evaluating design parameters for breakthrough curve analysis and kinetics of fixed bed columns for Cu(II) cations using lignocellulosic wastes," *BioResources*, vol. 10, no. 1, pp. 732–749, 2015.
- [13] X. N. Zhang, Y. Shang, L. Wang, Y. B. Song, R. P. Han, and Y. Q. Li, "Comparison of linear and nonlinear regressive analysis in estimating the thomas model parameters for anionic dye adsorption onto CPB modified peanut husk in fixed-bed column," *Adv. Mater. Res.*, vol. 781–784, no. October 2017, pp. 2179–2183, 2013.
- [14] R. Brion-Roby, "Traitement d'eaux contaminées par l'arsenic et par le molybdène à partir d'un nouvel adsorbant de chitosane," Université Du Québec À Rimouski, 2018.
- [15] M. A. S. D. Barros, P. A., and E. A., "General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds," in *Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*, 2013.
- [16] Y. H. E. E. Yoon and J. H. Nelson, "Application of Gas Adsorption Kinetics I . A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life," vol. 8894, 2010.
- [17] P. Lodeiro, R. Herrero, and M. E. S. De Vicente, "The use of protonated Sargassum muticum as biosorbent for cadmium removal in a fixed-bed column," vol. 137, pp. 244–253, 2006.
- [18] S. Wuttke *et al.*, "Discovering the active sites for C₃ separation in MIL-100(Fe) by using operando IR spectroscopy," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 18, no. 38, pp. 11959–11967, 2012.
- [19] M. Barret, S. Houdier, and F. Domine, "Thermodynamics of the formaldehyde-water and formaldehyde-ice systems for atmospheric applications," *J. Phys. Chem. A*, vol. 115, no. 3, pp. 307–317, 2011.
- [20] F. Fathieh, M. J. Kalmutzki, E. A. Kapustin, P. J. Waller, J. Yang, and O. M. Yaghi, "Practical water production from desert air," *Sci. Adv.*, vol. 4, no. 6, 2018.
- [21] D. Damasceno Borges *et al.*, "Gas Adsorption and Separation by the Al-Based Metal-Organic Framework MIL-160," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 48, pp. 26822–26832, 2017.
- [22] S. Waitschat, M. T. Wharmby, and N. Stock, "Flow-synthesis of carboxylate and phosphonate based metal-organic frameworks under non-solvothermal reaction conditions," *Dalt. Trans.*, vol. 44, no. 24, pp. 11235–11240, 2015.
- [23] H. Reinsch *et al.*, "Structures, sorption characteristics, and nonlinear optical properties of a new series of highly stable aluminum MOFs," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 17–26, 2013.
- [24] J. Jacobsen, H. Reinsch, and N. Stock, "Systematic Investigations of the Transition between Framework Topologies in Ce/Zr-MOFs," *Inorg. Chem.*, vol. 57, no. 20, pp. 12820–12826, 2018.
- [25] A. Dhakshinamoorthy *et al.*, "Comparison of porous iron trimesates basolite F300 and MIL-100(Fe) as heterogeneous catalysts for lewis acid and oxidation reactions: Roles of structural defects and stability,"

- ACS *Catal.*, vol. 2, no. 10, pp. 2060–2065, 2012.
- [26] Y. K. Hwang *et al.*, “Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: Consequences for catalysis and metal encapsulation,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 22, pp. 4144–4148, 2008.
- [27] S.-N. Kim, J. Kim, H.-Y. Kim, H.-Y. Cho, and W.-S. Ahn, “Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125,” *Catal. Today*, vol. 204, pp. 85–93, Apr. 2013.
- [28] A. Zárate *et al.*, “CO₂ capture under humid conditions in NH₂-MIL-53(Al): The influence of the amine functional group,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 12, pp. 9978–9983, 2016.
- [29] Q. Yuan *et al.*, “Selective liquid phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by Ru/Zr-MOFs,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 406, pp. 58–64, Sep. 2015.
- [30] Z.-Q. Li, J.-C. Yang, K.-W. Sui, and N. Yin, “Facile synthesis of metal-organic framework MOF-808 for arsenic removal,” *Mater. Lett.*, vol. 160, pp. 412–414, Dec. 2015.
- [31] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, *Adsorption by powders and porous solids Principles, methodology, and applications*. Academic Press, 1999.
- [32] J. P. Bellat, G. Weber, I. Bezverkhyy, and J. F. Lamonier, “Selective adsorption of formaldehyde and water vapors in NaY and NaX zeolites,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 288, no. December 2018, p. 109563, 2019.
- [33] R. Chauveau, “Modélisation multiparamètre du phénomène d’adsorption : détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz,” Université de Lorraine, 2018.
- [34] N. Leonov, S. Przhibel, N. A. Toropov, G. Polidori, M. Solecki, and L. Diógenes, *Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*. 2013.
- [35] S. Faust and O. Aly, *Adsorption processes for water treatment*, vol. 26, no. 2. 1988.
- [36] P. Delcroix, S. Canneaux, F. Louis, and T. Cours, “Etude théorique de l’équilibre du formaldéhyde entre la phase gazeuse et la phase liquide aqueuse,” 2010.
- [37] Z. Wang, W. Wang, D. Jiang, L. Zhang, and Y. Zheng, “Diamine-appended metal-organic frameworks: Enhanced formaldehyde-vapor adsorption capacity, superior recyclability and water resistibility,” *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 28, pp. 11306–11311, 2016.
- [38] L. H. de Oliveira *et al.*, “Linear Driving Force Model in Carbon Dioxide Capture by Adsorption,” *Appl. Mech. Mater.*, vol. 830, no. April, pp. 38–45, 2016.
- [39] A. Nomura and C. W. Jones, “Enhanced formaldehyde-vapor adsorption capacity of polymeric amine-incorporated aminosilicas,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, no. 21, pp. 6381–6390, 2014.
- [40] A. J. Slaney and R. Bhamidimarri, “Adsorption of pentachlorophenol (PCP) by activated carbon in fixed beds: Application of homogeneous surface diffusion model,” *Water Sci. Technol.*, vol. 38, no. 7 pt 6, pp. 227–235, 1998.
- [41] A. Sperlich *et al.*, “Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters,” *Water Res.*, vol. 42, no. 8–9, pp. 2073–2082, 2008.
- [42] Z. Logar and F. Thibault-starzyk, “Pore Occupancy Changes Water/Ethanol Separation in a Metal - Organic Framework - Quantitative Map of Coadsorption by IR,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 100, 2015.
- [43] D. Mohan and S. Chander, “Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 177, no. 2–3, pp. 183–196, 2001.
- [44] Z. Chowdhury *et al.*, *Activated Carbon Solutions for improving water quality*. 2013.
- [45] H. Marsh and F. Rodriguez-reinoso, *Activated Carbon*. 2006.
- [46] K. Vikrant, M. Cho, A. Khan, K. H. Kim, W. S. Ahn, and E. E. Kwon, “Adsorption properties of advanced functional materials against gaseous formaldehyde,” *Environ. Res.*, vol. 178, p. 108672, 2019.
- [47] T. Williams, C. Kelley, and . and many others, “GNU PLOT Version 5.2 patchlevel 8.” 2020.
- [48] S. K. Ghosh, *METAL-ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs) FOR ENVIRONMENTAL APPLICATIONS*. Elsevier Inc., 2019.
- [49] G. Li, P. Xiao, P. Webley, J. Zhang, R. Singh, and M. Marshall, “Capture of CO₂ from high humidity flue gas by vacuum swing adsorption with zeolite 13X,” pp. 415–422, 2008.

Chapitre III

Étude des interactions lors de l'adsorption du formaldéhyde

Sommaire

Chapitre III Étude des interactions lors de l'adsorption du formaldéhyde	107
Sommaire	108
Liste des figures.....	109
1. Introduction	111
2. Partie Expérimentale	111
2.1 Protocole expérimental <i>in situ</i> classique	111
2.2 Protocole expérimental deutération.....	111
3. Résultats	112
3.1 Description des spectres FTIR formaldéhyde et formaldéhyde deutéré	112
3.2 Caractérisation FTIR de l'échantillon Al-3.5-PDA	113
3.3 Caractérisation FTIR Al-3.5-PDA deutéré	114
3.4 Caractérisation de l'interaction entre le formaldéhyde et un échantillon Al-3.5-PDA.....	118
3.5 Etude de l'interaction entre le formaldéhyde et l'Al-3.5-PDA deutéré.	124
3.6 Caractérisation de l'interaction entre le formaldéhyde deutéré et un échantillon Al-3.5-PDA.	125
3.7 Caractérisation des interactions entre le formaldéhyde et le DUT-67(Zr)-PZDC.....	126
3.8 Etude des interactions entre le formaldéhyde et les MOFs aminés UiO-66(Zr)-NH ₂ et MIL-125(Ti)-NH ₂	129
3.9 Etude des interactions entre le formaldéhyde et l'imidazole sur Al ₂ O ₃	132
4. Régénération de l'élément filtrant.....	133
4.1 Régénération en phase aqueuse	133
4.2 Régénération thermique	134
Conclusion	135
Bibliographie	137

Liste des figures

Figure 3.1 : Spectres FTIR obtenues à partir de la décomposition thermique du para formaldéhyde et du para formaldéhyde deutéré.

Figure 3.2 : Description des bandes principales du formaldéhyde et du formaldéhyde deutéré

Figure 3.3 : a) Chaines $[Al(OH)(-COO)_2]_{\infty}$ b) Ligand acide 3-5-pyrazole dicarboxylique c) Arrangements des ligands 3-5-pyrazolates et des chaines $[Al(OH)(-COO)_2]_{\infty}$ d) Structure du MOF Al-3.5-PDA.

Figure 3.4 : Spectres FTIR Al-3.5-PDA après activation thermique.

Figure 3.5 : Spectres FTIR obtenues lors de la deutération de l'échantillon Al-3.5-PDA et attribution des bandes.

Figure 3.6 : Spectre FTIR d'un échantillon Al-3.5-PDA partiellement deutéré, rouge : spectre FTIR expérimentale violet/jaune spectres déconvolués.

Figure 3.7 : Spectres FTIR obtenues lors de l'adsorption de formaldéhyde par un échantillon l'Al-3.5-PDA (avec soustraction du spectre de l'échantillon activé).

Figure 3.8 : Spectres FTIR lors de l'adsorption de formaldéhyde et formaldéhyde deutéré par un échantillon d'Al-3.5-PDA a) et b) Spectres FTIR de l'adsorption de formaldéhyde (H_2CO) sur l'Al-3.5-PDA ; c) Spectres FTIR de l'adsorption de formaldéhyde deutéré (D_2CO) sur l'Al-3.5-PDA. Dans les différents cas, spectres avec soustraction du spectre de l'échantillon activé.

Figure 3.9 : Représentation schématique possible de l'interaction entre le formaldéhyde, le ligand pyrazole et groupements μ_2 -OH du MOF Al-3.5-PDA a) formation des groupements oxyméthyles après réaction du formaldéhyde sur le ligand pyrazole et stabilisation par liaison hydrogène sur les groupements μ_2 -OH des chaines inorganiques, b) formation des groupements oxyméthyles après réaction du formaldéhyde sur le ligand pyrazole et stabilisation par liaison hydrogène sur le doublet de l'azote pyridinique, c) interaction du formaldéhyde par liaison hydrogène avec l'azote pyrrolique, d) interaction du formaldéhyde par liaison hydrogène avec le groupement μ_2 -OH.

Figure 3.10 : a) Représentation schématique possible de l'interaction entre le groupement oxyméthyle, les groupements μ_2 -OH et pyrazole voisin (stabilisation via double liaison hydrogène). (NB : les pyrazoles sont dans des plans différents) b) Représentation des distances possibles (en Å) entre l'oxygène du groupement oxyméthyle et le système considéré.

Figure 3.11 : Attribution des bandes caractéristiques lors de l'adsorption du formaldéhyde par l'Al-3.5-PDA.

Figure 3.12 : Spectres FTIR lors de l'adsorption de formaldéhyde sur un échantillon partiellement deutéré. a) Dans la région spectrale $3720-2783\text{ cm}^{-1}$ b) Dans la région spectrale de $2750-2100\text{ cm}^{-1}$.

Figure 3.13 : Spectres FTIR lors de l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA (rouge) ; spectres FTIR lors de l'adsorption du formaldéhyde deutéré par un échantillon Al-3.5-PDA (bleu) dans la région spectrale $3050-1960\text{ cm}^{-1}$.

Figure 3.14 : a) Cluster $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(-CO_2)_8$ b) Ligand acide 3-5-pyrazole dicarboxylique c) Structure du DUT-67(Zr)-PZDC : C (noir), N (bleu), O (rouge), Zr et polyèdres Zr-O (vert) (la maille élémentaire est indiquée en pointillé) d) Cage du MOF DUT-67(Zr)-PZDC.

Figure 3.15 : Spectre FTIR DUT-67(Zr)-PZDC après activation thermique.

Figure 3.16 : Spectres FTIR lors de l'adsorption de formaldéhyde sur le solide DUT-67(Zr)-PZDC (avec soustraction du spectre de l'échantillon activé) a) dans la région spectrale $3675-1700\text{ cm}^{-1}$, b) $1350-1180\text{ cm}^{-1}$ c) $1160-1020\text{ cm}^{-1}$.

Figure 3.17 : Spectres FTIR obtenues lors d'étapes d'activation thermique de l'UiO-66(Zr)-NH₂. De haut vers le bas, spectre FTIR obtenu à température ambiante, à 100 °C et 200 °C.

Figure 3.18 : Adsorption de formaldéhyde par l'UiO-66(Zr)-NH₂. a) Spectres FTIR obtenus lors de l'adsorption du formaldéhyde par l'UiO-66(Zr)-NH₂ dans la région spectrale de $3800-1600\text{ cm}^{-1}$; b) Spectres avec soustraction du spectre de l'échantillon activé obtenus lors de l'adsorption du formaldéhyde par l'UiO-66(Zr)-NH₂ dans la région spectrale de $3800-1600\text{ cm}^{-1}$; c) Spectres FTIR obtenus lors de la régénération thermique de l'UiO-66(Zr)-NH₂; de haut en bas : spectres de référence après saturation du formaldéhyde (en pointillé), spectres obtenus à 75 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C (en évacuation).

Figure 3.19 : a) Spectres FTIR avec soustraction du spectre de l'échantillon activé obtenus lors de la réactivation thermique de l'UiO-66(Zr)-NH₂ dans la région spectrale de $3750-1652\text{ cm}^{-1}$. b) Spectres FTIR avec soustraction du spectre de l'échantillon activé obtenus lors de la régénération thermique de l'UiO-66(Zr)-NH₂ dans la région spectrale de $1200-800\text{ cm}^{-1}$. c) De haut en bas, soustraction incrémentée de spectres lors de la réactivation thermique de l'UiO-66(Zr)-NH₂ (spectre FTIR en pointillé : poly(oxy-méthylène)).

Figure 3.20 : Adsorption du formaldéhyde par le MIL-125(Ti)-NH₂. a) Spectres FTIR avec soustraction de spectre de l'échantillon activé lors de l'adsorption du formaldéhyde par le MIL-125(Ti)-NH₂ dans la région spectral de $3800-1600\text{ cm}^{-1}$ b) Spectres FTIR avec soustraction de spectre de l'échantillon activé lors de l'adsorption du formaldéhyde par le MIL-125(Ti)-NH₂ dans la région spectral de $1200-850\text{ cm}^{-1}$.

Figure 3.21 : Spectres FTIR avec soustraction de spectre de l'échantillon activé lors de l'adsorption du formaldéhyde par l'imidazole sur support Al₂O₃ (ration 1/10 massique) dans la région spectral de $1700-1000\text{ cm}^{-1}$.

Figure 3.22 : 1) Spectres FTIR de l'Al-3.5-PDA dans région spectrale de $4000-500\text{ cm}^{-1}$ 2) Spectres FTIR de l'Al-3.5-PDA dans la région spectrale de $2300-2050\text{ cm}^{-1}$ 3) Pourcentage de formaldéhyde deutéré restant, chimisorbé dans le matériau Al-3.5-PDA, par rapport à la quantité initiale, en fonction des traitements décrits à la suite. a) Spectre FTIR obtenu après l'étape d'activation thermique du matériau Al-3.5-PDA (200 °C 1h). b) Spectre FTIR obtenu après saturation du matériau Al-3.5-PDA avec du formaldéhyde marqué sous une pression d'équilibre d'environ 1mbar. c) Spectre FTIR obtenu après rinçage de l'échantillon avec 100mL d'eau. d) Spectre FTIR obtenu après un rinçage cumulé de l'échantillon avec 100 mL d'eau. e) Spectre FTIR obtenu après une trempe de l'échantillon dans 100 mL d'eau pendant 3h. f) Spectre FTIR obtenu après une trempe supplémentaire de l'échantillon dans 100 mL d'eau pendant 3h. Les étapes sont cumulatives et réalisées à température ambiante.

Figure 3.23 : a) Spectres FTIR lors de la régénération thermique de l'échantillon Al-3.5-PDA dans la région spectrale $5500-400\text{ cm}^{-1}$; de haut en bas, Sat. : Spectre FTIR après saturation de l'échantillon avec du formaldéhyde à une pression d'équilibre de 0.1 mbar; 80 °C : Spectre FTIR après un plateau thermique à 80 °C (48h); 110 °C : Spectre FTIR cumulé après un plateau thermique à 110 °C (2h); ref. : Spectre FTIR de référence obtenu avant l'adsorption du formaldéhyde après dégazage sous vide dynamique (10^{-5} mbar) à 200 °C (1h). b) Spectres FTIR avec soustraction du spectre de l'échantillon activé dans la région spectrale de $3780-2280\text{ cm}^{-1}$ lors de la réactivation thermique.

1. Introduction

Ce chapitre s'intéresse à l'étude des sites actifs lors de l'adsorption du formaldéhyde. Dans cette étude, les matériaux ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Des compléments de ce chapitre peuvent être trouvés en annexe 19 (détaillant des généralités, les cellules *in situ* ainsi que quelques compléments expérimentaux)

2. Partie Expérimentale

2.1 Protocole expérimental *in situ* classique

La première étape de l'expérimentation est d'activer l'échantillon sous vide dynamique pour nettoyer la surface des impuretés éventuelles et enlever l'eau, pour ainsi libérer le volume poreux. L'activation est effectuée selon le protocole suivant :

- (i) Montée en température jusqu'à 250 °C (200 °C/100 °C température pouvant varier en fonction de la stabilité thermique des matériaux) en 30 minutes.
- (ii) Palier de 2 heures à 250 °C (température pouvant varier en fonction de la stabilité thermique des matériaux).
- (iii) Descente jusqu'à température ambiante en 30 minutes.

Après l'activation, la molécule sonde est envoyée progressivement, par des petites doses connues jusqu'à la saturation du matériau, l'adsorption s'effectue à température ambiante. Cet outil, permet une estimation des quantités adsorbées sous atmosphère contrôlée ainsi qu'une « vision » des interactions entre matériau et molécule sonde.

Le formaldéhyde en phase gaz est obtenu via la décomposition thermique du paraformaldéhyde à 70 °C au moyen d'un décapeur thermique dans un ballon en quartz, connecté au bâti et préalablement placé sous vide. Une technique similaire est employée pour obtenir le formaldéhyde deutéré en phase gaz.

Le paraformaldéhyde (pureté 95 %), le paraformaldéhyde deutéré (pureté 99,8 %), l'eau deutéré (pureté 99,8 %) ont été achetés chez Sigma Aldrich® et utilisés sans purification supplémentaire.

La pression de la molécule sonde est mesurée au moyen d'une jauge de pression (10^{-4} – 10^{-1} bar). Les spectres FTIR de transmission sont collectés dans le domaine spectral de 400-5500 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} , pour 64 scans, sur un spectromètre Nexus Nicolet équipé d'une séparatrice en KBr et d'un détecteur DTGS (deuterated triglycine sulfate detector).

2.2 Protocole expérimental deutération

La deutération de l'échantillon est réalisée de la façon suivante :

- (i) Activation du matériau comme indiquée dans le protocole expérimental *in situ* classique.
- (ii) Placement de l'échantillon sous une pression d'équilibre de 7.0 mbar d'eau deutéré pendant une heure.

(iii) Activation du matériau sous vide dynamique (10^{-6} mbar) à 100 °C pendant 15 minutes pour évacuer l'eau en phase gaz et l'eau adsorbée.

(iv) Le processus de placement de l'échantillon sous une pression d'équilibre et activation est répété un nombre de fois nécessaire pour aboutir à une deutération complète (proche de la totalité).

3. Résultats

3.1 Description des spectres FTIR formaldéhyde et formaldéhyde deutéré

Les spectres FTIR du formaldéhyde et du formaldéhyde deutéré obtenus à partir de la décomposition thermique respective du paraformaldéhyde et du paraformaldéhyde deutéré sont présentés figure 3.1 avec une description des bandes principales en accord avec la littérature (figure 3.2).

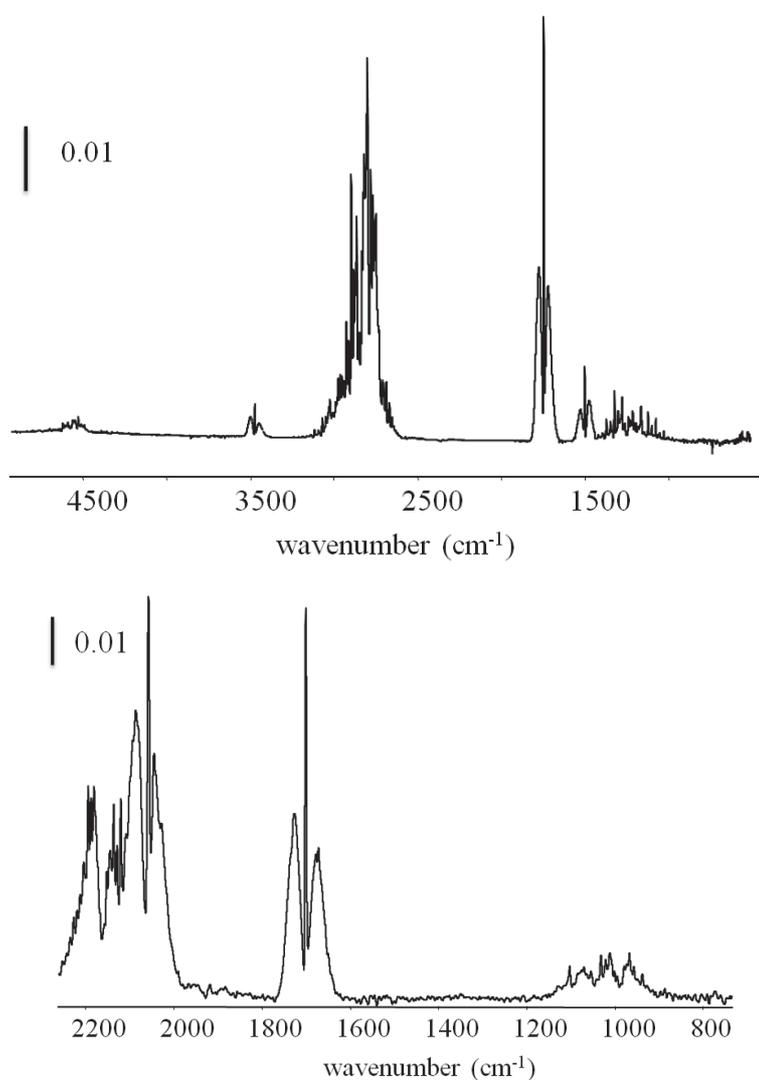


Figure 3.1 : Spectres FTIR obtenus à partir de la décomposition thermique du paraformaldéhyde et du paraformaldéhyde deutéré.

Bande	Description	H ₂ CO	D ₂ CO
v ₁	In phase CH ₂ (D ₂)	2780	2055
v ₂	C=O stretching	1743	1700
v ₃	CH ₂ (D ₂) scissoring	1503	1105
v ₄	Out-of-phase CH ₂ (D ₂)	2874	2159
v ₅	CH ₂ (D ₂) rocking	1280	990
v ₆	Out-of-plane C-H(D) bending	1167	938
2 v ₃	Overtone	2973	2208

Figure 3.2 : Description des bandes principales du formaldéhyde et du formaldéhyde deutéré (attribution [1]).

3.2 Caractérisation FTIR de l'échantillon Al-3.5-PDA

Le MOF Al-3.5-PDA ((Al(OH)PDA) ; PDA = 3,5-pyrazole dicarboxylate) été rapporté pour la première fois dans le brevet WO2016186454A1 [2] puis par Fathieh *et al.* [3]. Il est formé à partir de l'arrangement de chaînes infinies [Al(OH)]_∞ et du ligand acide 3,5-pyrazole dicarboxylique (figure 3.3 a) et b)). Ces derniers forment une structure en canaux unidimensionnels de 6 Å (figure 3.3 d)), avec une topologie **xhh** [3]. Les ligands pyrazoles successifs s'enchainent comme montré par la figure 3.3 c), avec une distance entre deux azotes voisins de 3.86 Å (au plus proche).

Le spectre FTIR du MOF Al-3.5-PDA (figure 3.4) présente deux bandes à 3699 et 3691 cm⁻¹ correspondant aux modes d'élongation ν(O-H) des groupements hydroxyles μ₂-OH des chaînes infinies de la charpente inorganique. La présence de cette double bande indique la présence de deux populations distinctes des groupements hydroxyles. Probablement en raison de la présence des pyrazolates, les groupements hydroxyles ne sont pas équivalents. Des phénomènes similaires ont été observés par d'autres études spectroscopiques sur des MOFs présentant à la fois des groupements hydroxyles et des amines, comme le MIL-53(Al)-NH₂, qui présente deux bandes distinctes pour les groupements hydroxyles 3700-3693 cm⁻¹, 3660 ou 3680 cm⁻¹ (la seconde étant attribuée aux populations hydroxyles en interactions avec les groupements amines) [4]. L'Al-3.5-PDA présente également deux bandes à 3430 et 3416 cm⁻¹ correspondant aux modes d'élongations ν(N-H) du ligand pyrazolate. Les modes d'élongation ν(C-H) apparaissent à 3153 cm⁻¹. L'ensemble de ces résultats est en accord avec les études et simulations théoriques DFT des dérivés pyrazolates [5], [6]. La bande large à 3333 cm⁻¹ pourrait correspondre à des perturbations des modes d'élongations ν(N-H) à cause d'interactions N...HN entre les pyrazoles voisins (liaison hydrogène entre le doublet non liant de l'azote pyridinique et l'hydrogène de l'azote pyrrolique). La position de cette bande semble cohérente avec une étude spectroscopique sur des pyrazoles en phase solide dont l'attribution est faite en ce sens [7]. Les bandes à 1692 et 1337 cm⁻¹ peuvent sans ambiguïté être attribuées aux modes de vibration en élongation antisymétriques et symétriques des groupements -(COO⁻) carboxylates du ligand organique chélatés aux chaînes infinies [Al(OH)]_∞ [4].

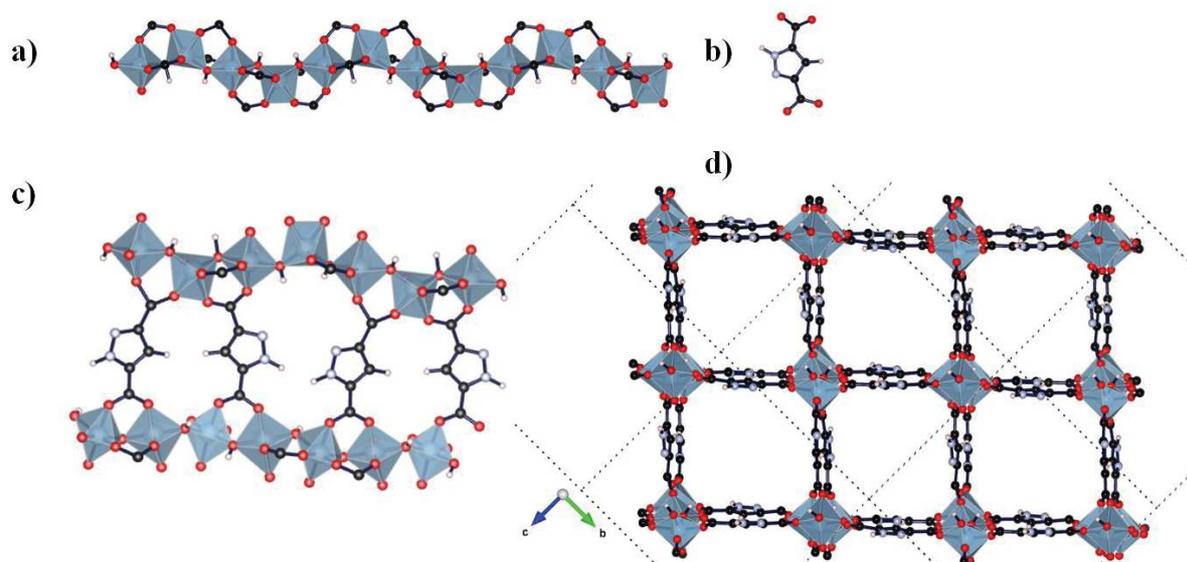


Figure 3.3 : a) Chaines $[Al(OH)(-COO)_2]_{\infty}$ b) Ligand acide 3-5-pyrazole dicarboxylique c) Arrangements des ligands 3-5-pyrazolates et des chaines $[Al(OH)(-COO)_2]_{\infty}$ d) Structure du MOF Al-3.5-PDA : C (noir), N (bleu), O (rouge), Al et polyèdres Al-O (bleu clair) (les mailles élémentaires sont indiquées en pointillé).

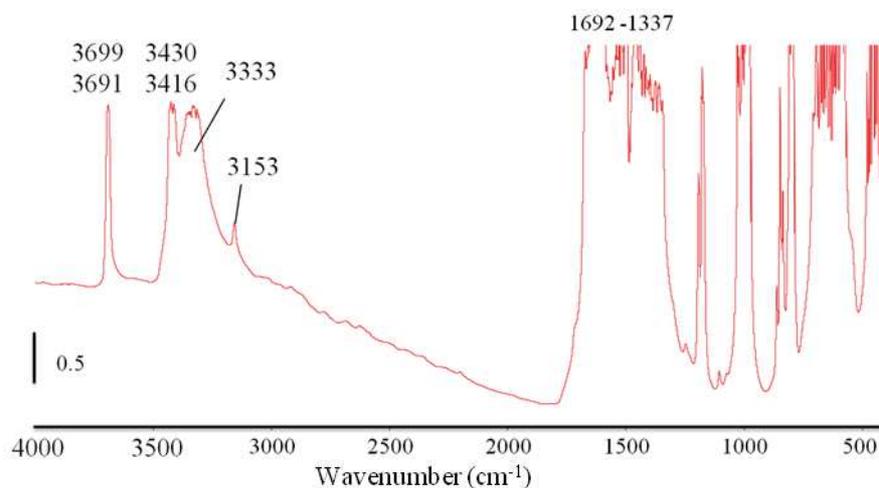


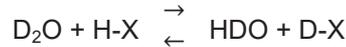
Figure 3.4 : Spectres FTIR de l'échantillon Al-3.5-PDA après activation thermique.

3.3 Caractérisation FTIR Al-3.5-PDA deutéré

La deutération est une technique spectroscopique relativement courante pour différencier des modes de vibration où l'hydrogène est concerné, par exemple pour identifier les modes $\nu(OH)/\nu(NH)$ des groupements hydroxyles ou groupements amines [4]. L'échange H/D est l'unique moyen de prouver si un mode de vibration implique ou non un atome d'hydrogène. De plus, le fait de deutérer un échantillon améliore la qualité des spectres. En outre, cette technique permet également de juger l'accessibilité/la disponibilité des groupements

fonctionnels dans un échantillon. À noter également que les groupements -OD, sont légèrement moins acides en comparaison des groupements -OH.

D'un point de vue théorique, l'eau deutérée s'adsorbant dans la porosité du matériau va réaliser un échange isotopique avec les protons des sites spécifiques selon la réaction suivante.

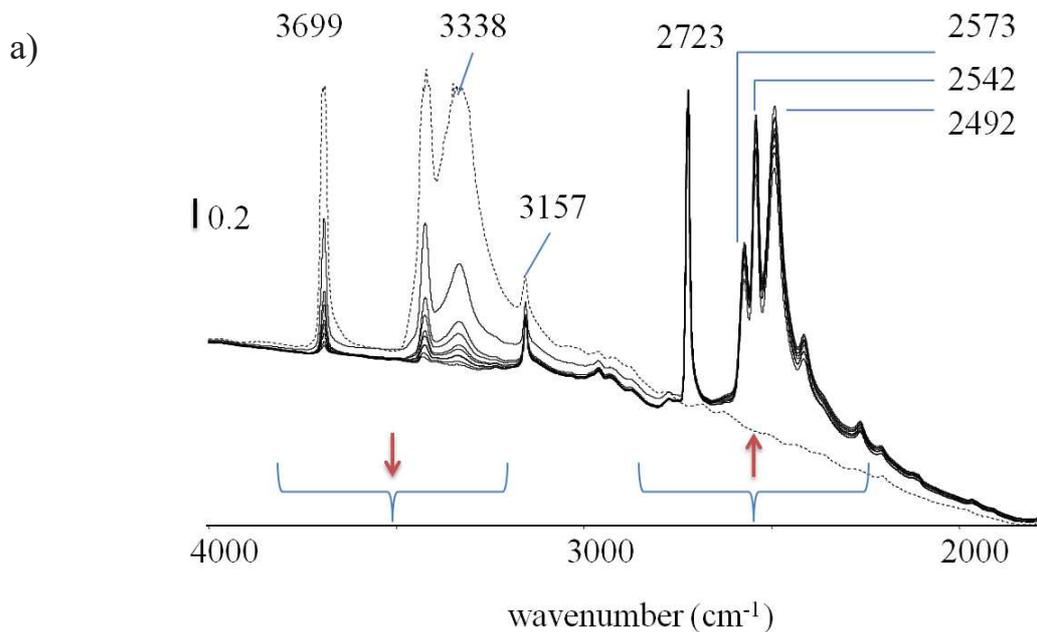


Avec H-X représentant un site acide Brønsted susceptible d'être échangé.

Spectroscopiquement parlant, le fait de remplacer un proton H avec son isotope D (ou 2H) induit un changement dans la masse réduite du vibrateur, ce qui se caractérise par un changement quantifiable dans les fréquences de vibrations. En l'occurrence une modification d'un proton H par son isotope D induit le déplacement de la fréquence d'absorption en élancement $\nu(X-H)$ vers des fréquences d'adsorption plus basses (en considérant uniquement l'effet de masse). La valeur théorique de ce déplacement pour des vibrations en élancement peut être calculée dans l'approximation de Born-Oppenheimer, en considérant la conservation de la valeur de la constante de liaison chimique avec l'équation suivante [4], [1] :

$$i = \frac{\nu_{XH}}{\nu_{XD}} = \sqrt{\frac{\mu_{XD}}{\mu_{XH}}}$$

Avec μ_{XH} et μ_{XD} les masses réduites des vibrateurs respectifs X-H et X-D. Il s'agit d'une approximation qui fonctionne dans des cas simples (pour des molécules diatomiques). Dans le cas des molécules polyatomiques, la réalité est plus complexe même dans le cas de l'approximation harmonique [8].



b)

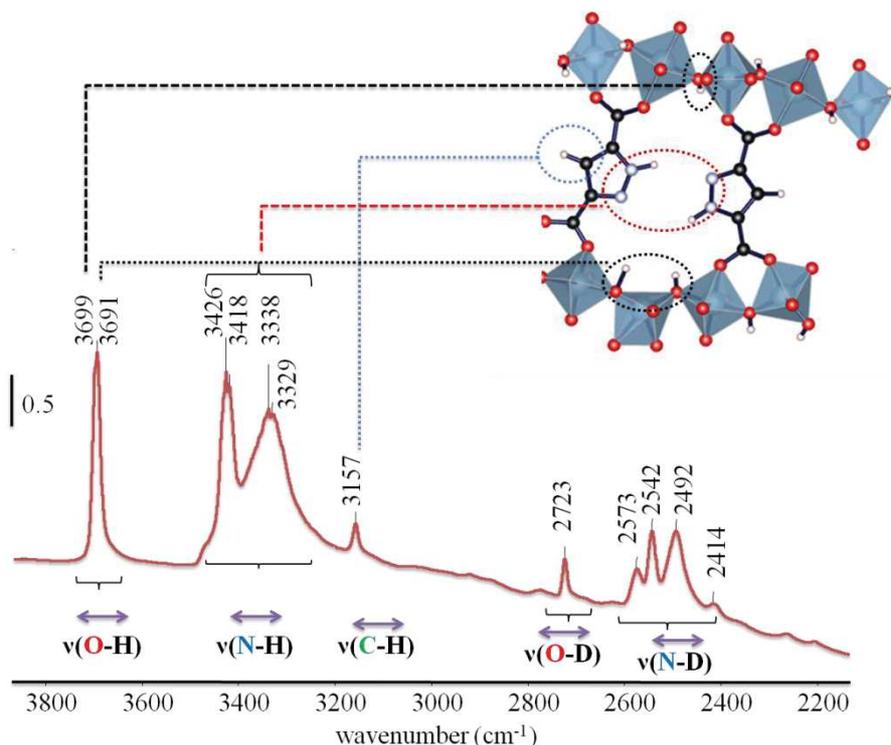


Figure 3.5 : Spectres FTIR obtenue lors de la deutération de l'échantillon Al-3.5-PDA et attribution des bandes. a) Spectres d'un échantillon Al-3.5-PDA lors des étapes de deutération. Spectre en pointillé correspond à un échantillon non deutéré. La flèche de gauche correspond à la diminution du nombre de groupements μ_2 -OH et N-H au cours de la deutération. La flèche de droite correspond à l'augmentation des groupements μ_2 -OD et N-D au cours de la deutération. b) Spectres FTIR d'un échantillon Al-3.5-PDA partiellement deutéré avec les différentes attributions.

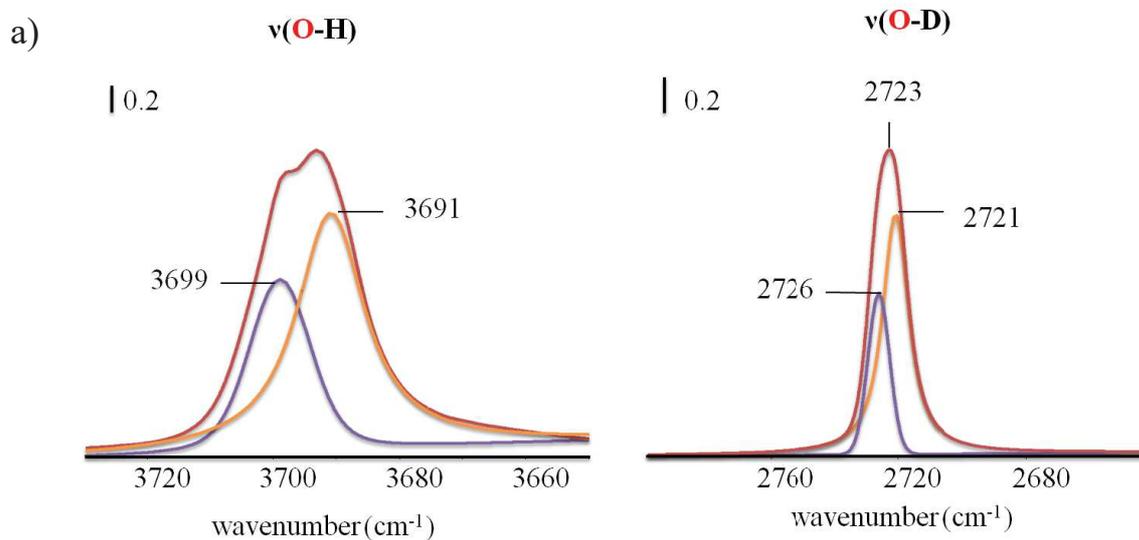
Le matériau Al-3.5-PDA est deutéré comme décrit dans la section expérimentale. La deutération progressive du matériau est mise en évidence (figure 3.5) par un déclin progressif des modes de vibration en élongation $\nu(\text{O-H})$ des groupements μ_2 -OH à $3699\text{-}3691\text{ cm}^{-1}$ et l'apparition des modes $\nu(\text{O-D})$ à $2726\text{-}2721\text{ cm}^{-1}$ avec un déplacement isotopique de 1.357, cohérent avec une valeur théorique de 1.374. En effet, de façon systématique les valeurs expérimentales des déplacements isotopiques sont inférieures aux valeurs théoriques en raison de l'anharmonicité dans le cas des vibrations d'élongation [4].

Il est également possible d'observer un déclin progressif des bandes $\nu(\text{NH})$ à $3430\text{-}3416\text{ cm}^{-1}$ et l'apparition des bandes $\nu(\text{ND})$ à $2545\text{-}2538\text{ cm}^{-1}$ avec un déplacement isotopique de 1.347 cohérent avec la référence [9].

Notons que les bandes $\nu(\text{CH})$ à 3157 cm^{-1} , ne sont pas impactées par la deutération de l'échantillon, puisque leur aire relative ne varie pas au cours des différents équilibres en présence d'eau deutérée.

Notons également le déclin progressif des bandes à $3338\text{-}3329\text{ cm}^{-1}$ avec l'apparition de deux bandes à 2573 et 2491 cm^{-1} , comme indiqué dans la référence [9] ; cela pourrait être dû à une forte résonance de Fermi entre les vibrations $\nu(\text{NH})$ et les modes de fréquence inférieure, pouvant indiquer une interaction entre les ligands pyrazolates dans la structure de l'Al-3.5-PDA par liaison hydrogène (figure 3.5 b)). **Les expériences de deutération permettent ici de mettre en évidence des interactions entre les ligands pyrazolates successifs au sein de la structure du MOF Al-3.5-PDA.**

Il convient de noter qu'au cours de la deutération, un équilibre se produit entre : (i) les sites acides de Brønsted - sites basiques **avec l'hydrogène** et (ii) les sites acides Brønsted - sites basiques **avec le deutérium**. C'est pourquoi l'échantillon n'est pas totalement deutéré après plusieurs étapes d'équilibre. Environ 5,5 % des groupements μ_2 -OH (des chaînes inorganiques) et 4 % des NH pyrazoliques restent inchangés après plusieurs équilibres. Globalement, cela démontre une excellente accessibilité des sites acides Brønsted et des sites basiques. La figure suivante (3.6) montre la déconvolution des bandes et résume l'attribution des groupements μ_2 -OH et NH ainsi que les déplacements isotopiques relatifs.



OH group	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{OD})$	i	i^{-1}
μ_2 -OH	3699	2726	1.357	0.737
μ_2 -OH	3691	2721	1.356	0.737

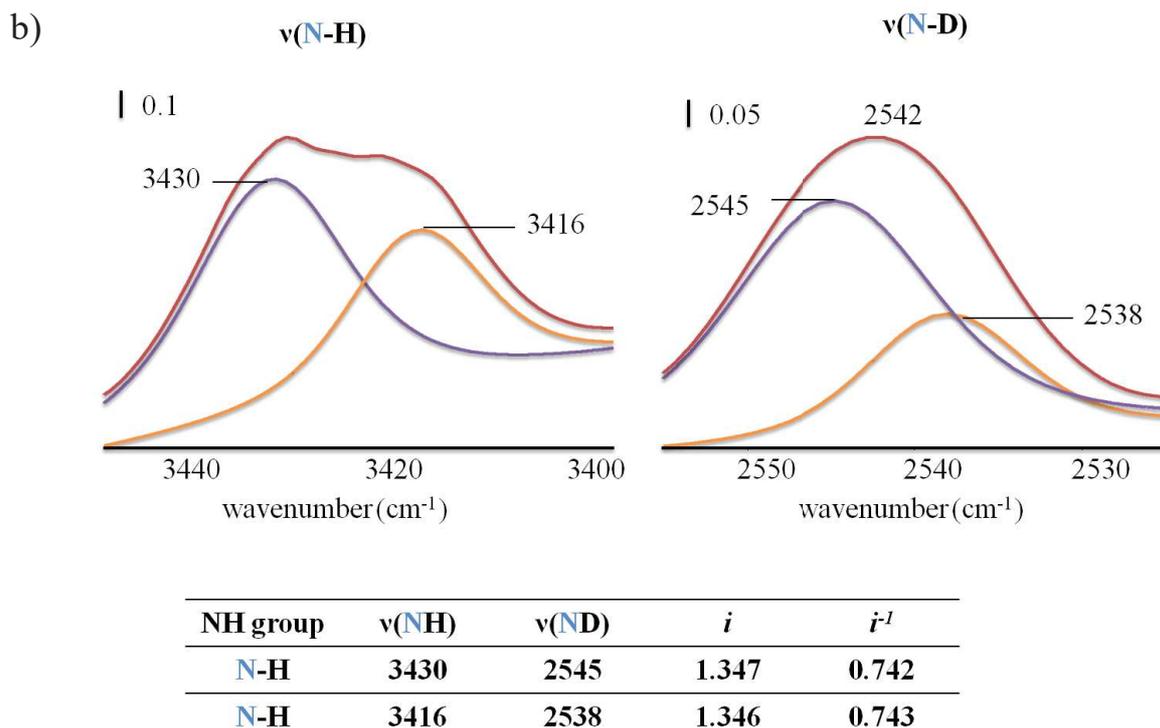


Figure 3.6 : Spectre FTIR d'un échantillon AI-3.5-PDA partiellement deutéré. Rouge : spectre FTIR expérimental, violet/jaune : spectres déconvolués. a) Dans la région spectrale 3720 – 3660 cm^{-1} et 2760 – 2680 cm^{-1} b) Dans la région spectrale 3450 – 3400 et 2560 – 2530 cm^{-1}

3.4 Caractérisation de l'interaction entre le formaldéhyde et un échantillon AI-3.5-PDA

L'adsorption de formaldéhyde par l'échantillon AI-3.5-PDA est réalisée à température ambiante en envoyant des doses connues de formaldéhyde. Les spectres FTIR obtenus après chaque dose sont présentés figure 3.7 :

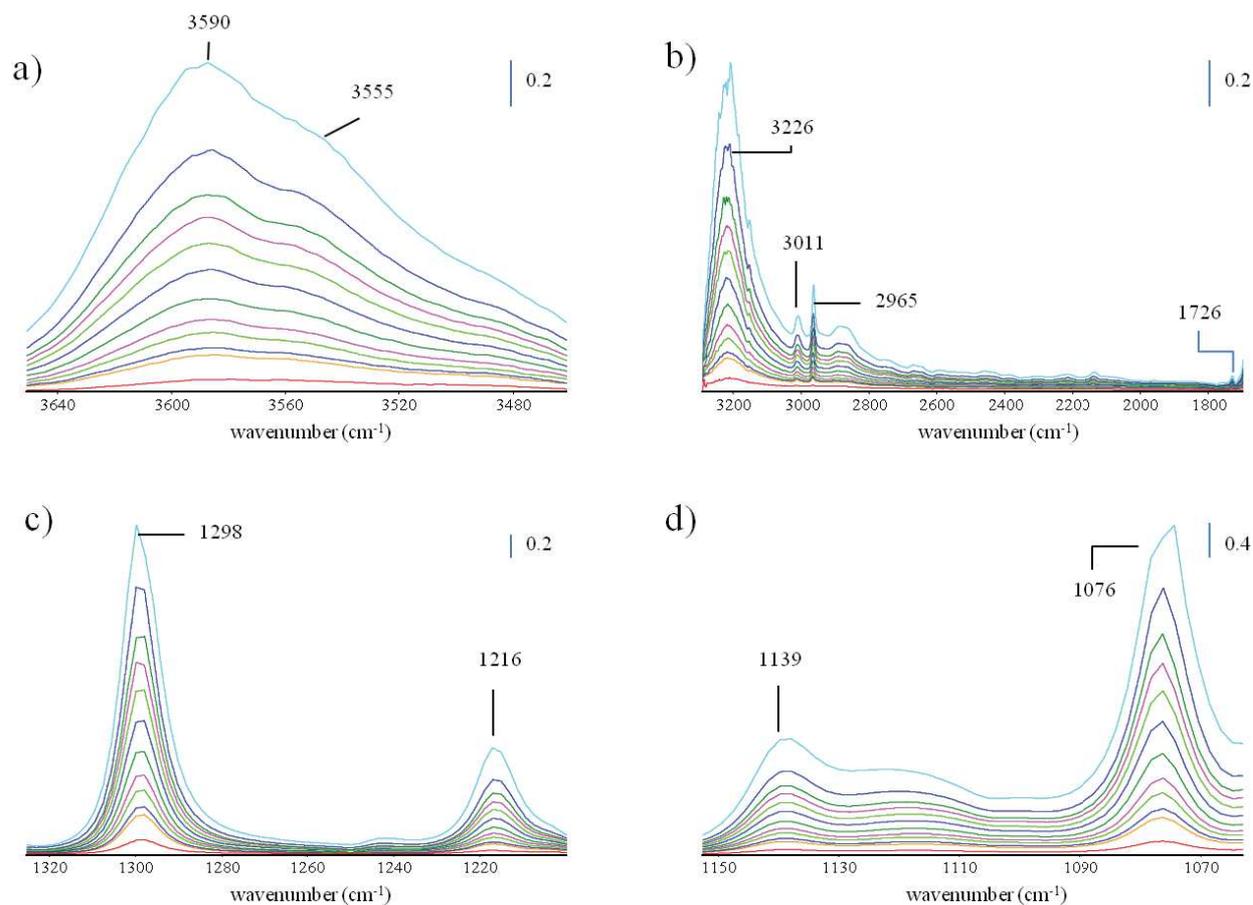


Figure 3.7 : Spectres FTIR obtenus lors de l'adsorption de formaldéhyde par un échantillon l'Al-3.5-PDA (avec soustraction du spectre de l'échantillon activé).

En considérant les bandes principales formées, il est possible sans ambiguïté de caractériser la formation d'un alcool primaire (groupements oxyméthyles). Caractérisée par : (i) L'apparition progressive de la bande à 1076 cm^{-1} avec une forte intensité, attribuée aux modes $\nu(\text{C-O})$; (ii) l'apparition de la bande à 1298 cm^{-1} qui correspond aux modes O-H en déformation (bending) et aux modes d'agitation longitudinale (waging) des groupements CH_2 ; (iii) l'apparition de la bande à 1216 cm^{-1} , caractéristique des vibrations O-H de flexion dans le plan (in plane bending) ; et enfin, (iv) l'apparition de la bande à 1139 cm^{-1} caractéristique des vibrations de bascule (rocking) des groupements $-\text{CH}$ [10][11]. **L'ensemble de ces bandes permet d'affirmer qu'un alcool primaire s'est formé (comme montré figure 3.9 a) b)).**

Ces résultats indiquent par conséquent un phénomène de chimisorption du formaldéhyde, lors de l'adsorption, par ouverture de la double liaison $\text{C}=\text{O}$ et donc une interaction entre la surface de l'Al-3.5-PDA et le carbone du formaldéhyde.

De plus, le formaldéhyde adsorbé interagit par liaison hydrogène avec les groupements hydroxyles des chaînes inorganiques de l'Al-3.5-PDA. Cela est notamment montré (figure 3.7 a)) par (i) l'érosion progressive des bandes $\nu(\text{O-H})$ à 3699-3691 cm^{-1} (caractéristiques des groupements $\mu_2\text{-OH}$) lors de l'ajout successif des doses de formaldéhyde, (ii) la formation d'un point isobestique (point auquel l'absorbance reste constante au cours d'un phénomène) à 3301 cm^{-1} et (iii) l'apparition d'une bande large à 3417-3336 cm^{-1} caractéristique de la liaison hydrogène.

En se référant à la littérature d'adsorption du formaldéhyde, pour des cas sans rupture partielle ou totale de la double liaison C=O du formaldéhyde [12], [13], la bande des vibrations en élongation $\nu(\text{C}=\text{O})$ caractéristique du formaldéhyde adsorbé doit apparaître vers 1720 cm^{-1} , avec un « red shift » de 20 cm^{-1} en comparaison du formaldéhyde en phase gazeuse (« red shift » est un terme qui caractérise un déplacement de la fréquence de vibration vers des fréquences plus basses, « blue shift » son contraire). Il est possible d'observer figure 3.8 a), (i) l'apparition d'une bande dans le positif avec une faible intensité à 1727 cm^{-1} , (ii) une bande dans le négatif à 1714 cm^{-1} et (iii) un point isobestique à 1718 cm^{-1} . Ce phénomène peut davantage s'apparenter à une légère déformation structurale de l'Al-3.5-PDA qu'à la vibration en élongation $\nu(\text{C}=\text{O})$ du formaldéhyde. L'adsorption du formaldéhyde deutéré (figure 3.8 c)) permet d'ailleurs de discriminer une attribution de la bande à 1727 cm^{-1} aux vibrations en élongation $\nu(\text{C}=\text{O})$ du formaldéhyde deutéré. En effet, dans le cas de l'adsorption du formaldéhyde deutéré, par effet de masse, cette bande subirait un déplacement (d'environ 40 cm^{-1} en reprenant la position relative des modes de vibration du formaldéhyde en phase gazeuse figure 3.2 et figure 3.8 a) et c)) vers des nombres d'onde plus bas, ce qui n'est pas le cas ici. Ainsi, l'interaction majoritaire (dans la limite de la saturation des sites spécifiques -N-NH du pyrazole et $\mu_2\text{-OH}$), s'effectue via l'ouverture de la double liaison C=O. En d'autres termes, il n'y aurait pas d'interaction unique par liaison hydrogène permettant d'exclure sans ambiguïté les interactions c) et d) figure 3.9 au profit des interactions a) et b) figure 3.9.

Il est également possible d'observer l'apparition d'une bande à 3152 cm^{-1} dans le positif avec une bande à 3157 cm^{-1} dans le négatif, il pourrait s'agir d'une légère déformation structurale au niveau des -CH du ligand pyrazolate lors de l'adsorption du formaldéhyde (figure 3.8 b)).

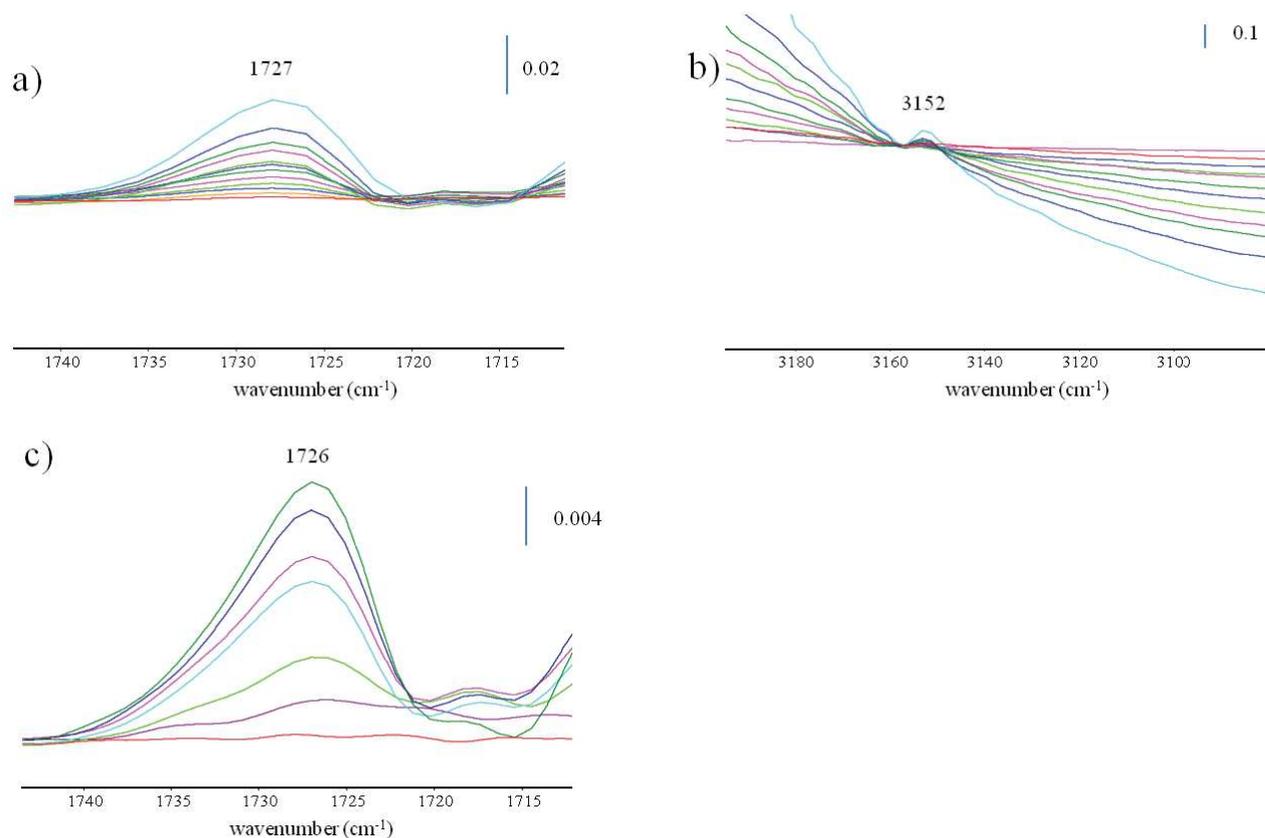


Figure 3.8 : Spectres FTIR lors de l'adsorption du formaldéhyde et formaldéhyde deutéré par un échantillon Al-3.5-PDA a) et b) Spectres FTIR de l'adsorption du formaldéhyde (H_2CO) par un échantillon Al-3.5-PDA ; c) Spectres FTIR de l'adsorption du formaldéhyde deutéré (D_2CO) par un échantillon Al-3.5-PDA. Dans les différents cas, spectres avec soustraction du spectre de l'échantillon activé.

Par ailleurs, dans la région spectrale $3450\text{-}3035\text{ cm}^{-1}$ (figure 3.7 b)), il est possible d'observer : (i) une double érosion progressive, celle des vibrations en élongation $\nu(\text{N-H})$ $3430\text{-}3416\text{ cm}^{-1}$ et celle de la bande complexe à $3338\text{-}3329\text{ cm}^{-1}$. On peut également observer (ii) un point isobestique à 3301 cm^{-1} et (iii) l'apparition d'une bande complexe à $3289\text{-}3034\text{ cm}^{-1}$. Il pourrait s'agir de l'interaction entre le groupement oxyméthyle formé, lequel se stabilise sur le doublet non liant de l'azote pyridinique par liaison hydrogène.

Notons que la proximité des groupements pyrazoles au sein de la structure du MOF Al-3.5-PDA donne la possibilité au groupement oxyméthyle formé de se stabiliser via une double liaison hydrogène (sur le groupement $\mu_2\text{-OH}$ et l'azote d'un pyrazole voisin (figure 3.10 a) et b)). Cela est notamment appuyé par des expériences de TPD (temperature-programmed desorption) qui montre le fait que les perturbations des groupements $\mu_2\text{-OH}$ et NH disparaissent simultanément (annexe 19). Qualitativement, il est possible d'estimer les distances interatomiques dans le système figure 3.10 b). Les distances et angles dans le triangle formé par les atomes N_1 , N_2 et O_1 (figure 3.10 b) (oxygène des groupements $\mu_2\text{-OH}$, les azotes de deux pyrazoles consécutifs) sont estimés à partir de la structure proposée par Fathieh *et al.* [3]. A partir du rapport de $(\nu_{\text{OH}} - \nu_{\text{OH}\cdots\text{O}})/\nu_{\text{OH}} = 2.9\%$ il est possible de qualitativement estimer la distance $\text{O}_1\text{-O}_F$ sur base de données de Novak *et al.* [14], à environ 2.7 \AA . En considérant les distances usuelles N-C (1.47 \AA), C-O (1.43 \AA) avec un angle 109° , un calcul à partir de la loi des sinus donne une distance approximative $\text{N}_1\text{-O}_F$ de 2.58 \AA . La distance $\text{O}_F\text{-N}_2$ peut être estimée qualitativement à partir du déplacement $(\nu_{\text{NH}} - \nu_{\text{NH}\cdots\text{O}})/\nu_{\text{NH}} = 5.8\%$, à environ 2.8 \AA (à partir de données sur des imidazoles [14]). Permettant ainsi de positionner l'oxygène du groupement oxyméthyle dans le système considéré (figure 3.10). L'oxygène se positionne dans un plan supérieur au système $\text{N}_1\text{O}_1\text{N}_2$ (figure 3.10 b)). Cela met en évidence la possibilité d'une double stabilisation du groupement oxyméthyle formé, avec un positionnement qualitatif du groupement oxyméthyle dans la structure cristalline du MOF Al-3.5-PDA.

En résumé, l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA s'effectue via une chimisorption. Des analogies de ce phénomène ont déjà été reportés à l'échelle moléculaire, avec notamment la formation d'intermédiaires de Mannich stables, formation issue de réactions entre le formaldéhyde et des pyrazoles en phase liquide non aqueuse [15]. Ce type de réaction est souvent utilisé en synthèse organique pour la protection des pyrazoles [16], [17], [18] mais **rapporté ici pour la première fois en phase gaz et sur un solide poreux.**

Vraisemblablement, la réaction entre l'Al-3.5-PDA et le formaldéhyde s'effectue par le doublet non liant de l'azote pyridinique du pyrazole, réagissant sur le carbone du formaldéhyde en formant une liaison covalente. Il s'ensuit la perte du proton de l'azote pyrrolique, formant un groupement oxyméthyle. Le groupement oxyméthyle formé se stabilise alors via une liaison hydrogène sur les groupements $\mu_2\text{-OH}$ des chaînes inorganiques (et/ou sur le doublet non liant de l'azote pyridinique du cycle) (figure 3.9 a) et b) ; figure 3.10). L'adsorption de formaldéhyde est ainsi promue via un effet synergique entre les groupements pyrazoles et les groupements hydroxyyles de l'Al-3.5-PDA. La figure 3.11 résume l'attribution des bandes ainsi que les interactions possibles au vue des résultats entre les sites spécifiques de l'Al-3.5-PDA et le formaldéhyde.

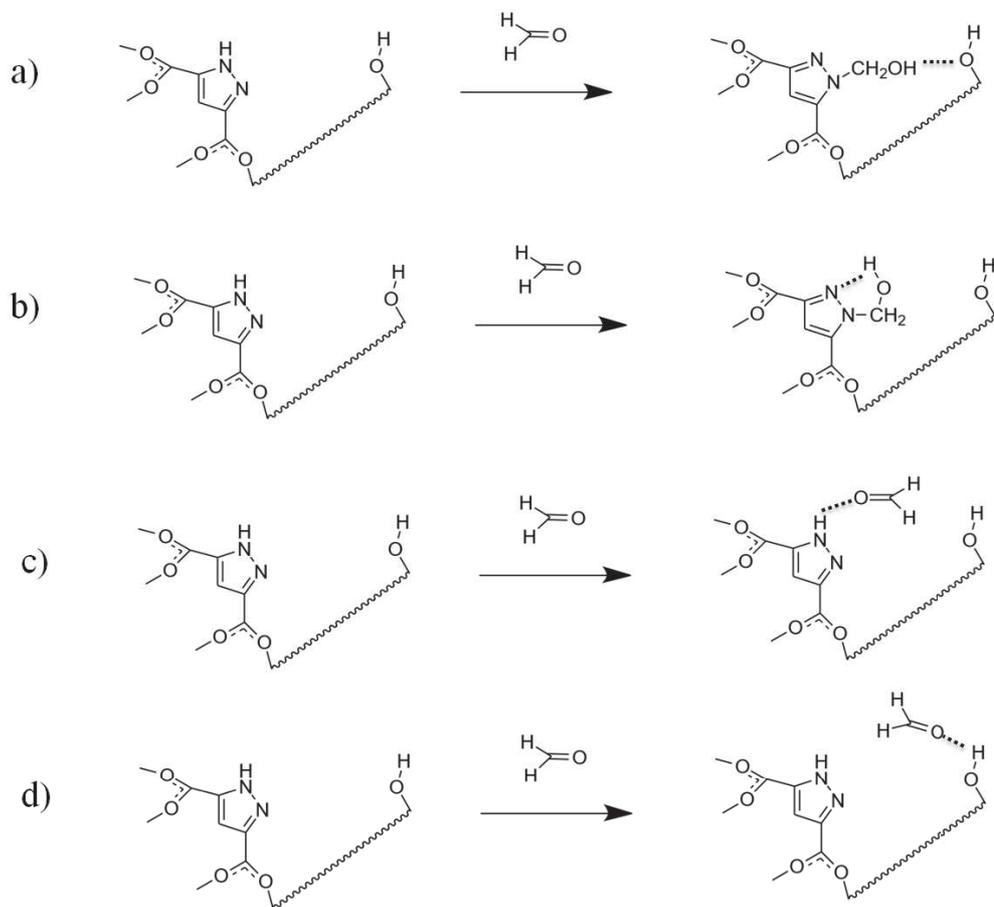


Figure 3.9 : Représentation schématique possible de l'interaction entre le formaldéhyde, le ligand pyrazole et les groupements μ_2 -OH du MOF Al-3.5-PDA a) formation des groupements oxyméthyles après réaction du formaldéhyde sur le ligand pyrazole et stabilisation par liaison hydrogène sur les groupements μ_2 -OH des chaînes inorganiques, b) formation des groupements oxyméthyles après réaction du formaldéhyde sur le ligand pyrazole et stabilisation par liaison hydrogène sur le doublet de l'azote pyridinique, c) interaction du formaldéhyde par liaison hydrogène avec l'azote pyrrolique, d) interaction du formaldéhyde par liaison hydrogène avec le groupement μ_2 -OH.



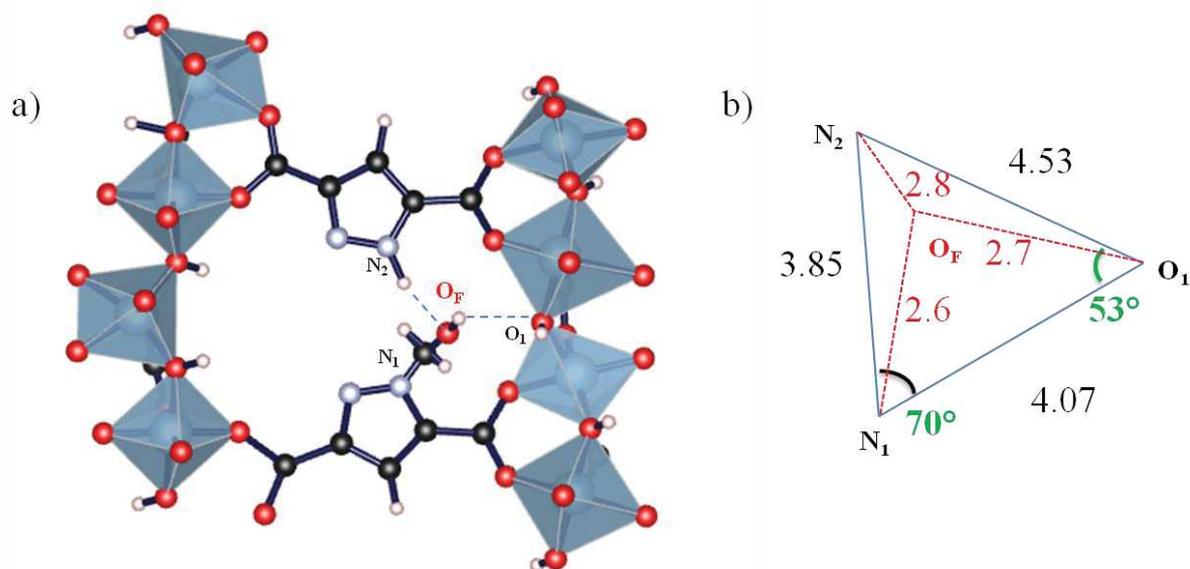


Figure 3.10 : a) Représentation schématique possible de l'interaction entre le groupement oxyméthyle, les groupements μ_2 -OH et pyrazole voisin (stabilisation via double liaison hydrogène). (NB : les pyrazoles sont dans des plans différents) b) Représentation des distances possibles (en Å) entre l'oxygène du groupement oxyméthyle et le système considéré (NB : l'oxygène du groupement oxyméthyle est dans un plan supérieure du système $N_1O_1N_2$).

Bande (cm^{-1})	Description
3590-3555	μ_2 O--HO (oxymethyl) hydrogen bonding
3226	N--HO(oxymethyl) hydrogen bonding
3011-2965	ν (C-H) (oxymethyl)
1298	O-H deformation/ CH_2 wagging
1216	O-H bending in plan vibration
1139	CH rock
1076	ν (C-O)

Figure 3.11 : Attribution des bandes caractéristiques lors de l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA.

3.5 Etude de l'interaction entre le formaldéhyde et l'Al-3.5-PDA deutéré.

L'adsorption d'une molécule sonde sur un échantillon partiellement deutéré permet de lever des ambiguïtés sur l'interprétation des bandes via l'utilisation des déplacements isotopiques [19]. La figure 3.12 présente les spectres FTIR obtenus lors de l'adsorption du formaldéhyde à température ambiante par un échantillon Al-3.5-PDA partiellement deutéré. Il est possible de confirmer la formation de liaisons hydrogènes entre les groupements μ_2 -OH des chaînes inorganiques. Cela est montré dans le cas d'un échantillon partiellement deutéré par : (i) la diminution des bandes $\nu(\text{O-H})/\nu(\text{D-H})$ 3699-2726 ; 3691-2721 cm^{-1} (ii) la formation des points isobestiques à 3301-2719 cm^{-1} et (iii) l'apparition progressive de liaisons hydrogènes $\nu(\text{OH-O})/\nu(\text{OD-O})$ à 3590-2644 cm^{-1} avec un shift isotopique i de 1.358 (i^{-1} de 0.736), cohérent avec un shift théorique $\nu(\text{O-H})/\nu(\text{O-D})$ de 1.37.

Il est possible d'observer : (i) une diminution progressive des bandes $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{N-D})$ caractéristique des groupements pyrazoles vers 3430-2545 ; 3416-2538 cm^{-1} (ii) une formation de point isobestiques à 3403-2530 cm^{-1} et (iii) une formation d'une bande 3398-2529 cm^{-1} avec un shift isotopique i de 1.344 cm^{-1} (i^{-1} de 0.744). Il pourrait s'agir de la liaison (N-H)/(N-D), puisque le shift isotopique pour cette bande est cohérent avec une valeur expérimentale précédemment obtenue pour les bandes $\nu(\text{N-H})/\nu(\text{N-D})$ lors de la deutération de l'échantillon.

De plus, il est également possible d'observer : (i) la diminution des bandes à 3323-2484 cm^{-1} , (ii) la formation de points isobestiques à 3295-2467 cm^{-1} et (iii) la formation de bandes larges à 3226-2386 cm^{-1} avec un shift isotopique i de 1.352 cm^{-1} (i^{-1} de 0.740). Ces caractéristiques peuvent correspondre aux liaisons hydrogènes ($_{\text{oxy}}\text{methylOH--N}$) et ($_{\text{oxy}}\text{methylOD--N}$).

L'adsorption de formaldéhyde sur un échantillon partiellement deutéré permet ainsi de confirmer la formation de liaisons hydrogènes entre les groupements oxyméthyles ($_{\text{oxy}}\text{methylOH--N}$) et μ_2 -OH ($_{\text{oxy}}\text{methylOH--OH } \mu_2$), avec des déplacements isotopiques cohérents avec le positionnement de l'oxygène du groupement oxyméthyle dans la structure (en terme de distances proposées [14]).

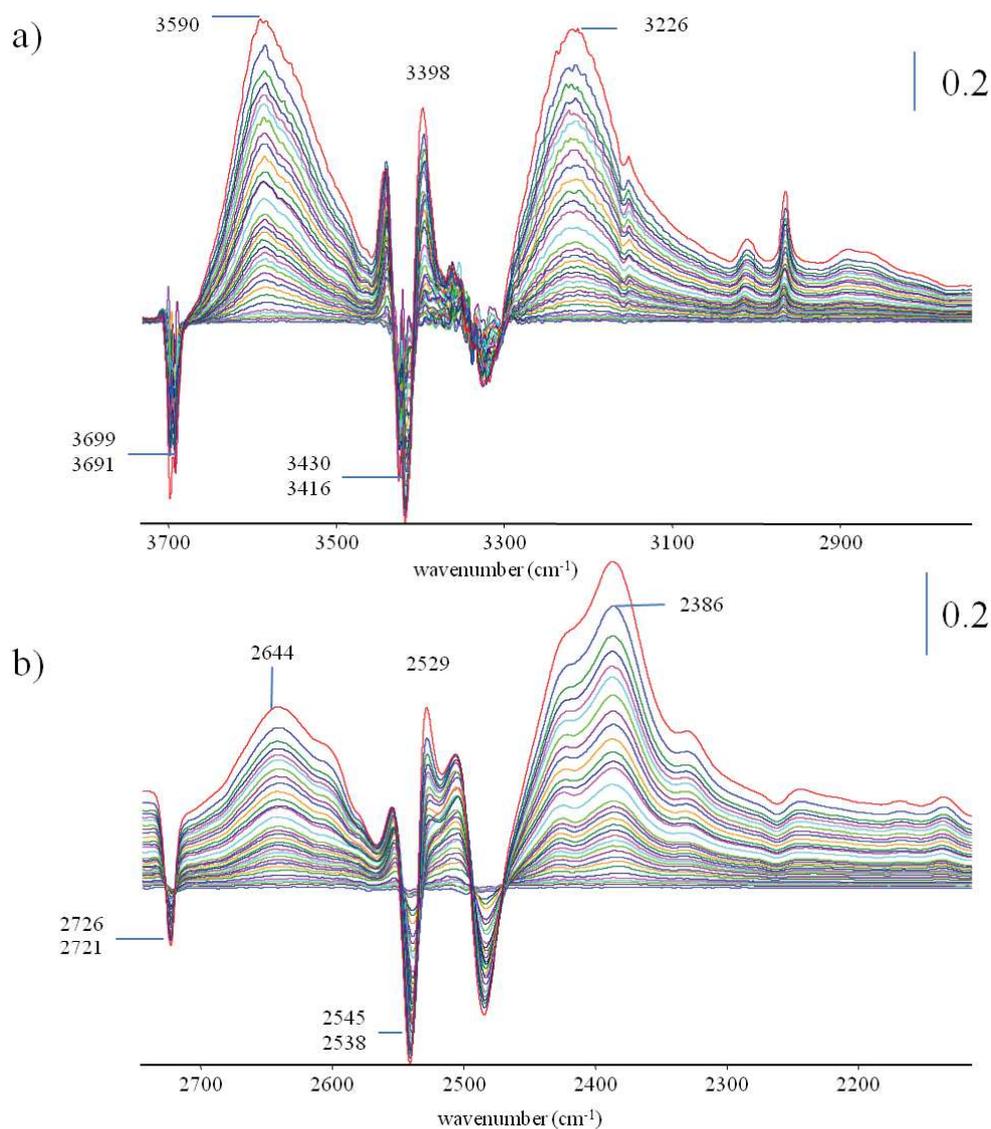


Figure 3.12 : Spectres FTIR lors de l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA partiellement deutéré. a) Dans la région spectrale 3720-2783 cm^{-1} b) Dans la région spectrale de 2750-2100 cm^{-1} .

3.6 Caractérisation de l'interaction entre le formaldéhyde deutéré et un échantillon Al-3.5-PDA.

La figure 3.13 présente une comparaison entre les spectres obtenus lors de l'adsorption du formaldéhyde et formaldéhyde deutéré pour un échantillon Al-3.5-PDA dans la région spectrale 3050-1960 cm^{-1} . Une attribution non ambiguë des bandes dans la région spectrale des groupements C-H est complexe, notamment en raison de l'existence de couplages « stretch-bend » de Fermi [20], [21]. Dans le cas de l'adsorption du formaldéhyde il est possible d'observer 4 bandes à 3011, 2965, 2893, 2860 cm^{-1} . Dans le cas de l'adsorption du formaldéhyde deutéré par un échantillon Al-3.5-PDA dans la région caractéristique des groupements C-D, il est possible d'observer 4 bandes à 2268, 2166, 2105, 1996 cm^{-1} . Le shift isotopique théorique i pour ce type de bandes est de 1.363. En considérant les bandes dans l'ordre, il est possible de donner les shifts isotopiques

expérimentaux suivants : 1.328 ; 1.369 ; 1.376 ; 1.433. Ces bandes sont caractéristiques des groupements C-H/C-D et pourraient correspondre : (i) aux vibrations en élongation $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ et $\nu_s(\text{CH}_2)$ de deux populations de groupements oxyméthyles distinctes ou bien (ii) pourraient correspondre aux vibrations $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ et $\nu_s(\text{CH}_2)$ et $\nu(\text{CH}_2)$ et $2\delta(\text{CH}_2)$ en résonance de Fermi. L'existence de deux populations de groupements oxyméthyles est supportée par l'existence d'équilibres tautomères dans la structure des pyrazoles [22]. Concernant la deuxième hypothèse, l'utilisation du formaldéhyde deutéré est sensé réduire les effets des couplages entre les vibrations [23]. En toute rigueur, il faudrait avoir une visibilité sur la bande $\delta(\text{CH}_2)$, que l'on attend vers 1450 cm^{-1} (1120 cm^{-1} pour la version deutérée) [1], masquée par les bandes structurelles du matériau.

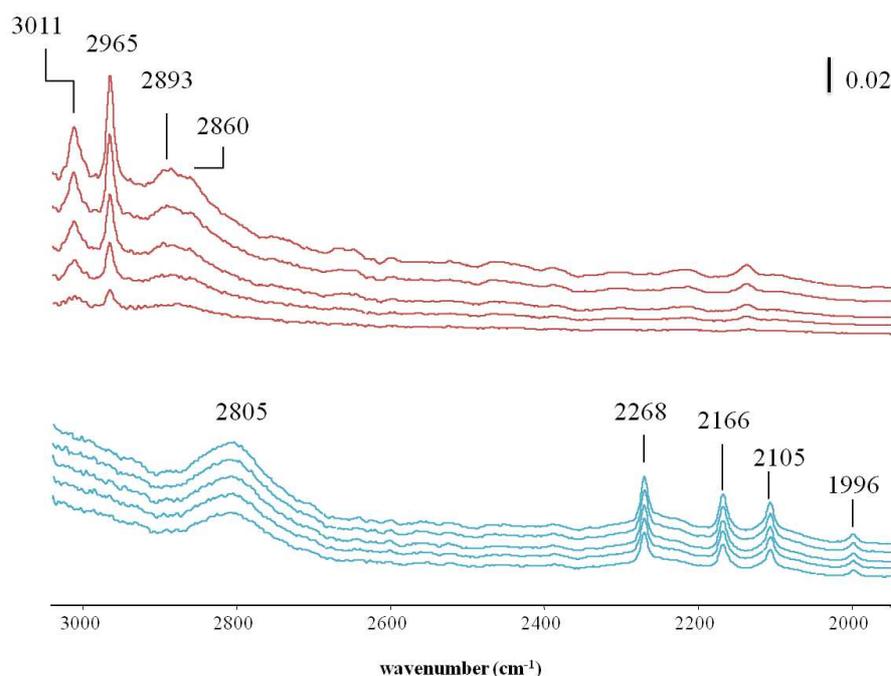


Figure 3.13 : Spectres FTIR lors de l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA (rouge) ; spectres FTIR lors de l'adsorption du formaldéhyde deutéré par un échantillon Al-3.5-PDA (bleu) dans la région spectrale $3050\text{-}1960 \text{ cm}^{-1}$.

3.7 Caractérisation des interactions entre le formaldéhyde et le DUT-67(Zr)-PZDC

Il est intéressant de souligner que ce type d'interaction n'est pas seulement limité au cas de l'Al-3.5-PDA. En effet, des interactions semblables ont lieu lors de l'adsorption du formaldéhyde par le MOF microporeux construit à partir de clusters $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4$ 8 fois liés par des ligands acide-3.5-pyrazoles dicarboxyliques noté DUT-67(Zr)-PZDC (figure 3.14) pour former une structure 3D poreuse $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{PZDC})_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ ayant une topologie **reo**, avec deux types de pores d'un diamètre de 16.6 Å (cuboctaédriques) et 8.8 Å (octaédriques) [24]. Rappelons que cette structure possède, comme l'Al-3.5-PDA, des fonctions pyrazoles non connectées au métal et donc susceptibles d'interagir avec le formaldéhyde (figure 3.14 d)). Par conséquent, les résultats confirment le rôle du ligand pour la chimisorption du formaldéhyde.

La figure 3.15 présente le spectre FTIR du matériau DUT-67(Zr)-PZDC après dégazage à 140 °C (1h) sous vide dynamique (10^{-5} mbar). Du fait de la similitude avec le matériau Al-3.5-PDA, le spectre FTIR caractéristique du DUT-67(Zr)-PZDC présente des positions des bandes caractéristiques semblables. Les bandes à 3657 cm^{-1}

sont caractéristiques des vibrations en élongation des groupements μ_3 -OH [4]. Les bandes à 3461 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations en élongations des groupements -NH du ligand acide 3-5-pyrazole dicarboxylique. Les bandes à 3151 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations en élongation des groupements -CH du ligand. Enfin, les bandes structurales caractéristiques de la chélation entre les groupements carboxyles et les clusters $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4$ apparaissent dans la région de $1692\text{-}1337\text{ cm}^{-1}$. La formation des groupements oxyméthyles lors de l'adsorption de formaldéhyde est montrée (figure 3.16) par l'apparition de bandes à $1131, 1076, 1280$ et 1202 cm^{-1} respectivement attribuées : (i) aux vibrations de bascule (rocking) des groupements -CH ; (ii) aux modes d'élongation $\nu(\text{C-O})$; (iii) aux modes O-H en déformation (bending) et aux modes d'agitation longitudinale (waging) des groupements $-\text{CH}_2$; (iv) aux vibrations O-H de flexion dans le plan (in plane bending). La stabilisation par liaison hydrogène des groupements oxyméthyles formés est montrée (figure 3.16 a)) par : (i) un déclin progressif des bandes caractéristiques des sites acides de Brønsted -OH à $3669, 3654\text{ cm}^{-1}$ et groupes basiques -NH à 3463 cm^{-1} respectivement, (ii) l'apparition des points isobestiques à 3633 et 3433 cm^{-1} et (iii) la formation de bandes larges à 3523 et 3336 cm^{-1} . Ainsi, l'adsorption de formaldéhyde dans le cas du DUT-67(Zr)-PZDC conduit également à la formation de groupements oxyméthyles comme pour l'Al-3.5-PDA. Notons cependant, d'après la structure proposée par Jacobsen *et al.* [24], que les groupements N-N-H et μ_3 -OH sont géométriquement trop éloignées (figure 3.14 b) pour accommoder le formaldéhyde comme dans le cas de l'Al-3.5-PDA. Cette différence peut expliquer les différences en termes de réémission de formaldéhyde (chapitre II) dans le cas de ces deux matériaux (meilleure stabilité des groupements oxyméthyles dans le cas de l'Al-3.5-PDA).

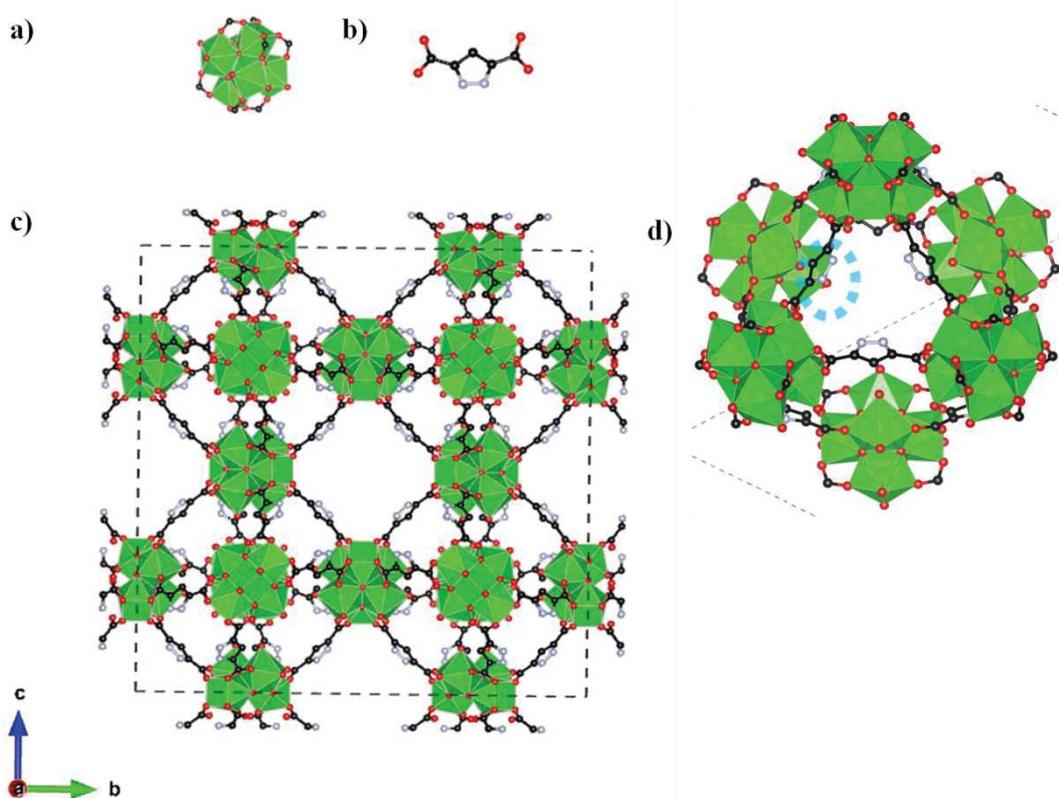


Figure 3.14 : a) Cluster $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{-CO}_2)_8$ b) Ligand acide 3-5-pyrazole dicarboxylique c) Structure du DUT-67(Zr)-PZDC : C (noir), N (bleu), O (rouge), Zr et polyèdres Zr-O (vert) (la maille élémentaire est indiquée en pointillé) d) Cage du MOF DUT-67(Zr)-PZDC, fonction N-N-H accessible marquée en pointillé (bleu).

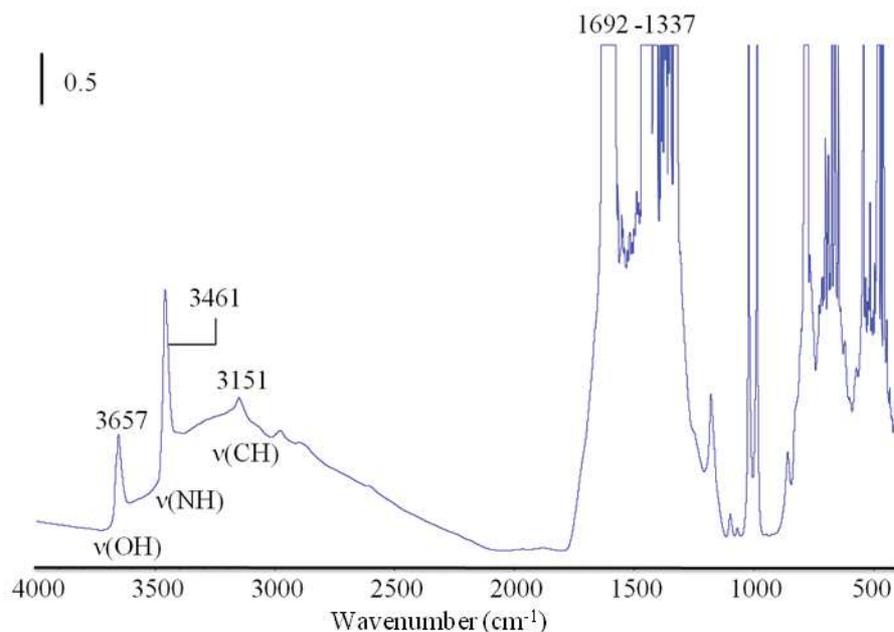


Figure 3.15 : Spectre FTIR du DUT-67(Zr)-PZDC après activation thermique.

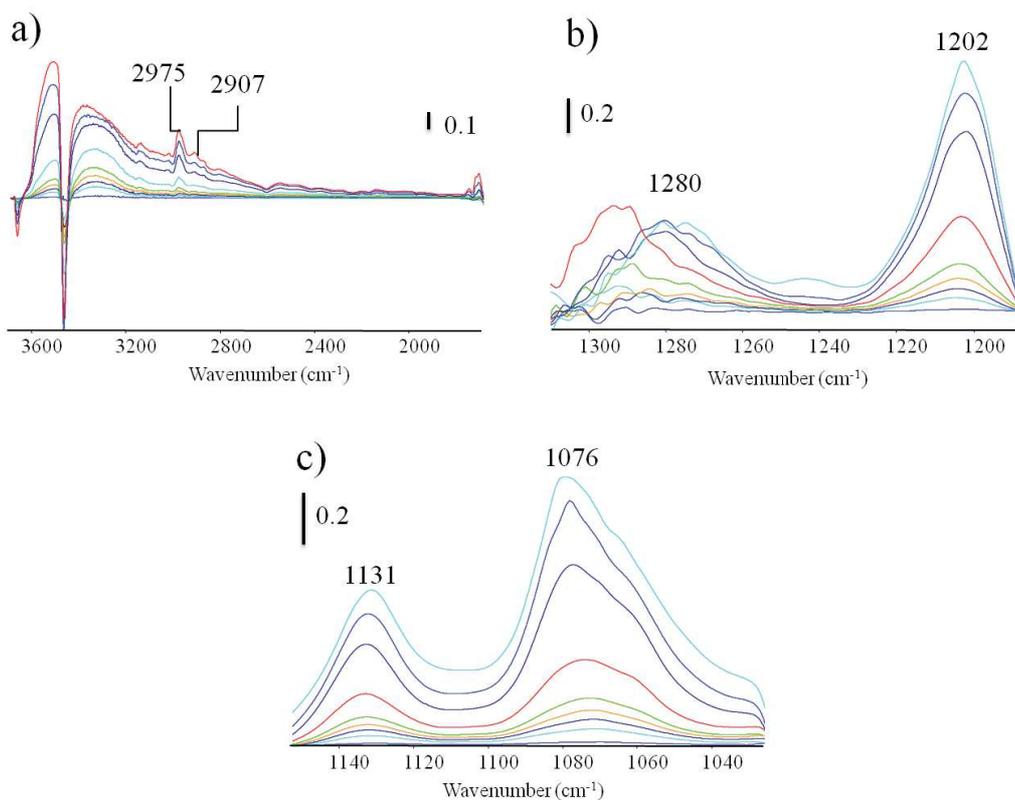


Figure 3.16 : Spectres FTIR lors de l'adsorption de formaldéhyde sur le solide DUT-67(Zr)-PZDC (avec soustraction du spectre de l'échantillon activé) a) dans la région spectrale 3675-1700 cm^{-1} , b) 1350-1180 cm^{-1} , c) 1160-1020 cm^{-1} .

3.8 Etude des interactions entre le formaldéhyde et les MOFs aminés UiO-66(Zr)-NH₂ et MIL-125(Ti)-NH₂

Les solides MIL-125(Ti)-NH₂ et UiO-66(Zr)-NH₂ sont des MOFs microporeux possédant des groupements –NH₂ aromatiques ainsi que des fonctions Ti ou Zr-OH susceptibles d'interagir avec des molécules gazeuses polaires telles que les aldéhydes (le détail des structures est donné en annexe 3 et 7). Leurs propriétés ont été comparées avec celles de l'Al-3.5-PDA suivant le même protocole. Les spectres FTIR de l'UiO-66(Zr)-NH₂ au cours d'étapes d'activation sont montrés (figure 3.17). La bande faible à 5250 cm⁻¹ est caractéristique de l'eau moléculaire ($\nu + \delta(\text{OH})$). Les bandes à 3671 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations en élongations $\nu(\text{O-H})$ des groupements hydroxyle $\mu_3\text{-OH}$. Les bandes à 3500-3393 cm⁻¹ correspondent aux fréquences en élongations $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$ et $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ des groupements amino ; les bandes à 3100-2800 cm⁻¹ correspondent aux modes C-H ; les vibrations en élongations $\nu(\text{COO}^-)$ caractéristiques de l'acide carboxylique structurelle sont visibles vers 1497 et 1622 cm⁻¹ ; les bandes à 1337 et 1258 cm⁻¹ sont attribuées aux modes $\nu(\text{C-N})$.

Les spectres FTIR obtenus lors de l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon UiO-66(Zr)-NH₂ sont présentés figure 3.18. Lors de l'adsorption du formaldéhyde, nous observons un déclin progressif des bandes à 3502 et 3388 cm⁻¹, correspondant aux modes $\nu_{\text{as}}(\text{NH})$ et $\nu_{\text{s}}(\text{NH})$ caractéristiques du ligand amino. Cela suggère une interaction entre les groupements amino et le formaldéhyde par liaison covalente (comme suggéré dans la littérature [25], [26]) ou par liaison hydrogène. De plus, nous observons l'apparition d'une bande vers 1745 cm⁻¹ (fréquence caractéristique des carbonyles) dans la plage de la position des vibrations $\nu(\text{C=O})$ caractéristiques du formaldéhyde gazeux. Cela suggère qu'une population de formaldéhyde pourrait être physisorbée ou en faible interaction hydrogène. Les bandes visibles vers 1724 et 1683 cm⁻¹ sont difficiles et ambiguës à interpréter en raison de leurs natures complexes (caractère positif/négatif). La forme positive/négative de ces bandes suggère que celles-ci pourraient être dues à des changements structurels mineurs. La bande à 1724 cm⁻¹, dans la plage des vibrations en élongation caractéristique de composés carbonylés, pourrait être due à une interaction moléculaire du formaldéhyde par le doublet non liant de l'oxygène. D'après la référence [27], le formaldéhyde chimisorbé par des liaisons de coordination s'effectuant sur les sites acides de Lewis, est caractérisé par : (i) une vibration en élongation vers 1620 cm⁻¹, (ii) des vibrations en élongations $\nu(\text{C-H})$ correspondantes proches de 2870 et 2770 cm⁻¹ (similaire au formaldéhyde gazeux). Ainsi, il est probable que la bande à 1683 cm⁻¹ soit caractéristique de la fréquence en élongation $\nu(\text{C=O})$ du formaldéhyde adsorbé sur des sites acides de Lewis Zr⁴⁺ ou soit la caractéristique de changements structurels mineurs.

Selon la littérature, dans le cas de l'adsorption de formaldéhyde sur des composés silice fonctionnalisés aux amines [28], les composés aminés pourraient réagir avec le formaldéhyde pour donner des composés imines. Ces derniers présentent une faible bande caractéristique dans la région spectrale 1690-1640 cm⁻¹ [27]. Malheureusement, prouver sans ambiguïté la présence de composés imines par spectroscopie FTIR est ici difficile pour des raisons évoquées précédemment.

Qui plus est, des bandes intenses sont visibles vers 1103, 1000 et 942 cm⁻¹, indiquant la présence d'espèces poly(oxyméthylène) dans la porosité [27], et par conséquent elles suggèrent une polymérisation (partielle) du formaldéhyde lors de son adsorption. Ce phénomène est principalement montré lors de la réactivation thermique de l'échantillon post-adsorption. La soustraction incrémenté des spectres FTIR à 50 °C et post-saturation révèle le départ d'espèces poly(oxyméthylène) caractérisées par des bandes intenses à 1110 cm⁻¹ et 927 cm⁻¹ (figure 3.19) [27], [29]. La présence d'espèces poly(oxyméthylène), faiblement liées et réémises à température ambiante pour former du formaldéhyde [27], suggérée également par nos résultats, peut être problématique lorsque l'on considère la réémission spontanée de formaldéhyde à des températures proches de l'ambiante. Il convient de mentionner que des espèces polymériques similaires se forment lors de l'adsorption du formaldéhyde dans le MIL-125(Ti)-NH₂ (figure 3.20), bien que la position des bandes caractéristiques dans la région 1100-900 cm⁻¹ se déplace de quelques dizaines de cm⁻¹ lors de l'adsorption. Des espèces de

formaldéhyde adsorbées sur les CUS (Zr^{4+} et Ti^{4+}) et certaines espèces polymériques fortement liées sont évacuées à des températures plus élevées dans le cas de ces échantillons.

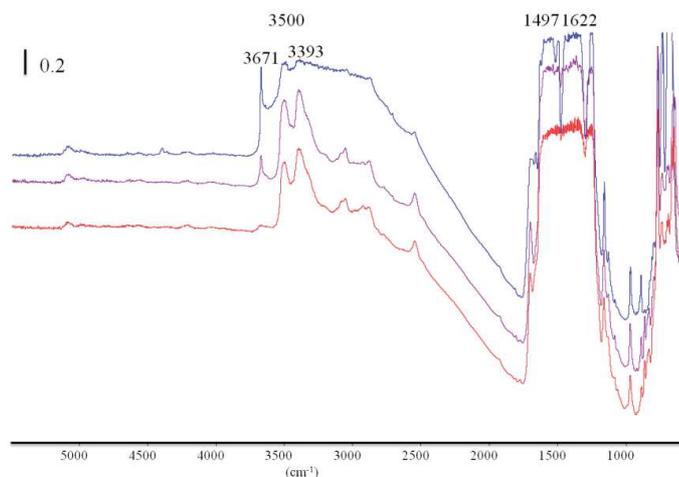


Figure 3.17 : Spectres FTIR obtenus lors d'étapes d'activation thermique de l'UiO-66(Zr)-NH₂. De haut en bas, spectre FTIR obtenu à température ambiante, à 100 °C et 200 °C.

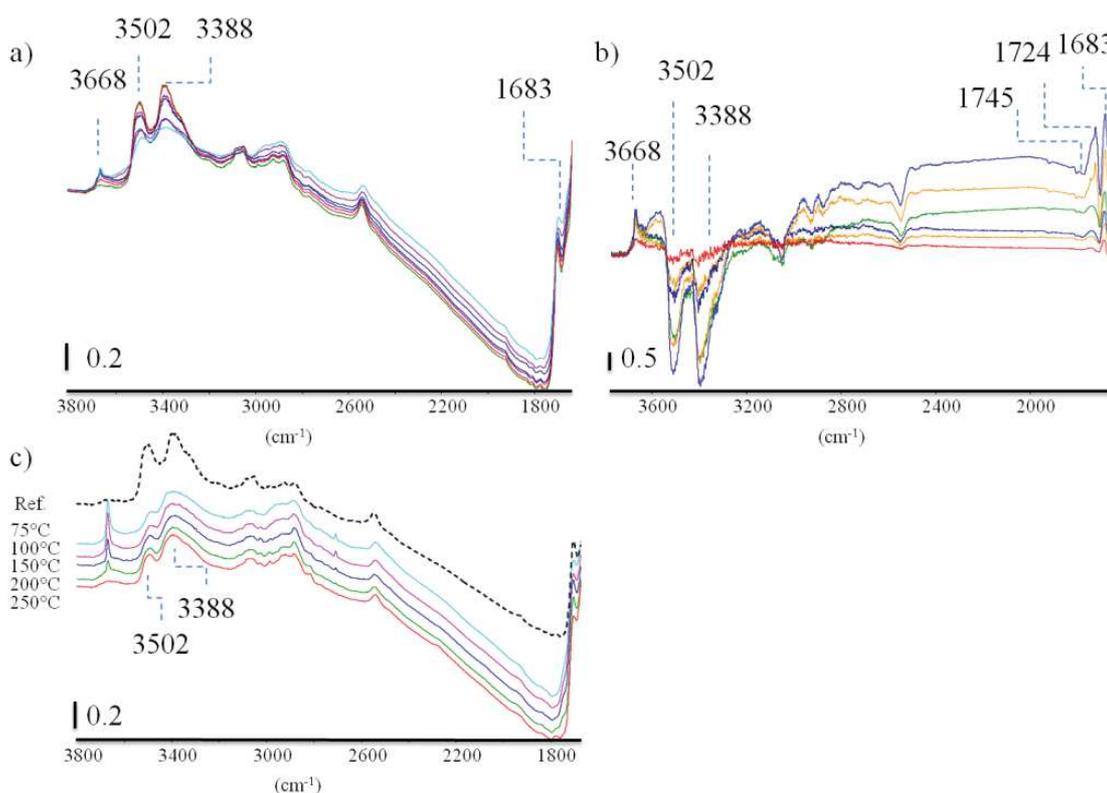


Figure 3.18 : Adsorption de formaldéhyde par l'UiO-66(Zr)-NH₂. a) Spectres FTIR obtenus lors de l'adsorption du formaldéhyde par l'UiO-66(Zr)-NH₂ dans la région spectrale de 3800-1600 cm⁻¹ ; b) Spectres avec soustraction du spectre de l'échantillon activé obtenus lors de l'adsorption du formaldéhyde par l'UiO-66(Zr)-NH₂ dans la région spectrale de 3800-1600 cm⁻¹ ; c) Spectres FTIR obtenus lors de la régénération thermique de l'UiO-66(Zr)-NH₂ ; de haut en bas : spectres de référence après saturation du formaldéhyde (en pointillé), spectres obtenus à 75 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 250 °C (en évacuation).

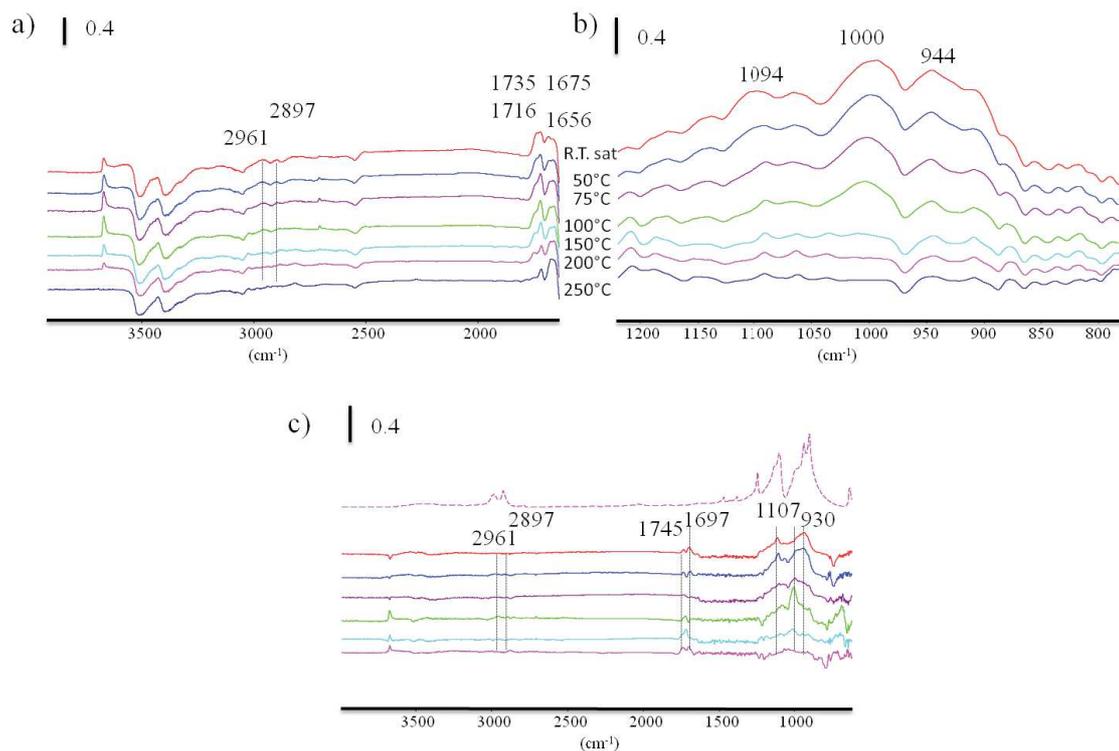


Figure 3.19 : a) Spectres FTIR avec soustraction du spectre de l'échantillon activé obtenus lors de la réactivation thermique de l'UiO-66(Zr)-NH₂ dans la région spectrale de 3750-1652 cm⁻¹. b) Spectres FTIR avec soustraction du spectre de l'échantillon activé obtenus lors de la régénération thermique de l'UiO-66(Zr)-NH₂ dans la région spectrale de 1200-800 cm⁻¹. c) De haut en bas, soustraction incrémentée de spectres lors de la réactivation thermique de l'UiO-66(Zr)-NH₂ (spectre FTIR en pointillé : poly(oxymethylene)).

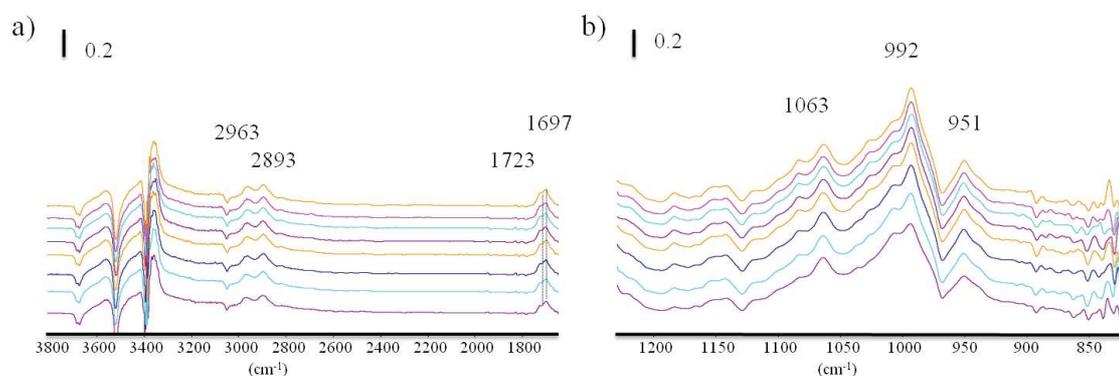


Figure 3.20 : Adsorption du formaldéhyde par le MIL-125(Ti)-NH₂ a) Spectres FTIR avec soustraction de spectre de l'échantillon activé lors de l'adsorption du formaldéhyde par le MIL-125(Ti)-NH₂ dans la région spectral de 3800-1600 cm⁻¹ b) Spectres FTIR avec soustraction de spectre de l'échantillon activé lors de l'adsorption du formaldéhyde par le MIL-125(Ti)-NH₂ dans la région spectral de 1200-850 cm⁻¹.

3.9 Etude des interactions entre le formaldéhyde et l'imidazole sur Al_2O_3

Pour évaluer la réactivité des imidazoles en présence de formaldéhyde, l'expérience suivante a été mise en place. Les spectres FTIR obtenus lors de l'adsorption du formaldéhyde par l'imidazole sur support Al_2O_3 (rapport massique 1/10) sont présentés figure 3.21. Il est possible d'observer : (i) un déclin progressif de la bande à 1324 cm^{-1} ($\nu(\text{NC})$), (ii) ainsi qu'une diminution progressive des bandes à 1541 et 1575 cm^{-1} (modes de déformation dans le plan (in-plane bending) de l'imidazole). De plus, aucune bande intense n'est visible vers 1700 cm^{-1} , suggérant une modification de la liaison ($\text{C}=\text{O}$) du formaldéhyde lors de l'adsorption. L'ensemble de ces résultats semble indiquer une réaction chimique. De façon similaire à l'adsorption du formaldéhyde en présence du ligand pyrazole, certaines bandes caractéristiques apparaissent vers 1281 et 1221 cm^{-1} , pouvant être attribuées (i) aux modes de déformation O-H (O-H deformation) et modes d'agitation longitudinale (waging) des groupements $-\text{CH}_2$ et (ii) aux vibrations O-H de flexion dans le plan (bending in plane). L'adsorption du formaldéhyde par l'imidazole semble par certains aspects être similaire au cas du pyrazole. Ainsi, les groupements imidazoles possédant des azotes pyridiques et pyrroliques accessible, seraient prometteurs pour la réalisation de structures cristallines poreuses une fois combinés avec des acides carboxyliques et métaux pontants au vue de l'adsorption de formaldéhyde.

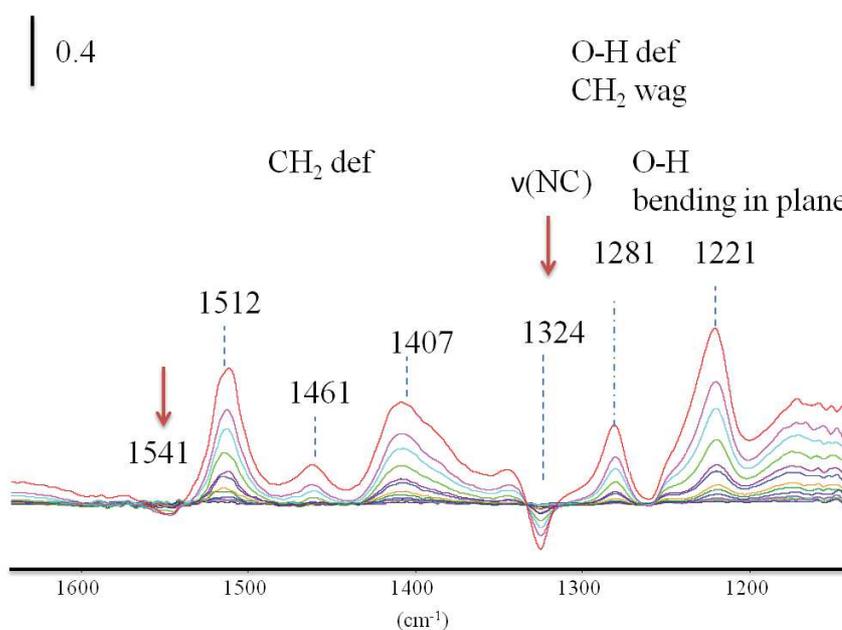


Figure 3.21 : Spectres FTIR avec soustraction de spectre de l'échantillon activé lors de l'adsorption du formaldéhyde par l'imidazole sur support Al_2O_3 (ration 1/10 massique) dans la région spectral de $1700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.

4. Régénération de l'élément filtrant

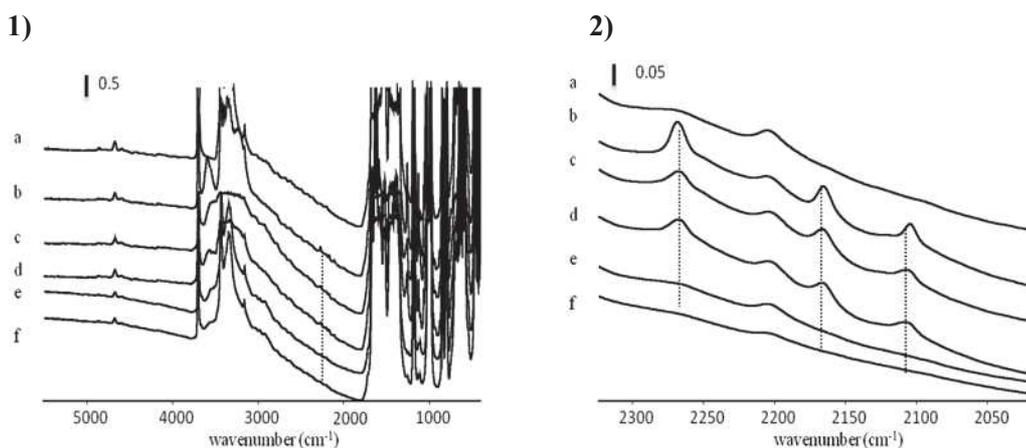
4.1 Régénération en phase aqueuse

Un procédé d'adsorption relativement simple et applicable à un usage domestique a été évalué. La régénération du matériau après l'adsorption de formaldéhyde a été accomplie de la façon suivante : placement d'une pastille de 20 mg saturée avec du formaldéhyde deutéré dans un bécher, lentement rempli avec 100 ml d'eau distillée et laissée pendant 3 heures à température ambiante. Enfin, le matériau a été replacé dans la cellule FTIR *in situ* sous vide secondaire pour éliminer l'eau résiduelle (le vide secondaire n'évacue pas le formaldéhyde (annexe 19)). La figure 3.22 présente les différents spectres FTIR obtenus après différents lavages.

La régénération complète du matériau à température ambiante en phase aqueuse est démontrée figure 3.22 par : (i) l'absence des bandes caractéristiques du formaldéhyde chimisorbé dans la structure $\nu(\text{C-D})$ vers $2300\text{-}2050\text{ cm}^{-1}$, et (ii) la restitution complète de l'intensité des bandes caractéristiques des groupements $\mu_2\text{-OH}$ et des groupements -NH .

Selon la littérature, le pyrazole-1-yl-méthanol est connu pour libérer du formaldéhyde en solution liquide aqueuse [30]. Probablement, l'eau en phase liquide présente une concentration suffisante pour hydrolyser par effet de déplacement d'équilibre le formaldéhyde chimisorbé sur les groupements pyrazolate/hydroxyle et ainsi, entièrement régénérer le matériau à température ambiante.

Hypothétiquement, l'eau en phase liquide permet d'initier l'hydrolyse du formaldéhyde chimisorbé sur les groupements pyrazole, permettant d'inverser l'équilibre. Probablement, la solubilité du formaldéhyde en phase liquide doit avoir une influence sur ce comportement. Le formaldéhyde peut également s'hydrolyser en phase liquide aqueuse pour donner du méthane diol (ou méthylène glycol). Concrètement nos résultats démontrent la réversibilité de la chimisorption du formaldéhyde et indiquent une régénérabilité totale du matériau et des sites actifs en phase liquide aqueuse à température ambiante, sans détérioration particulière de l'échantillon du point de vue structural. En effet, dans le cas d'une détérioration structurelle du matériaux ou de sites spécifiques, nous aurions observé soit un élargissement des bandes structurales $\nu(\text{COO}^-)$ dans la région $1690\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, soit une diminution des bandes $\nu(\text{O-H})/\nu(\text{N-H})$ caractéristiques des groupements $\mu_2\text{-OH}$ des chaînes inorganiques et des groupements N-H du pyrazole).



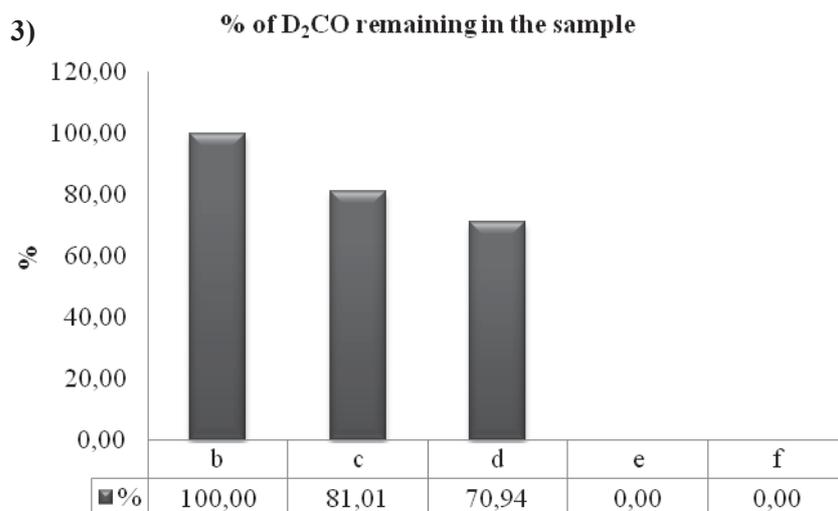


Figure 3.22 : 1) Spectres FTIR de l'Al-3.5-PDA dans région spectrale de 4000-500 cm^{-1} 2) Spectres FTIR de l'Al-3.5-PDA dans la région spectrale de 2300-2050 cm^{-1} 3) Pourcentage de formaldéhyde deutéré restant, chimisorbé dans le matériau Al-3.5-PDA, par rapport à la quantité initiale, en fonction des traitements décrits à la suite. a) Spectre FTIR obtenu après l'étape d'activation thermique du matériau Al-3.5-PDA (200 °C 1h). b) Spectre FTIR obtenu après saturation du matériau Al-3.5-PDA avec du formaldéhyde marqué sous une pression d'équilibre d'environ 1mbar. c) Spectre FTIR obtenu après rinçage de l'échantillon avec 100mL d'eau. d) Spectre FTIR obtenu après un rinçage cumulé de l'échantillon avec 100 mL d'eau. e) Spectre FTIR obtenu après une trempe de l'échantillon dans 100 mL d'eau pendant 3h. f) Spectre FTIR obtenu après une trempe supplémentaire de l'échantillon dans 100 mL d'eau pendant 3h. Les étapes sont cumulatives et réalisées à température ambiante.

4.2 Régénération thermique

La régénération thermique de l'échantillon Al-3.5-PDA après adsorption du formaldéhyde peut également être envisagée pour certaines applications. La régénération totale devrait se situer dans une plage de température comprise entre 75 et 200 °C en fonction des paramètres opératoires et temps de régénération envisagés.

La régénération thermique du matériau a été étudiée comme suit : (i) le matériau a été saturé en formaldéhyde gazeux à une pression d'équilibre de 0,1 mbar, (ii) le matériau a été laissé à une température de 80 °C pendant 48h sous vide dynamique, (iii) la température a été élevée à 110 °C (palier 4h). Les spectres FTIR pris après chaque étape sont présentés figure 3.23 Sur la base de l'intégration des bandes caractéristiques des groupements oxyméthyle formés ($\nu(\text{C-H})$) dans la région 3011-2965 cm^{-1}), il est possible d'en déduire qu'une régénération thermique à 80 °C (48h) conduit à 90 % de désorption du formaldéhyde. Après un palier à 110 °C (4h) le matériau est totalement régénéré.

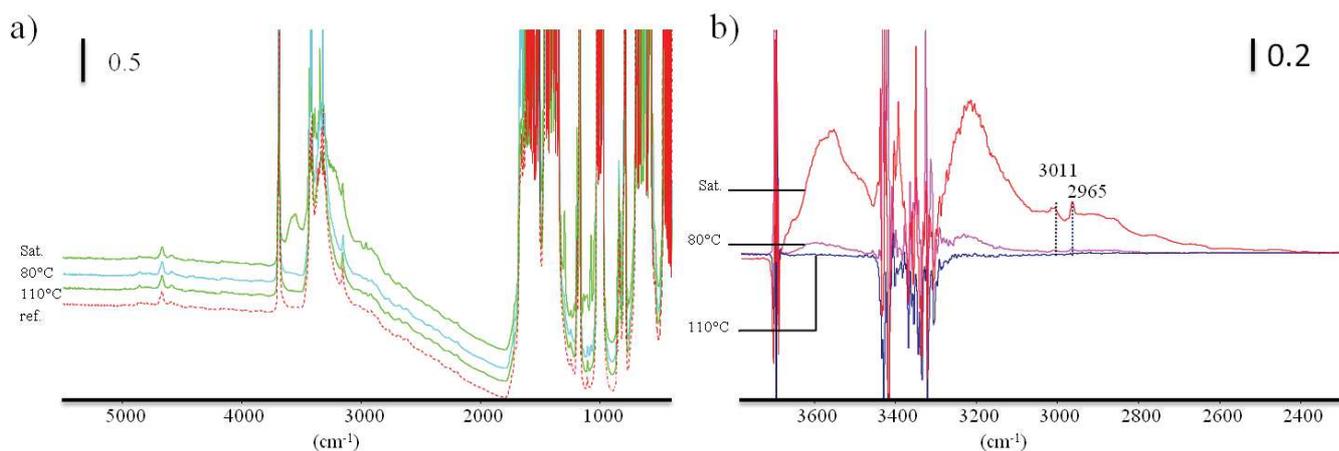


Figure 3.23 : a) Spectres FTIR lors de la régénération thermique de l'échantillon Al-3.5-PDA dans la région spectrale 5500-400 cm^{-1} ; de haut en bas, Sat. : Spectre FTIR après saturation de l'échantillon avec du formaldéhyde à une pression d'équilibre de 0.1 mbar ; 80 °C : Spectre FTIR après un plateau thermique à 80 °C (48h) ; 110 °C : Spectre FTIR cumulé après un plateau thermique à 110 °C (2h) ; ref. : Spectre FTIR de référence obtenu avant l'adsorption du formaldéhyde après dégazage sous vide dynamique (10^{-5} mbar) à 200 °C (1h). b) Spectres FTIR avec soustraction du spectre de l'échantillon activé dans la région spectrale de 3780-2280 cm^{-1} lors de la réactivation thermique.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la nature des interactions mises en jeu lors de l'adsorption du formaldéhyde par différents MOFs possédant des fonctions pyrazole ou amino accessibles. Pour les solides contenant des fonctions pyrazoles libres, il est observé la création de liaisons covalentes entre le doublet non liant de l'azote pyridinique du ligand pyrazole et le carbone du formaldéhyde. Ces espèces formées sont communément appelés groupements oxyméthyles. Ces derniers sont stabilisés par liaison hydrogène sur l'azote pyrrolique et/ou sur l'oxygène des groupements μ_2 -OH des chaînes inorganiques.

Ces modes d'interaction sont suffisamment stables même en présence d'humidité relative à température ambiante, ce qui représente un avantage crucial pour éviter la réémission spontanée de formaldéhyde dans des conditions opératoires environnementales, lorsque le matériau est saturé. En revanche, si l'on avait obtenu une simple physisorption comme pour les charbons actifs, la réémission du formaldéhyde aurait été inévitable.

Le principal inconvénient d'une chimisorption est souvent dû au procédé de régénération, nécessitant généralement des conditions plus drastiques afin d'évacuer complètement l'adsorbat. Dans le cas particulier de l'interaction entre l'Al-3.5-PDA et le formaldéhyde, un traitement thermique à basse température est cependant suffisant pour libérer l'essentiel des sites d'adsorption. Nos résultats indiquent aussi qu'une trempe dans l'eau à température ambiante suffit pour régénérer complètement l'Al-3,5-PDA après saturation en formaldéhyde, ce qui est très intéressant pour une utilisation en milieu domestique, où une régénération thermique aurait impliqué à nouveau une pollution de l'air ambiant. Enfin, ces résultats démontrent que les matériaux de type MOFs présentant des groupes pyrazole -N-NH accessibles, ainsi que des sites de Brønsted accessibles (les

pyrazoles et les imidazoles) sont des matériaux prometteurs pour l'élimination du formaldéhyde de l'air intérieur, pouvant conduire à des filtres réutilisables et respectueux de l'environnement.

On pourrait objecter que la solution consistant à recycler le filtre par trempage lors d'une utilisation en milieu domestique ne respecte pas les critères de protection des ressources hydriques. Il est cependant facile de vérifier que la quantité de polluant ainsi déversée dans le réseau des eaux usées après nettoyage du filtre est infime, et bien en dessous de la quantité de polluants engendrée par le lavage d'ustensiles de cuisine ou de textiles en conditions usuelles (compte-tenu des aldéhydes et autres polluants organiques présents dans les saletés à éliminer et dans les détergents). Néanmoins, il est aussi intéressant de remarquer que (au cas où les résidus de lavage étaient mélangées aux eaux des vannes) formaldéhyde et urée peuvent réagir en milieu liquide pour produire de la monométhylolurea, qui est une résine non toxique [31], [32].

En résumé :

(i) Le formaldéhyde adsorbé réagit sur les groupements pyrazole libres de l'Al-3.5-PDA ou du DUT-67(Zr)-PZDC.

(ii) Les groupes oxyméthyles formés peuvent être régénérés à température ambiante en phase aqueuse via une trempe de courte durée, sans détériorer le matériau.

(iii) Alternativement, il est possible de régénérer thermiquement le matériau dans une gamme de température entre 75 °C-200 °C.

(iv) Des interactions analogues se produisent lors de l'adsorption du formaldéhyde sur l'imidazole.

(v) Les interactions principales lors de l'adsorption du formaldéhyde par les solides MIL-125(Ti)-NH₂/UiO-66(Zr)-NH₂ conduisent à la formation : (i) d'espèces polymériques, notamment à la formation de poly(oxyméthylène) faiblement adsorbées à la surface, (ii) des espèces de formaldéhyde en interaction par liaison hydrogène, (iii) des espèces de formaldéhyde liées par liaison moléculaire sur les CUS (Zr⁴⁺/Ti⁴⁺). Ces résultats ne permettent pas de conclure directement et sans ambiguïté sur une éventuelle formation de composés imine. Les groupements aminés de l'UiO-66-NH₂ semblent par ailleurs non régénérables à 100 % après traitement thermique à 250 °C, probablement en raison d'une adsorption de formaldéhyde en partie irréversible.

(vi) Le CO₂ ne semble pas influencer la formation de groupements oxyméthyles dans le cas de l'Al-3.5-PDA : qualitativement ce matériau présente une affinité bien supérieure pour le formaldéhyde (annexe 19). Ce n'est pas le cas pour les composés greffés amines qui voient une forte compétition d'adsorption entre le formaldéhyde et le CO₂ de l'air.

Bibliographie

- [1] S. PINCHAS I. LAULICHT, *INFRARED SPECTRA OF LABELLED COMPOUNDS*, vol. 53, no. 9. 2013.
- [2] J. S. Chang *et al.*, "WO2016186454A1," 2016.
- [3] F. Fathieh, M. J. Kalmutzki, E. A. Kapustin, P. J. Waller, J. Yang, and O. M. Yaghi, "Practical water production from desert air," *Sci. Adv.*, vol. 4, no. 6, 2018.
- [4] K. Hadjiivanov, *Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy*, 1st ed., vol. 57. Elsevier Inc., 2014.
- [5] C. A. Rice, N. Borho, and M. A. Suhm, "Dimerization of pyrazole in slit jet expansions," *Zeitschrift fur Phys. Chemie*, vol. 219, no. 3, pp. 379–388, 2005.
- [6] N. A. Abood and R. A. Al-shlhai, "Theoretical study of molecular structure, IR and NMR spectra of pyrazolone and its derivatives," vol. 4, no. 3, pp. 1772–1781, 2012.
- [7] T. N. Wassermann, C. A. Rice, M. A. Suhm, and D. Luckhaus, "Hydrogen bonding lights up overtones in pyrazoles," *J. Chem. Phys.*, vol. 127, no. 23, 2007.
- [8] T. Mussillon, "Séparation isotopique du ^{13}C par photodissociation sélective du formaldéhyde," université Paris XI Orsay, 1998.
- [9] J. M. Orza, M. V. García, I. Alkorta, and J. Elguero, "Vibrational spectra of 3,5-dimethylpyrazole and deuterated derivatives," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 56, no. 8, pp. 1469–1498, 2000.
- [10] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts*, vol. 35, no. 10. 2004.
- [11] J. L. Walter, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, vol. 59, no. 4. 1982.
- [12] X. Llabres, S. National, S. Spera, and A. Zecchina, "Formaldehyde oligomerization on silicalite: An FTIR and NMR study Formaldehyde oligomerization on silicalite: an FTIR and NMR study," no. January 2016, 2004.
- [13] G. Buscad *et al.*, "FT-IR Study of the Adsorption and Transformation of Formaldehyde Oxide Surfaces," no. 14, pp. 5197–5202, 1987.
- [14] A. Novak, "Hydrogen Bonding in Solids. Correlation of Spectroscopic and Crystallographic Data," in *Large Molecules. Structure and Bonding.*, vol. 18, Springer, Berlin, Heidelberg, 1976.
- [15] R. Hüttel and P. Jochum, "Die Mannichsche Reaktion der Pyrazole," *Chem. Ber.*, vol. 85, no. 7–8, pp. 820–826, 1952.
- [16] A. R. Katritzky, P. Lue, and K. Akutagawa, "Formaldehyde: A Reagent for Simultaneous Protection of Heterocyclic NH and Activation of Alternative Locations to Electrophilic Attack. Part II. A New Synthetic Method for the 5(3)-Substitution of N-Unsubstituted Pyrazoles," *Tetrahedron*, vol. 45, no. 13, pp. 4253–4262, 1989.
- [17] R. Marion *et al.*, "Characterization and catecholate oxidase activity of a family of copper complexes coordinated by tripodal pyrazole-based ligands," *J. Inorg. Biochem.*, vol. 105, no. 11, pp. 1391–1397, 2011.
- [18] I. Alkorta, J. Elguero, N. Jagerovic, A. Fruchier, and G. P. A. Yap, "Study of the Structure of 1-Hydroxymethylindazole and 1-Hydroxymethylbenzotriazole by X-ray crystallography, Multinuclear NMR in Solution and DFT Calculations," *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 41, no. 2, pp. 285–289, 2004.
- [19] M. Mihaylov *et al.*, "Adsorption Forms of CO_2 on MIL-53(Al) and $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ As Revealed by FTIR Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 41, pp. 23584–23595, 2016.
- [20] E. L. Sibert, D. P. Tabor, N. M. Kidwell, J. C. Dean, and T. S. Zwier, "Fermi resonance effects in the vibrational spectroscopy of methyl and methoxy groups," *J. Phys. Chem. A*, vol. 118, no. 47, pp. 11272–11281, 2014.
- [21] J. C. Lavalley and N. Sheppard, "Study on Vibration-Spectra of Propane $\text{CD}_3\text{-CH}_2\text{-CD}_3$ and Remark on Vibration frequency of Symmetrical Valence of CH_2 and CH_3 Groups.," *Spectrochim. Acta Part A*, vol. 28A, pp. 845–854, 1972.
- [22] A. Güven and N. Kanişkan, "A study on the pyrazoles: Tautomerism, conformation, acidity, and basicity by means of AM1 semiempirical method in the gas and aqueous solution," *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, vol. 488, no. 1–3, pp. 125–134, 1999.
- [23] S. L. Hsut, S. Krimm, A. Arbor, and T. C-h, "Vibrational spectp in the C-H stretching region and the structure of the polymethylene chain," vol. 34, 1978.
- [24] J. Jacobsen, H. Reinsch, and N. Stock, "Systematic Investigations of the Transition between Framework Topologies in Ce/Zr-MOFs," *Inorg. Chem.*, vol. 57, no. 20, pp. 12820–12826, 2018.

- [25] Z. Wang, W. Wang, D. Jiang, L. Zhang, and Y. Zheng, "Diamine-appended metal-organic frameworks: Enhanced formaldehyde-vapor adsorption capacity, superior recyclability and water resistibility," *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 28, pp. 11306–11311, 2016.
- [26] K. Vikrant, M. Cho, A. Khan, K. H. Kim, W. S. Ahn, and E. E. Kwon, "Adsorption properties of advanced functional materials against gaseous formaldehyde," *Environ. Res.*, vol. 178, p. 108672, 2019.
- [27] A. Davydov, *MOLECULAR SPECTROSCOPY OF OXIDE CATALYST*. 2003.
- [28] S. Saeung and V. Boonamnuayvitaya, "Adsorption of formaldehyde vapor by amine-functionalized mesoporous silica materials," vol. 20, pp. 379–384, 2008.
- [29] G. Busca, "On the mechanism of methanol oxidation over vanadia- based catalysts: a ft-ir study of the adsorption of methanol, formaldehyde and formic acid on vanadia and vanadia-silica," *J. Mol. Catal.*, vol. 50, pp. 241–249, 1989.
- [30] W. Paulus, *Microbicides for the Protection of Materials*. 1993.
- [31] J. I. de Jong and J. de Jonge, "The reaction of urea with formaldehyde," *Recl. des Trav. Chim. des Pays- Bas*, vol. 71, no. 7, pp. 643–660, 1952.
- [32] T. H. Li, X. G. Xie, and G. Ben Du, "Formation of methylolureas under alkaline condition: A theoretical study," *Asian J. Chem.*, vol. 25, no. 15, pp. 8317–8323, 2013.

Chapitre IV

Étude du mécanisme de chimisorption du formaldéhyde par l'Al-3.5-PDA

Sommaire

Chapitre IV Étude du mécanisme de chimisorption du formaldéhyde par l'Al-3.5-PDA	139
Liste des figures	141
Liste des abréviations, des sigles et des acronymes	143
1. Introduction	144
2. Partie expérimentale	144
2.1 Description du système <i>in situ</i> couplé à la cellule Jumpipe	144
2.2 Protocole expérimental <i>in situ</i> dans la cellule Jumpipe	145
2.3 Description du système	146
2.4 Protocole expérimental de la reconstruction d'isothermes d'adsorption sous flux dynamique	146
2.5 Calculs DFT	146
3. Résultats	147
3.1 Préambule (combien de mécanismes chercher ?)	147
3.2 Calibrations	149
4. Etude cinétique et thermodynamique	151
4.1 Approche diffusionnelle	151
4.1.1 Diffusion intra-particulaire selon le modèle de Weber Morris	151
4.1.2 Diffusion selon le modèle de Boyd-Reichenberg	152
4.1.2.a Diffusion intra-particulaire	152
4.1.2.b Diffusion de film	154
4.2 Distinction des ordres cinétiques (pseudo-1 ^{er} et pseudo-2 nd ordre)	155
4.3 Dépendance avec la température	156
4.4 Reconstruction des isothermes d'adsorption par la méthode <i>operando</i>	158
4.5 Thermodynamique d'adsorption par la méthode VTIR	160
4.7 Influence de l'eau lors de l'adsorption de formaldéhyde(D ₂) par un échantillon Al-3.5-PDA dans un réacteur fermé	162
5 Modélisation d'un système cluster/ligand en interaction avec le formaldéhyde par la méthode DFT	165
5.1 Modèle	165
5.2 Réaction avec un modèle réduit	166
5.3 Influence de l'eau	166
5.4 Influence des groupements hydroxyles	167
6 Conclusion	168
Bibliographie	170

Liste des figures

Figure 4.1 : Schéma de la cellule Jumpipe.

Figure 4.2 : Spectres FTIR lors de l'adsorption du formaldéhyde(D_2) dans un réacteur pseudo batch à température ambiante. Dans la région spectrale de $2300-1900\text{ cm}^{-1}$.

Figure 4.3 : Reconstruction 3D des spectres FTIR lors de l'adsorption du formaldéhyde(D_2) dans un réacteur pseudo batch à température ambiante (en condition d'une atmosphère humide).

Figure 4.4 : Intégration des aires des bandes à 2268 cm^{-1} , 2165 cm^{-1} , 2104 cm^{-1} , 1996 cm^{-1} en fonction du temps, lors de l'adsorption du formaldéhyde(D_2) dans un réacteur pseudo batch (en condition d'une atmosphère humide).

Figure 4.5 : Aire de la bande en fonction de la quantité de : a) formaldéhyde envoyé b) formaldéhyde(D_2). c) aire de la bande en fonction de la quantité de formaldéhyde(D_2) envoyé dans le cas d'un matériau Al-3.5-PDA placé sous une atmosphère humide (50 % HR). d) spectres FTIR lors de la détermination des coefficients d'absorption molaire. Spectre bleu : saturation en formaldéhyde(D_2) de l'échantillon en présence de 50 % HR. Spectre rouge : obtenu lors du placement, du système considéré lors de la prise du spectre bleu, sous vide dynamique (10^{-5} mbar).

Figure 4.5 e) : Coefficients d'absorption molaire apparents dans le cas de l'adsorption du formaldéhyde (formaldéhyde(D_2)) par un échantillon Al-3.5-PDA.

Figure 4.6 : Application du modèle de Weber Morris lors de l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA, en condition d'une atmosphère anhydre, à différentes températures : a) à 297 K, b) à 314 K, c) 327 K.

Figure 4.7 : Paramètres cinétiques du modèle de Weber-Morris à différentes températures en condition d'une atmosphère anhydre.

Figure 4.8 : Application du modèle de Boyd-Reichenberg lors de l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA, en condition d'atmosphère anhydre, à différentes températures : a) à 237 K, 314 K, 327 K.

Figure 4.9 : Application du modèle de Boyd-Reichenberg lors de l'adsorption du formaldéhyde à différentes températures, détermination des coefficients de diffusion en condition d'atmosphère anhydre.

Figure 4.10 : Application du modèle de Boyd-Reichenberg (diffusion de film) lors de l'adsorption du formaldéhyde, en condition d'atmosphère anhydre, à différentes températures : à 297 K, à 314 K, à 327 K.

Figure 4.11 : Paramètres cinétiques (diffusion de film) lors de l'adsorption du formaldéhyde à différentes températures/conditions.

Figure 4.12 : Application des modèles du pseudo-1^{er} ordre et du pseudo-2nd ordre pour l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA dans un cas d'atmosphère anhydre a) à 297 K, b) à 314 K, c) 327 K.

Figure 4.13 : Constante des modèles du pseudo-1^{er} ordre et du pseudo-2nd ordre lors de l'adsorption du formaldéhyde sous atmosphère anhydre par un échantillon d'Al-3.5-PDA.

Figure 4.14 : a) Tracé d'Arrhenius, b) Tracé d'Eyring, à partir des constantes cinétiques du modèle de pseudo-1^{er} ordre (constantes sont prises en s^{-1}).

Figure 4.15 : Paramètres thermodynamiques pour l'état de transition lors de l'adsorption de formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA. (E_a est calculée à partir d'un tracé d'Arrhenius, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger à partir d'un tracé d'Eyring en considérant les constantes cinétiques du modèle de pseudo-1^{er} ordre.

Figure 4.16 : (a) Spectres FTIR de surface du matériau Al-3.5-PDA lors de l'adsorption du formaldéhyde dans la région spectrale de 2980-2950 cm^{-1} à différentes températures, de gauche à droite : à 23 °C à 50 °C à 75 °C. De bas en haut : fonction du taux de couverture. (b) et (c) Isothermes du formaldéhyde chimisorbé par l'Al-3.5-PDA, quantités obtenues par intégration du pic caractéristique de groupements oxyméthyles. Régressions non linéaires des modèles de Langmuir (b) et Freundlich (c) appliquées à l'adsorption du formaldéhyde par l'Al-3.5-PDA.

Figure 4.17 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du formaldéhyde par le matériau Al-3.5-PDA.

Figure 4.18 : (gauche) Tracé de la méthode VTIR, (droite) spectres FTIR pour l'isobare à 1.85 Pa dans la région spectrale 2974-2954 cm^{-1} .

Figure 4.19 : Paramètres thermodynamiques obtenus à partir de la méthode VTIR.

Figure 4.20 : Application des modèles du pseudo-1^{er} ordre et du pseudo-2nd ordre pour l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA dans un cas d'atmosphère humide a) à 297 K, b) à 314 K, c) 327 K.

Figure 4.21 : Constante des modèles du pseudo-1^{er} ordre et du pseudo-2nd ordre lors de l'adsorption du formaldéhyde sous atmosphère humide (50 % HR) par un échantillon d'Al-3.5-PDA.

Figure 4.22 : a) Tracé d'Arrhenius, b) Tracé d'Eyring, à partir des constantes cinétiques du modèle de pseudo-2nd ordre (constantes sont prises en s^{-1}).

Figure 4.23 : Paramètres thermodynamiques pour l'état de transition lors de l'adsorption de formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA en condition d'atmosphère humide. (E_a est calculée à partir d'un tracé d'Arrhenius, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger à partir d'un tracé d'Eyring en considérant les constantes cinétiques du modèle de pseudo-2^{ème} ordre.

Figure 4.24 : Comparatif des constantes de Henry entre l'Al-3.5-PDA, UiO-66-NH₂, CBAP-1

Figure 4.25 : a) modèle réduit du ligand pyrazole ; b) modèle étendu. (Rouge : atomes d'oxygène, gris : atomes de carbone ; bleu : atomes d'azote ; rose : aluminium ; hydrogène : blanc).

Figure 4.26 : Mécanisme réactionnel théorique de la formation des groupements oxyméthyles avec le modèle réduit.

Figure 4.27 : Mécanisme réactionnel théorique de la formation des groupements oxyméthyles avec le modèle réduit en présence d'eau.

Figure 4.28 : Mécanisme réactionnel théorique de la formation des groupements oxyméthyles avec le modèle étendu.

Liste des abréviations, des sigles et des acronymes

A	aire du pic considéré à l'instant « t » (u.a. cm^{-1})
A_m	aire maximale (u.a. cm^{-1})
Bt	fonction mathématique de F (sans dimension)
C	constant de diffusion intra-particulaire (mg/g)
D_i	coefficient de diffusion effective ($\text{m}^2\text{min}^{-1}$)
D_{if}	coefficient de diffusion du formaldéhyde à travers la couche limite
E_a	énergie d'activation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
E_d	énergie de désorption ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
E_{obs}	énergie d'activation observée ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
E_{int}	énergie d'activation intrinsèque (énergie d'activation de surface) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
F	q_t / q_e (sans dimension)
k_1	constante d'adsorption du modèle du pseudo-premier ordre (min^{-1})
k_2	constante d'adsorption du modèle pseudo-second ordre ($\text{g}\cdot(\text{mg}\cdot\text{min})^{-1}$)
k_d	constante cinétique de désorption
K_F	constante de Freundlich
K_L	paramètre de Langmuir (Pa^{-1})
k_t	constante de diffusion intra-particulaire [$\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min}^{0.5})$]
n	constante de Freundlich
N	nombre de molécules adsorbées
q_e	quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
q_{max}	paramètre de Langmuir (mg/g)
q_t	quantité adsorbée au temps t (mg/g)
r	le rayon des particules de l'adsorbant (nm)
R	constante des gaz ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
R_d	taux de désorption
T_m	température lorsque le taux de désorption admet un maximum (K)
β	rampe de température en ($\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$)
ε	coefficient d'absorption molaire apparent ($\text{cm}\cdot\text{mmol}^{-1}$)
ΔG°	énergie libre standard d'adsorption ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔG^\ddagger	énergie libre d'activation (ou du complexe activé) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔH°	enthalpie standard d'adsorption ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔH^\ddagger	enthalpie d'activation (ou du complexe activé) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
ΔS°	entropie standard d'adsorption ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
ΔS^\ddagger	entropie d'activation (ou du complexe activé) ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

1. Introduction

L'objet de ce chapitre est l'étude du mécanisme d'adsorption du formaldéhyde par le solide Al-3.5-PDA. D'après les résultats spectroscopiques présentés dans le chapitre précédent, nous savons que le formaldéhyde adsorbé par l'échantillon Al-3.5-PDA forme des groupements oxyméthyles. Pour préciser le mécanisme, nous allons utiliser une approche classique, consistant en un suivi cinétique des bandes formées à différentes températures et différentes atmosphères (anhydre et humide (50 % HR)) dans un espace confiné (réacteur fermé). Cela a pour objectif d'obtenir des informations sur les cinétiques de la formation des groupements oxyméthyles. Nous allons également présenter les résultats obtenus des isothermes et isobares d'adsorption obtenues dans des conditions d'un flux infini de formaldéhyde pour avoir une estimation des états d'équilibre.

2. Partie expérimentale

2.1 Description du système *in situ* couplé à la cellule Jumpipe

La cellule FTIR " Jumpipe " [1] se différencie de la cellule FTIR classique car elle permet de réaliser des expériences d'adsorption et la prise de spectres à différentes températures. En effet, la cellule est équipée d'un four, placé autour de l'échantillon, permettant le chauffage du matériau sans le déplacer. En ce sens, cette dernière s'accorde d'une meilleure façon sur les conditions *in situ*, contrairement aux cellules classiques (abordé dans le chapitre III) dans lesquelles l'acquisition des spectres est systématiquement faite à température ambiante, bien qu'avec une trempe de l'échantillon. Accessoirement, la cellule permet une analyse automatique de la phase gaz et du matériau de façon alternée, à des fréquences proches de la minute. Cette solution est rendue possible par un système automatisé qui déplace la cellule entre la position (i) haute (analyse d'échantillon) et (ii) basse (analyse de la phase gaz), comme montré en figure 4.1. Les autres parties du système (le bâti et le spectromètre) sont équivalents à un système *in situ* classique. Ce dispositif expérimental simule de façon satisfaisante un procédé de purification de l'atmosphère polluée d'une pièce confinée dans des conditions d'un réacteur fermé (batch reactor). D'ailleurs, il a été conçu au LCS dans cette perspective [1].

Le dispositif expérimental est divisé en trois parties (figure 4.1) :

(i) Un bâti pour traiter les matériaux, ajouter les gaz et assurer la mise sous vide. Le bâti se compose d'une ligne en verre, connectée à un système de pompage utilisé pour obtenir un vide dynamique d'environ 10^{-6} mbar (grâce à deux pompes, primaire et turbo-moléculaire).

(ii) Un spectromètre FTIR connecté à un ordinateur pour l'enregistrement et le traitement des données. Les spectres FTIR de transmission sont collectés dans le domaine spectral de $400-5500\text{ cm}^{-1}$, avec une résolution de 4 cm^{-1} , pour 64 scans, sur un spectromètre Nexus Nicolet équipé d'une séparatrice en KBr et d'un détecteur DTGS (deuterated triglycine sulfate detector).

(iii) Une cellule FTIR de 120 cm^3 thermostatée : à l'intérieur de celle-ci, se trouve un porte-échantillon en quartz. L'expérimentateur peut piloter informatiquement le déplacement de la cellule entre deux positions correspondantes à l'acquisition des spectres de la surface de l'échantillon contenu dans le porte-échantillon et de la phase gaz. De la même manière qu'une cellule FTIR classique, la cellule "Jumpipe" est équipée d'un porte-échantillon en quartz. L'étanchéité le long du chemin optique est assurée par des fenêtres en bromure de potassium (KBr). Une partie tubulaire en Pyrex, relie la cellule au bâti, à l'aide de raccords verre/métal.

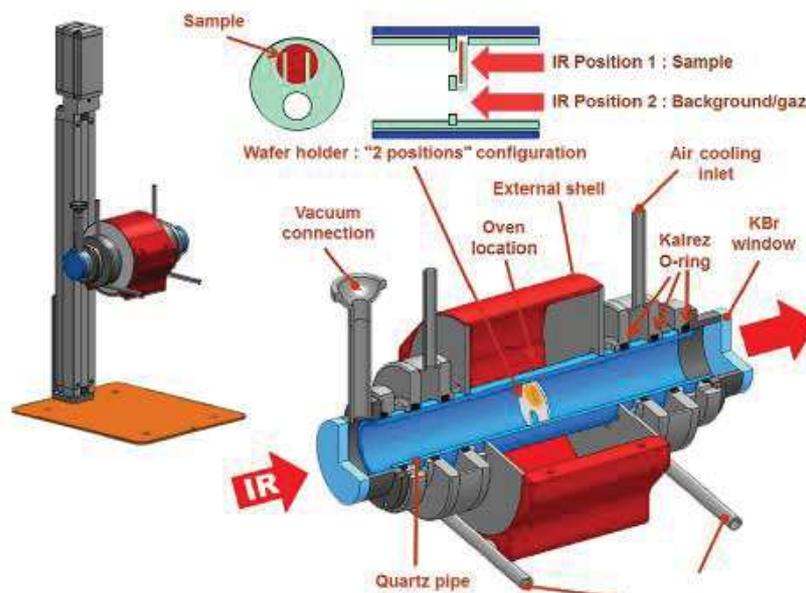


Figure 4.1 : Schéma de la cellule Jumpipe.

2.2 Protocole expérimental *in situ* dans la cellule Jumpipe

Des pastilles autosupportées sont préparées à partir de solides MOFs initialement sous forme de poudre. Les matériaux sont pastillés en utilisant un moule de 13 mm de diamètre et une presse (pression maximale 0,1 ton/cm²), résultant en des pastilles de 1,33 cm² de surface et de masse comprise entre 5 et 13 mg. Les expériences ont été réalisées selon le protocole suivant :

- (i) Activation de l'échantillon à 200 °C pendant 1 heure sous vide dynamique (10^{-4} – 10^{-6} mbar).
- (ii) Placement du système sous une atmosphère anhydre à pression atmosphérique. L'atmosphère anhydre a été générée en utilisant l'air de la purge (air du laboratoire après passage par un point froid (0 °C) pour évacuer l'humidité relative et les traces de CO₂). Alternativement, l'air du laboratoire a été utilisé pour simuler le cas d'une atmosphère humide, avec une humidité relative représentative (présupposé en moyenne à 50 % H.R.). Les différents cas d'atmosphère sont précisés lorsque c'est nécessaire.
- (iii) Génération de formaldéhyde deutéré (en phase gaz) dans un ballon en verre d'un volume d'environ 20 mL. Le formaldéhyde deutéré gazeux dans le ballon est généré à partir de la dépolymérisation thermique (80 °C) d'environ 3 mg de paraformaldéhyde solide au moyen d'un pistolet thermique. La pression dans le ballon est ajustée à 15 mbar préalablement à l'expérience.
- (iv) Connexion du ballon directement à la cellule Jumpipe. Détente du formaldéhyde (D₂) dans la cellule. Le système est laissé 16h pour l'acquisition du phénomène d'adsorption. La quantité de formaldéhyde deutéré adsorbée est déterminée à partir de l'intégration du pic caractéristique des groupements oxyméthyles dans la région ν(C-D).
- (v) Ce protocole est réalisé à trois températures différentes pour chaque cas d'atmosphère étudiée. Le matériau est régénéré thermiquement (200 °C 1h sous vide dynamique) avant de réaliser une nouvelle adsorption.

Le paraformaldéhyde deutéré (pureté 99,8 %) a été acheté chez Sigma Aldrich® et utilisé sans purification supplémentaire.

2.3 Description du système

(voir chapitre II, partie 2.1 Description du système)

2.4 Protocole expérimental de la reconstruction d'isothermes d'adsorption sous flux dynamique

Le MOF est préalablement mis sous forme de pastille autosupportée d'environ 10 mg et d'une surface de 2 cm². Après activation thermique à 200 °C (1h), l'échantillon est soumis à un flux de 20 mL/min composé d'argon, 20 % O₂ et d'une concentration en formaldéhyde variable (comprise entre 0.19 et 11.6 Pa de formaldéhyde, (entre 2 et 115 ppm). Pour la reconstruction d'isothermes, l'échantillon est laissé sous flux composé de la première concentration de formaldéhyde minimale pendant plusieurs jours (5-6) ; l'équilibre est considéré comme atteint lorsque l'espèce en surface ne présente plus d'évolution (nous obtenons le premier point d'équilibre). La quantité de formaldéhyde adsorbée est calculée à partir des spectres FTIR de surface et l'intégration de l'aire des pics caractéristiques (groupements oxyméthyles) dans la région des vibrations en élongation $\nu(\text{CH}_2)$. Suite au premier point d'équilibre, la concentration du formaldéhyde dans le flux est augmentée à la pression suivante, après plusieurs jours, lors de la stabilisation des espèces en surface nous obtenons le deuxième point (et ainsi de suite jusqu'au développement de l'isotherme complète dans la région des concentrations de formaldéhyde considérées). L'objectif est de se rapprocher d'un cas réel d'utilisation, les concentrations en formaldéhyde typiquement présentes sont relativement faibles (de l'ordre du ppb). De plus, dans une logique d'optimisation du procédé d'adsorption et pour changer d'échelle, la première chose nécessaire est une relation mathématique entre la quantité adsorbée par l'échantillon et la quantité de polluant présente en phase gaz (l'expression mathématique d'une isotherme d'adsorption). Des ouvrages de qualité détaillent précisément comment optimiser le procédé d'adsorption [2], [3], [4], [5].

L'opération dans les faibles concentrations de formaldéhyde a été rendue possible au moyen d'une nouvelle façon de générer du formaldéhyde en phase gaz (en conditions dynamiques) par rapport au protocole du chapitre II. Lors de ces expériences, le formaldéhyde en phase gaz est généré à partir d'un saturateur de paraformaldéhyde (solide). Le saturateur est thermostaté à une température comprise entre 1 et 20 °C (en fonction de la concentration de formaldéhyde). La quantité de formaldéhyde envoyée est calculée en utilisant l'équation d'Antoine [6].

Le spectromètre de masse est un modèle OmniStar GSD 320, le spectromètre FTIR est un modèle Thermo-Nicolet-6700 Nexus, l'acquisition est réglée dans le domaine de 400-5500 cm⁻¹ avec une résolution de 0.25 cm⁻¹ pour 64 scans équipé avec une séparatrice de KBr et un détecteur MCT (Tellurure de mercure-cadmium).

2.5 Calculs DFT

L'interaction du formaldéhyde avec le solide a été modélisée par calcul DFT à l'ICGM de Montpellier (équipe DAMP du Prof. G. Maurin), afin de mieux comprendre les phénomènes en jeux et estimer les énergies associées.

La fonctionnelle d'échange-corrélation B3LYP, avec un échange d'ensemble de base TZVP, a été utilisée avec le programme Gaussian 09 [7]. La méthode DFT-D3 [8] a été utilisée pour inclure la contribution de la dispersion.

3. Résultats

3.1 Préambule (combien de mécanismes chercher ?)

Commençons par une approche qualitative du mécanisme d'adsorption via l'analyse des spectres IR engendrés par le phénomène. L'adsorption du formaldéhyde deutéré par l'Al-3.5-PDA conduit à la formation de 4 pics majoritaires dans la région $2300-1900\text{ cm}^{-1}$ (correspondants aux vibrations en élongation $\nu(\text{C-D}_2)$ des groupements oxyméthyles, avec un shift isotopique compris entre 1.36 et 1.37). Les figures 4.2-4.3 présentent les spectres FTIR obtenus en fonction du temps. À partir de ces spectres, il est possible de tracer l'évolution temporelle des quatre pics considérés (figure 4.4). Pour plus de clarté, ils sont représentés avec une ordonnée A/A_m ; A et A_m correspondent respectivement à l'aire du pic considéré à l'instant t et A_m son aire maximale au dernier moment de l'expérience. Dans le cas de deux mécanismes d'adsorption parallèles, nous nous attendrions à des évolutions temporelles différentes (pour chaque pic, ou couple de pics). Ceci n'est pas le cas, puisque l'évolution temporelle des quatre pics est identique, ils sont donc associés à des phénomènes concomitants (l'écart de la variation du pic à 1996 cm^{-1} peut s'expliquer par une faible variation de la ligne de base). Cela semble indiquer une seule population d'espèces adsorbées à la surface. **Par conséquent, d'un point de vue cinétique, un seul mécanisme d'adsorption est observé.** De plus, il est possible de réaliser une pré-calibration, au sens de la loi de Beer-Lambert. En pondérant les doses de la molécule sonde envoyées à l'aire d'une des quatre bandes (de préférence une bande intense et ne faisant pas intervenir des modifications de ligne de base) il est possible de connaître la quantité totale de formaldéhyde(D_2) adsorbée.

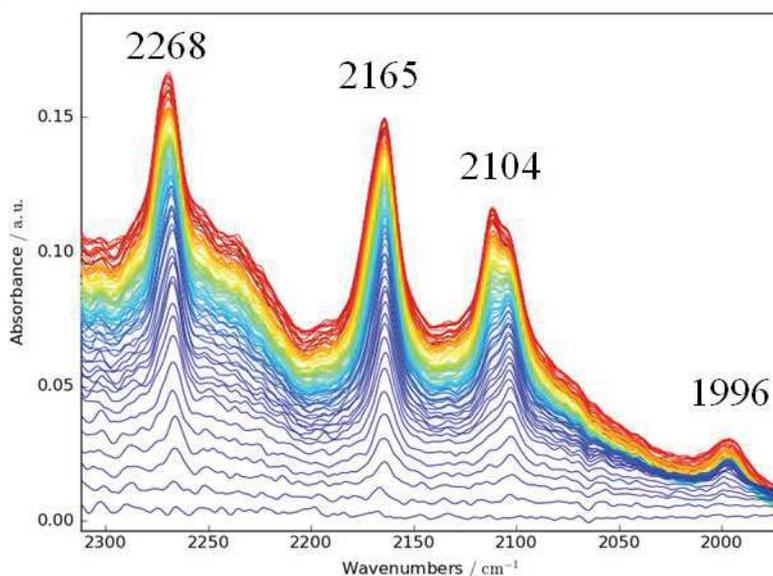


Figure 4.2 : Spectres FTIR lors de l'adsorption du formaldéhyde(D_2) dans un réacteur pseudo batch à température ambiante. Dans la région spectrale de $2300-1900\text{ cm}^{-1}$. De bas en haut : temps croissant. Réalisée en utilisant le logiciel SpectroChemPy [9].

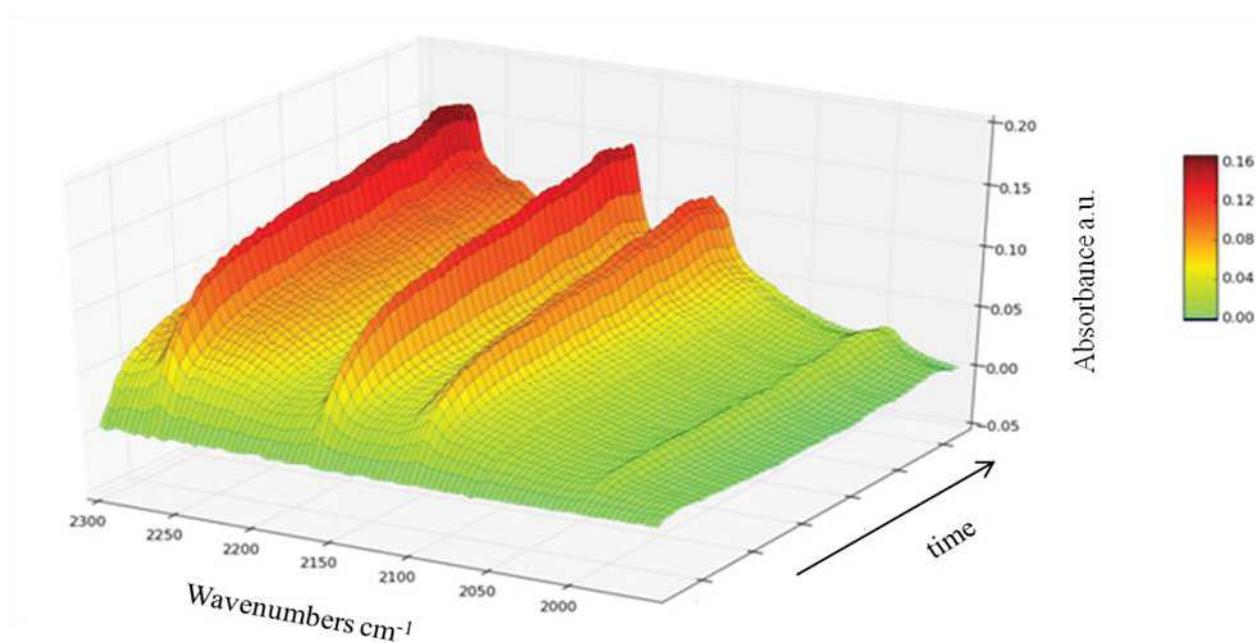


Figure 4.3 : Reconstruction 3D des spectres FTIR lors de l'adsorption du formaldéhyde(D₂) dans un réacteur pseudo batch à température ambiante (en condition d'une atmosphère humide). Réalisée en utilisant le logiciel SpectroChemPy [9].

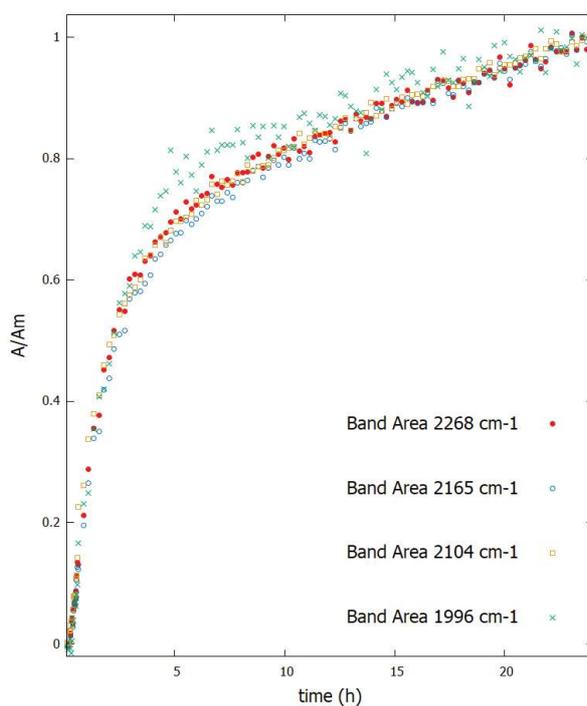


Figure 4.4 : Intégration des aires des bandes à 2268 cm⁻¹, 2165 cm⁻¹, 2104 cm⁻¹, 1996 cm⁻¹ en fonction du temps, lors de l'adsorption du formaldéhyde(D₂) dans un réacteur pseudo batch (en condition d'atmosphère humide). Réalisée en utilisant le logiciel GNUPLOT [10].

3.2 Calibrations

Pour effectuer une analyse quantitative des phénomènes, une calibration des espèces adsorbées analysées par IR est réalisée selon la loi de Beer-Lambert à partir des protocoles présentés dans le chapitre III (et annexe 19). L'adsorption du formaldéhyde, en présence d'eau, conduit à des difficultés de suivi des bandes caractéristiques de l'espèce adsorbée/formée. En effet, ces dernières apparaissent dans la région spectrale des pics caractéristiques de l'eau. Ainsi, de façon à pouvoir exploiter les spectres de surface, il a été décidé de travailler avec du formaldéhyde deutéré, (DCDO). Cela a pour effet de déplacer les pics caractéristiques du formaldéhyde $\nu(\text{CH}_2)$ vers des nombres d'onde plus bas.

La détermination des coefficients d'extinction molaires apparents, permet de quantifier la quantité de formaldéhyde (formaldéhyde(D_2)) adsorbée (sous forme de groupements oxyméthyles) sur les ligands du matériau AI-3.5-PDA, en connaissant l'aire de la bande caractéristique de cette espèce formée. La figure 4.5 a) b) détaille la chimisorption du formaldéhyde (formaldéhyde(D_2)) par l'AI-3.5-PDA, utilisée pour quantifier les quantités adsorbées lors des différentes expériences. Les bandes choisies, à 2964 cm^{-1} et 2163 cm^{-1} correspondent aux vibrations en élongations $\nu(\text{CH}_2)$ et $\nu(\text{CD}_2)$ des groupements C-H et C-D respectivement des espèces oxyméthyles formées (avec un shift isotopique $i = 1.37$, cohérent pour ce type de vibrations).

En présence d'une atmosphère humide (50 % HR), l'échantillon adsorbe de l'eau, inhérent à son caractère hydrophile intrinsèque. La présence d'eau augmente la ligne de base des spectres FTIR dans toute la région spectrale, et surtout dans la région d'intégration $2184\text{-}2138 \text{ cm}^{-1}$. Par conséquent, cela vient « atténuer » les bandes d'intérêt $\nu(\text{CD}_2)$. Pour rapidement vérifier nous avons appliqué le protocole suivant : (i) placer un échantillon AI-3.5-PDA sous 50 % d'humidité relative, (ii) saturer l'échantillon avec du formaldéhyde(D_2) (pression d'équilibre de 0.1 mbar), (iii) attendre un temps suffisamment long (24h) pour négliger les phénomènes de diffusion dans la pastille (spectre bleu figure 4.5 c)), puis (iv) placer le système sous vide dynamique (10^{-5} mbar) avec (v) une prise d'information immédiate (spectre rouge 4.5 c)). Le fait de placer le système sous vide dynamique provoque : (i) la désorption d'eau quasi-immédiate de l'échantillon, (ii) un abaissement de la ligne de base et (iii) mathématiquement, une augmentation de l'aire des pics d'intérêt dans la région $2300\text{-}1950 \text{ cm}^{-1}$. Ainsi, cela implique la nécessité d'une calibration du formaldéhyde adsorbé en présence de 50 % HR (figure 4.5 c)). Par la suite, les résultats obtenus sont donnés sous forme de quantité de formaldéhyde (ou formaldéhyde(D_2)) adsorbé recalculée à partir de la loi de Beer-Lambert (implicitement nous supposons sa validité dans ce domaine d'adsorption ; en effet sa linéarité ne semble pas compromise).

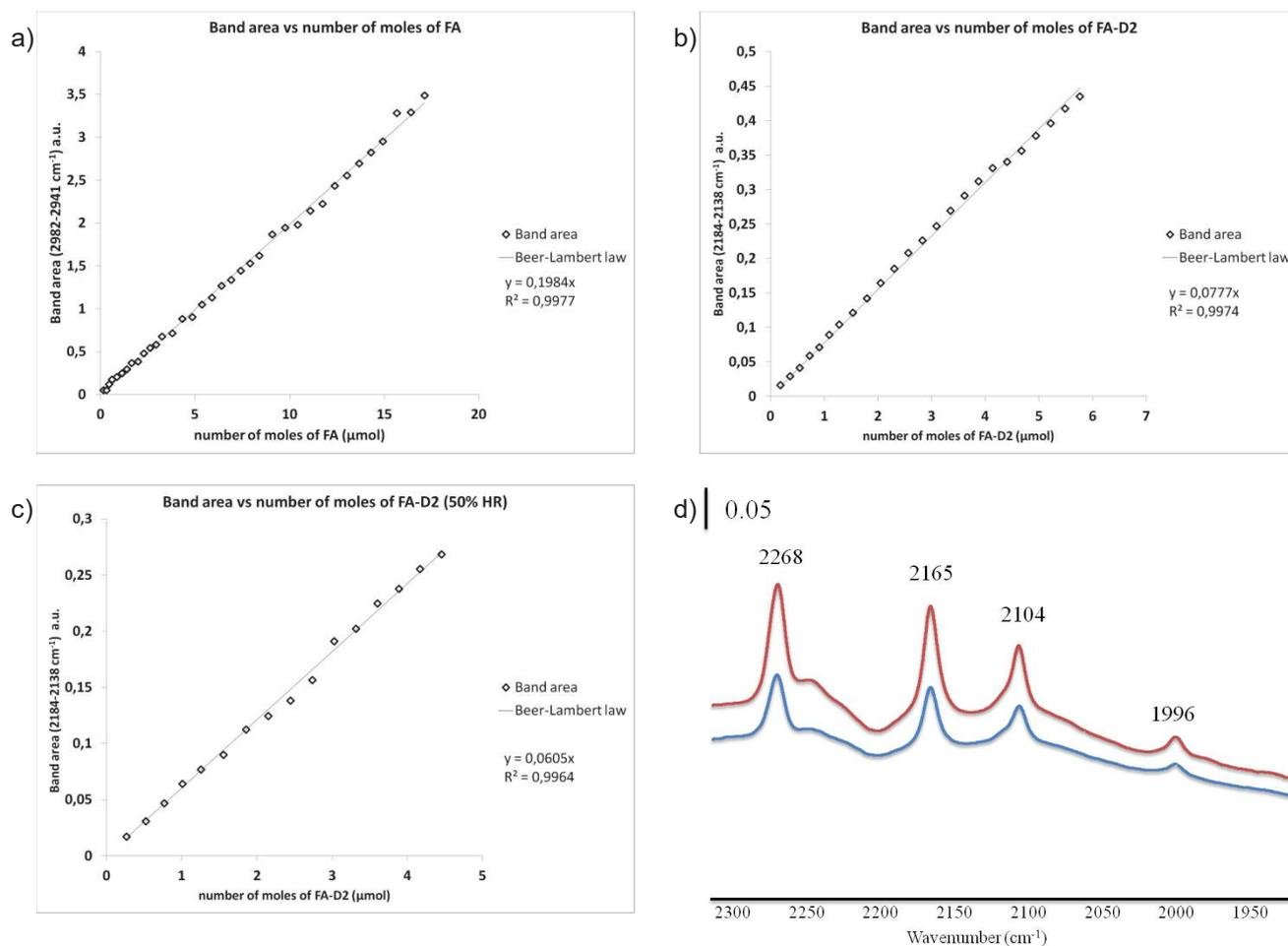


Figure 4.5 : Aire de la bande en fonction de la quantité de : a) formaldéhyde envoyé b) formaldéhyde(D₂). c) aire de la bande en fonction de la quantité de formaldéhyde(D₂) envoyé dans le cas d'un matériau AI-3.5-PDA placé sous une atmosphère humide (50 % HR). d) spectres FTIR lors de la détermination des coefficients d'absorption molaire. Spectre bleu : saturation en formaldéhyde(D₂) de l'échantillon en présence de 50 % HR. Spectre rouge : obtenu lors du placement, du système considéré lors de la prise du spectre bleu, sous vide dynamique (10⁻⁵ mbar).

Description	Intervalle d'intégration (cm ⁻¹)	ε (cm·mmol ⁻¹)
oxymethyles-pyrazolate (anhydre)	2982-2941	397
oxymethyles(D ₂)-pyrazolate (anhydre)	2184-2138	149
oxymethyles(D ₂)-pyrazolate (50 % HR)	2184-2138	121

Figure 4.5 : Coefficients d'absorption molaire apparents dans le cas de l'adsorption du formaldéhyde (formaldéhyde(D₂)) par un échantillon AI-3.5-PDA.

4. Etude cinétique et thermodynamique

4.1 Approche diffusionnelle

L'adsorption peut être séparée en trois étapes : (i) initialement un transfert de masse d'adsorbant de la phase fluide vers la surface de l'adsorbant par diffusion de film (ou diffusion externe). (ii) Puis la diffusion interstitielle dans la porosité ou intra-particulaire vers les sites d'adsorption et enfin (iii) l'adsorbant interagit avec le site d'adsorption, étape relativement rapide qui peut être négligée dans la détermination de l'étape limitante durant l'adsorption [11], [5].

L'approche générale utilisée, a été développée à l'origine dans le cas de l'utilisation des charbons actifs : premiers adsorbants historiques [12]. Un très grand nombre d'articles scientifiques utilisent cette approche, que l'on peut qualifier comme une modélisation en réacteur fermé, pour l'étude de la faisabilité du procédé d'adsorption dans le cas de l'adsorption d'ions. En revanche cette méthode est peu appliquée à l'adsorption de vapeurs toxiques en particulier le formaldéhyde [13].

4.1.1 Diffusion intra-particulaire selon le modèle de Weber Morris

Le modèle de diffusion intra-particulaire (ou modèle de Weber Morris [14], [15]) est couramment utilisé pour déterminer si la diffusion intra-particulaire est l'étape limitante ; l'équation est exprimée de la façon suivante :

$$q_t = k_t \cdot t^{0.5} + C \quad (4-1)$$

Avec k_t la constante de diffusion intra-particulaire [$\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$], C étant une constante relative à l'épaisseur de la couche de diffusion. Le tracé de q_t en fonction de $t^{0.5}$ permet d'extraire les paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire. Ainsi, si le tracé donne une droite passant par l'origine alors le système est sous contrôle d'une diffusion intra-particulaire. Lorsque le tracé est linéaire mais ne passe pas par l'origine, alors la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limite. Un tracé non linéaire peut indiquer une adsorption sous contrôle d'une ou plusieurs étapes limites. La figure 4.6 présente le tracé des quantités adsorbées en fonction de $t^{0.5}$ à différentes températures ; la figure 4.7 présente les paramètres cinétiques du modèle de Weber Morris.

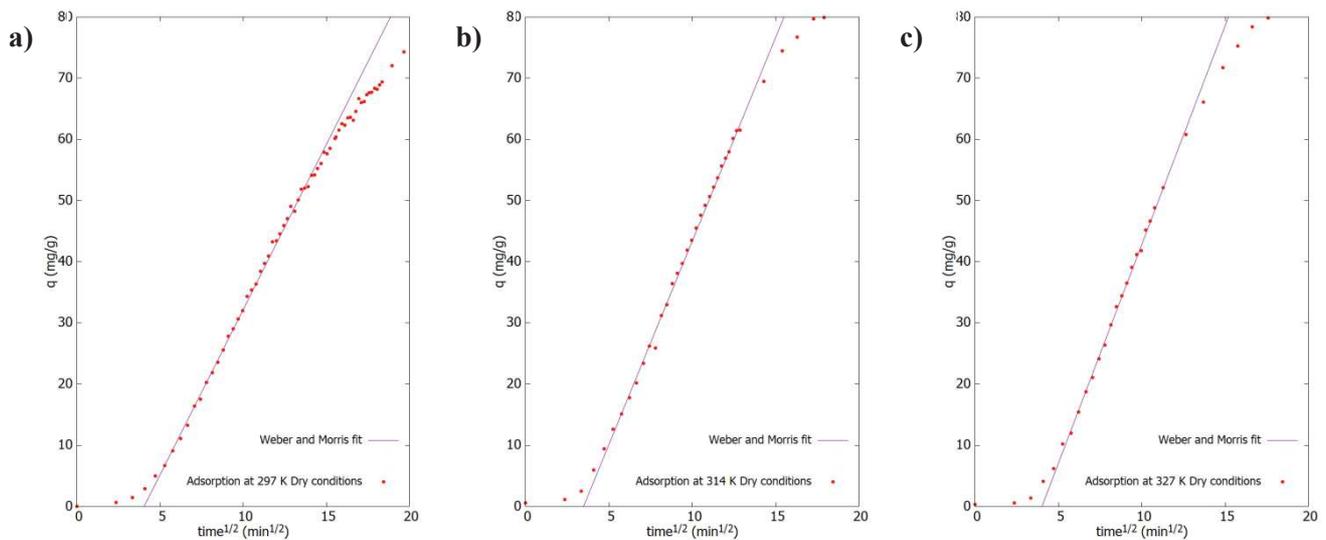


Figure 4.6 : Application du modèle de Weber Morris lors de l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA, en condition d'atmosphère anhydre, à différentes températures : a) à 297 K, b) à 314 K, c) 327 K. Modélisation réalisée en utilisant le logiciel GNU PLOT [10].

La quantité adsorbée en fonction de $t^{0.5}$ ne présente pas de tracé linéaire passant par l'origine, indiquant un processus **limité par plusieurs étapes** [15]. Il est possible de noter trois zones distinctes où la courbe peut être approximée par des fonctions linéaires. Probablement, le premier domaine de linéarité entre le temps t_0 et le premier point d'inflexion initial (survenant avant $5 \text{ min}^{0.5}$) correspond à une adsorption sous contrôle de diffusion externe (ou diffusion de film). Après le premier point d'inflexion, il est possible de remarquer un domaine de linéarité relativement long correspondant à la plus grande prise de masse, probablement dû à un contrôle de diffusion intra-particulaire (ou une combinaison de limitation de film et intra-particulaire). Finalement l'adsorption diminue à proximité de l'équilibre. Une régression linéaire dans le domaine de $t^{1/2}$ entre 5 et 15 minutes pour les différentes températures étudiées indique une augmentation des constantes de diffusion intra-particulaire avec la température.

	$K_t \text{ mg/(g*min}^{0.5})$	C (mg/g)
297	5.39	-21.7
314	6.65	-23.1
327	7.14	-28.6

Figure 4.7 : Paramètres cinétiques du modèle de Weber-Morris à différentes températures en condition d'atmosphère anhydre.

4.1.2 Diffusion selon le modèle de Boyd-Reichenberg

4.1.2.a Diffusion intra-particulaire

Le modèle de Boyd-Reichenberg est couramment utilisé pour l'analyse du mécanisme d'adsorption. Ce modèle, relativement simple d'utilisation, permet notamment de distinguer un contrôle diffusionnel de film et un contrôle intra-particulaire. Il est possible d'appliquer le modèle de Boyd-Reichenberg [16], [17], [18], [19], [20], [21], décrit selon les équations suivantes :

$$F = \frac{q_t}{q_e} = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{D_i t \pi^2 n^2}{r^2}\right)}{n^2} \quad (4-2)$$

$$F = 1 - \left(\frac{6}{\pi^2}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-n^2 Bt)}{n^2} \quad (4-3)$$

avec F la fraction entre la quantité adsorbée au temps t (q_t en mg/g) et la quantité à l'équilibre (q_e en mg/g) ; Bt une fonction mathématique de F, t le temps d'adsorption (min), n un entier naturel variant de 1 à l'infini, Di le coefficient de diffusion effectif. Avec les approximations de Reichenberg [19]:

Si $F < 0.85$, Bt peut être calculée selon l'équation suivante :

$$Bt = \left(\sqrt{\pi} - \sqrt{\pi - \left(\pi^2 \cdot \frac{F}{3} \right)} \right)^2 \quad (4-4)$$

Si $F > 0.85$, Bt peut être calculée selon l'équation suivante :

$$Bt = -0.49770 - \ln(1 - F) \quad (4-5)$$

Selon le modèle de Boyd-Reichenberg [19], [20], si la relation entre Bt et t est linéaire et passe par l'origine, alors il peut être déduit que la diffusion intra-particulaire est l'étape limitante [11], [5], [22]. La figure 4.8 présente l'application du modèle de Boyd-Reichenberg aux résultats expérimentaux à différentes températures. Initialement, il est possible de constater un domaine linéaire presque horizontal, suivi d'un point d'inflexion à 35 min, puis un nouveau domaine linéaire jusqu'à saturation. Le fait que le tracé ne passe pas strictement par l'origine semble indiquer qu'initialement la diffusion de film limite le procédé d'adsorption. Le système serait donc **initialement limité par une diffusion de film, puis par une diffusion intra-particulaire** [22], [11].

Les paramètres des équations linéaires sont données figure 4.9. Il est possible d'extraire les coefficients de diffusion effectifs [22] du formaldéhyde dans le matériau d'après l'équation suivante :

$$B = \frac{\pi^2 \cdot D_i}{r^2} \quad (4-6)$$

Avec B le coefficient cinétique (pente de la droite), D_i le coefficient de diffusion effective ($\text{m}^2\text{min}^{-1}$), r le rayon des particules de l'adsorbant (présumées sphériques, d'une taille moyenne approximative de 317 nm, déterminée à partir d'analyses par diffusion dynamique de la lumière (DLS) (annexe 16)). Bien que l'adsorption soit réalisée sur une pastille de 16 mm de diamètre, d'une épaisseur de 1.33 mm, le fait d'appliquer une pression inférieure à 0.1 tonne/cm^2 pour la réalisation des pastilles n'est pas suffisante pour détériorer/modifier la morphologie des particules [23].

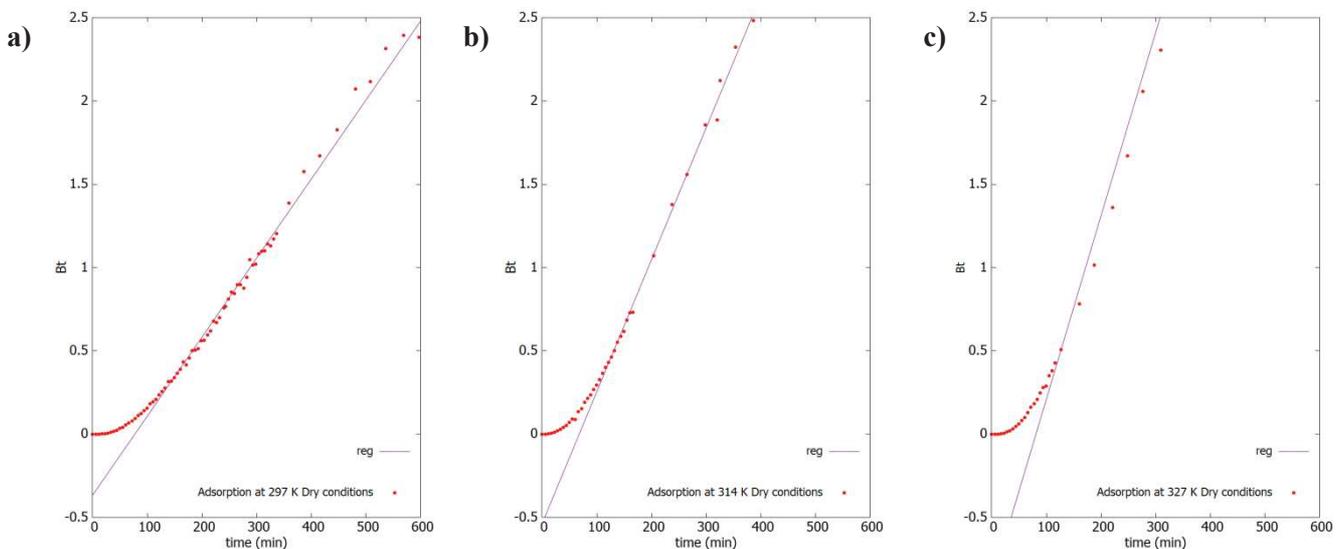


Figure 4.8 : Application du modèle de Boyd-Reichenberg lors de l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon AI-3.5-PDA, en condition d'atmosphère anhydre, à différentes températures : a) à 237 K, 314 K, 327 K. Réalisée en utilisant GNUPLLOT [10].

Température (K)	D_i ($m^2 \text{ min}^{-1}$)
297	$4.83 \cdot 10^{-17}$
314	$8.07 \cdot 10^{-17}$
327	$1.12 \cdot 10^{-16}$

Figure 4.9 : Application du modèle de Boyd-Reichenberg lors de l'adsorption du formaldéhyde à différentes températures, détermination des coefficients de diffusion en condition d'atmosphère anhydre.

4.1.2.b Diffusion de film

Dans le cas de l'adsorption, la diffusion de film peut être l'étape limitante du procédé. Dans le formalisme de Boyd-Reichenberg, son équation peut être exprimée de la façon suivante [21], [19] :

$$-\ln(1 - F) = \frac{3(D_{if}ct)}{r\delta m} \quad (4-7)$$

Avec D_{if} le coefficient de diffusion du formaldéhyde à travers la couche de diffusion d'une épaisseur δ , r le rayon des particules de l'adsorbant, t le temps de contact, c et m respectivement les concentrations du gaz à adsorber et de l'adsorbant.

Le tracé de $-\ln(1-F)$ en fonction de t (figure 4.10) présente une relation quasi-linéaire dans les 100 premières minutes pour l'ensemble des expériences. Ces données indiquent qu'initialement la diffusion de film est l'étape limitante du procédé. La faible déviation initiale dans le tracé de $-\ln(1-F)$ en fonction de t peut être due au fait que quelques minutes sont nécessaires pour établir un gradient de concentration (après ouverture du ballon), ou que la diffusion intra-particulaire contribue également à la limitation de la diffusion du formaldéhyde dans le matériau dès l'instant initial.

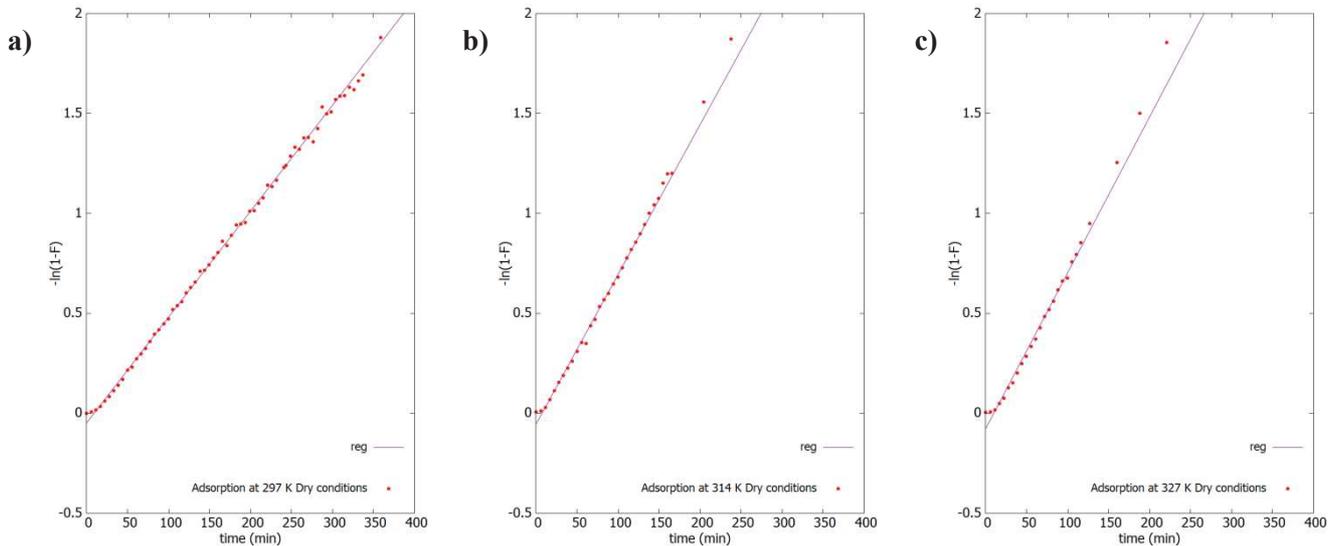


Figure 4.10 : Application du modèle de Boyd-Reichenberg (diffusion de film) lors de l'adsorption du formaldéhyde, en condition d'atmosphère anhydre, à différentes températures : à 297 K, à 314 K, à 327. Réalisée en utilisant GNU PLOT [10].

Température (K)	k (min ⁻¹)
297	5.30·10 ⁻³
314	7.48·10 ⁻³
327	7.80·10 ⁻³

Figure 4.11 : Paramètres cinétiques (diffusion de film) lors de l'adsorption du formaldéhyde à différentes températures/conditions.

4.2 Distinction des ordres cinétiques (pseudo-1^{er} et pseudo-2nd ordre)

Les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre sont des modèles relativement simples et faciles d'application, couramment utilisés pour extraire des informations d'un mécanisme d'adsorption [24], [11], [15], [25], [22], [26]. En général le terme « pseudo » est associé avec un modèle pour lequel la concentration d'un des réactifs peut être considérée comme constante. Les expressions des modèles du pseudo-1^{er} ordre et du pseudo-2nd ordre sont, respectivement :

$$q_t = q_{e1}(1 - \exp(-k_1 \cdot t)) \quad (4-8)$$

Avec q_t (mg/g) la quantité de formaldéhyde adsorbé par gramme du matériau utilisé à l'instant t , t le temps de contact, k_1 la constante d'adsorption du modèle du pseudo-premier ordre, q_{e1} la quantité de formaldéhyde adsorbée à l'équilibre.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (4-9)$$

Avec q_t (mg/g) la quantité adsorbée à un temps t , q_{e2} (mg/g) la quantité adsorbée à l'équilibre, k_2 la constante d'adsorption du pseudo-second ordre en (g/(mg·min)).

La figure 4.12 présente l'ajustement des points expérimentaux avec les modèles du pseudo-2nd ordre et du pseudo-1^{er} ordre. La pertinence de l'application de ces modèles d'adsorption est discutable, puisque l'adsorption est sous contrôle diffusionnel, ce qui fausse les conditions aux limites des modèles cinétiques et ne satisfait pas à l'application des modèles cinétiques du pseudo-2nd ordre et du pseudo-1^{er} ordre.

Un modèle du pseudo-1^{er} ordre permet d'approximer d'une meilleure façon l'adsorption dans les conditions d'une atmosphère anhydre. Cela semble indiquer un mécanisme mono-moléculaire lors de l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA.

Les constantes des ordres cinétiques sont données figure 4.13. À noter qu'il s'agit simplement de constantes cinétiques apparentes, puisque le système est sous contrôle diffusionnel. Il est possible d'observer une augmentation des constantes cinétiques pour le modèle du pseudo-1^{er} ordre, ce qui est cohérent avec des valeurs positives de l'énergie d'activation. En ce qui concerne les quantités adsorbées à l'équilibre, elles ne concordent pas avec celles des modèles. Probablement en raison (i) d'une forte interaction et affinité du matériau pour le formaldéhyde, (ii) du fait que les quantités de formaldéhyde dans un réacteur batch sont fixées et (iii) du fait que le nombre de sites actifs dans le matériau est limité. Ainsi, pour vérifier les différents paramètres thermodynamiques à l'équilibre, nous avons effectué une étude de reconstruction des isothermes d'adsorption sous flux (avec un apport de formaldéhyde infini).

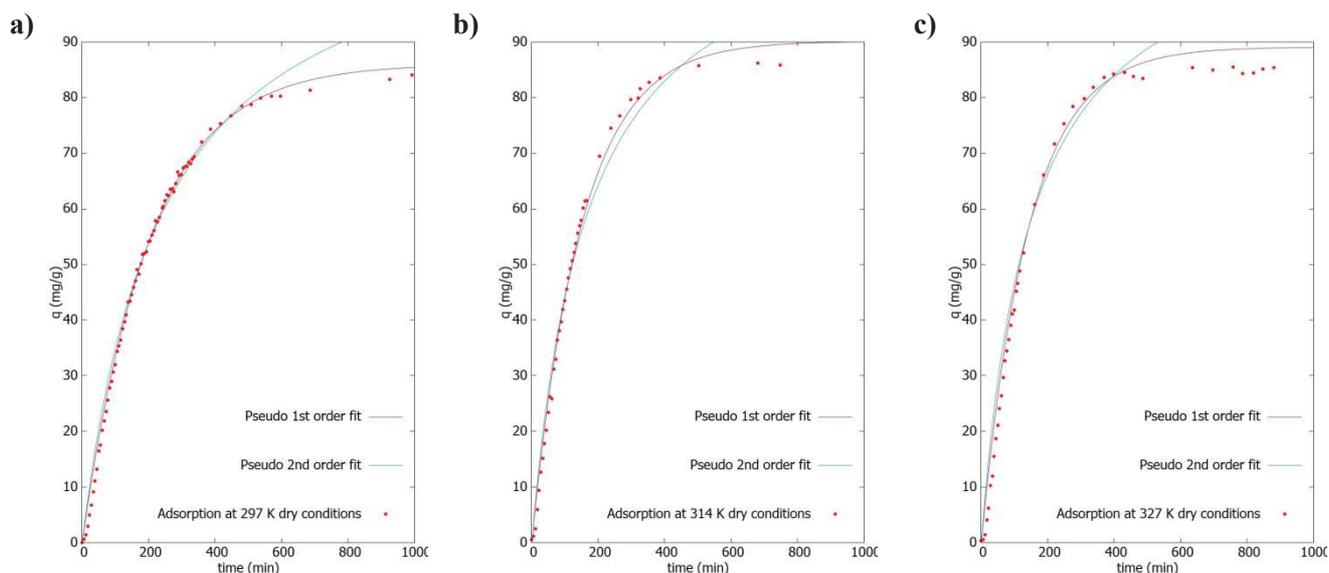


Figure 4.12 : Application des modèles du pseudo-1^{er} ordre et du pseudo-2nd ordre pour l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA dans un cas d'atmosphère anhydre a) à 297 K, b) à 314 K, c) 327 K. Réalisée en utilisant GNUPLOT [10].

T (K)		297	314	327
Pseudo-1^{er} ordre	q _{e1} (mg/g)	86.1	89.78	91.43
	k ₁ (min ⁻¹)	4.94 · 10 ⁻³	6.18 · 10 ⁻³	7.08 · 10 ⁻³
Pseudo-2nd ordre	q _{e2} (mg/g)	117.0	112.5	114.7
	k ₂ (g/(mg·min))	3.65 · 10 ⁻⁵	5.84 · 10 ⁻⁵	5.97 · 10 ⁻⁵

Figure 4.13 : Constante des modèles du pseudo-1^{er} ordre et du pseudo-2nd ordre lors de l'adsorption du formaldéhyde sous atmosphère anhydre par un échantillon d'Al-3.5-PDA.

4.3 Dépendance avec la température

L'effet de la température est d'une importance capitale pour la compréhension du mécanisme de réaction. D'après les travaux d'Arrhenius [27], [28], l'expression liant la vitesse de la réaction à la température est donnée ci-dessous :

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4-10)$$

Avec k la constante cinétique, A le facteur pré-exponentiel ou facteur de fréquence, R la constante des gaz ($R = 8.31451 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T la température (K). Une augmentation de la magnitude de l' E_a , conduit à une diminution des constantes cinétiques, ainsi les constantes cinétiques diminuent lors de l'augmentation de la barrière énergétique. En composant par la fonction \ln , une expression linéaire de la loi d'Arrhenius est donnée ci-dessous :

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{RT} + \ln(A) \quad (4-11)$$

Un tracé de $\ln(k)$ en fonction de $1/T$ conduit à une relation linéaire permettant d'obtenir l' E_a à partir du coefficient directeur de la droite ($-E_a/R$) et A à partir de l'ordonnée à l'origine. Cette expression admet que l' E_a et A sont constants en fonction de la température (dans le domaine de température étudié). Des énergies d'activation inférieures à 42 kJ/mol indiquent généralement que le procédé est sous contrôle diffusionnel, des E_a supérieures indiquent généralement que le procédé est sous contrôle de réactions de surface [29], [30], [31].

En plus de déterminer les énergies d'activation (E_a), il est possible de déterminer l'enthalpie (ΔH^\ddagger), l'entropie (ΔS^\ddagger) et l'enthalpie libre d'activation (ΔG^\ddagger) (ou du complexe activé) par application de l'équation d'Eyring [32], [18], [20], [33], [29].

Avec les hypothèses suivantes : (i) k dépend des états intermédiaires ou complexes activés situés aux points selles d'une surface de l'énergie potentielle, (ii) le complexe activé est en quasi-équilibre avec les molécules réactives, (iii) le complexe activé peut évoluer en produits. Dans la forme d'Arrhenius, l'équation d'Eyring devient :

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (4-12)$$

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (4-13)$$

Avec k la constante cinétique, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger , l'enthalpie, l'entropie et l'enthalpie libre d'activation (ou du complexe activé), R la constante des gaz ($8.31451 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), h la constante de Planck ($6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), k_B la constante de Boltzmann ($1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$). La forme linéaire de l'équation d'Eyring est donnée par formule suivante, à partir de laquelle il est possible de déterminer les différents grandeurs mentionnées à partir d'un tracé de $\ln(k/T)$ en fonction de $1/T$:

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (4-14)$$

Les différentes valeurs calculées sont données figure 4.15 à partir des tracé d'Arrhenius et d'Eyring (figure 4.14). Une énergie d'activation relativement faible (10 kJ/mol) confirme que le processus est dépendant d'une limitation diffusionnelle [31].

La valeur de ΔS^\ddagger est négative, probablement en raison d'une diminution de l'entropie des réactifs vers l'état de transition, issue de la perte de degré de liberté lors de la formation du complexe activé [34], [35]. La valeur négative peut indiquer que le formaldéhyde doit prendre une orientation spécifique pour réagir sur les groupements pyrazole du matériau [34].

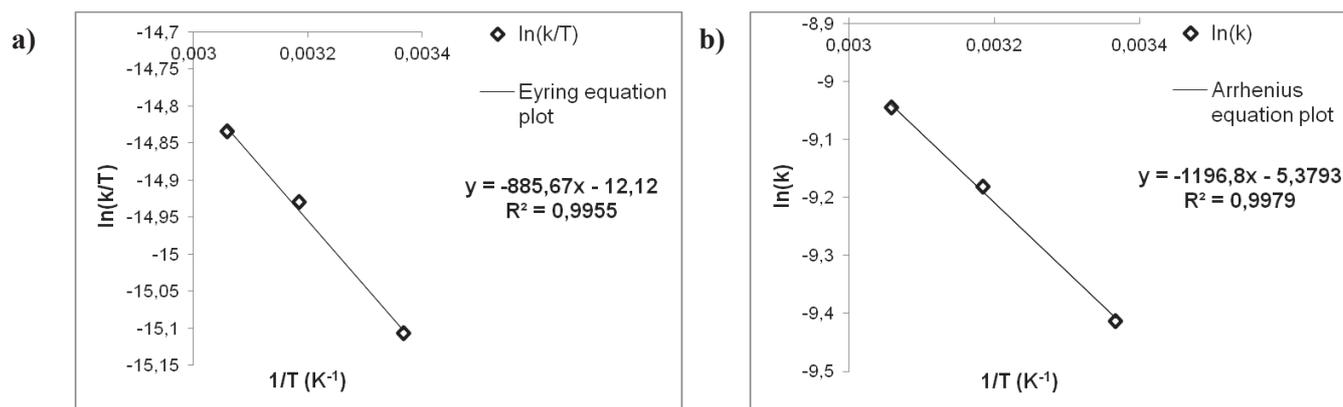


Figure 4.14 : a) tracé d'Arrhenius, b) tracé d'Eyring, à partir des constantes cinétiques du modèle de pseudo-1^{er} ordre (les constantes cinétiques du modèle de pseudo-1^{er} ordre sont prises en s⁻¹).

E_a (kJ·mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)
9.9	7.4	-298	96

Figure 4.15 : Paramètres thermodynamiques pour l'état de transition lors de l'adsorption de formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA. (E_a est calculée à partir d'un tracé d'Arrhenius, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger à partir d'un tracé d'Eyring en considérant les constantes cinétiques du modèle de pseudo-1^{er} ordre.

4.4 Reconstruction des isothermes d'adsorption par la méthode *operando*

Une isotherme d'adsorption est la corrélation mathématique entre la quantité d'un gaz adsorbé par un solide en fonction de la concentration de ce gaz à une température donnée. Les isothermes d'adsorption sont importantes d'un point de vue théorique (compréhension des interactions mises en jeu lors des phénomènes d'adsorption, affinité et propriétés surfaciques) mais également d'un point de vue pratique, puisqu'elles sont indispensables pour l'optimisation et la modélisation de tout phénomène d'adsorption.

Le modèle de Langmuir a été développé pour l'adsorption des gaz par des solides poreux. Les hypothèses du modèle sont les suivantes : (i) un recouvrement de la surface par une monocouche de molécules, (ii) des sites d'adsorption identiques et équivalents avec une énergie d'activation de l'adsorption égale pour chaque molécule (adsorption homogène), (iii) l'absence de transmigration/interaction entre les espèces adsorbées [36], [37], [38], [25], [39]. Il s'agit d'un modèle couramment utilisé dans les procédés d'adsorption. Ce modèle se rapproche de la loi de Henry à faible concentration, en supposant que l'adsorption s'effectue proportionnellement au nombre de sites insaturés [40], [41].

L'expression mathématique du modèle de Langmuir est la suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L P_i}{1 + K_L P_i} \quad (4-15)$$

Avec, q_e la quantité adsorbée par unité de masse anhydre de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g) et P_i la pression résiduelle de l'adsorbat (Pa). Les paramètres de Langmuir sont les constantes, q_{\max} (mg/g) et K_L (Pa^{-1}). q_{\max} est la quantité adsorbée à la monocouche, et K_L est une constante relative à l'énergie de liaison ou encore à l'affinité de l'adsorption du système.

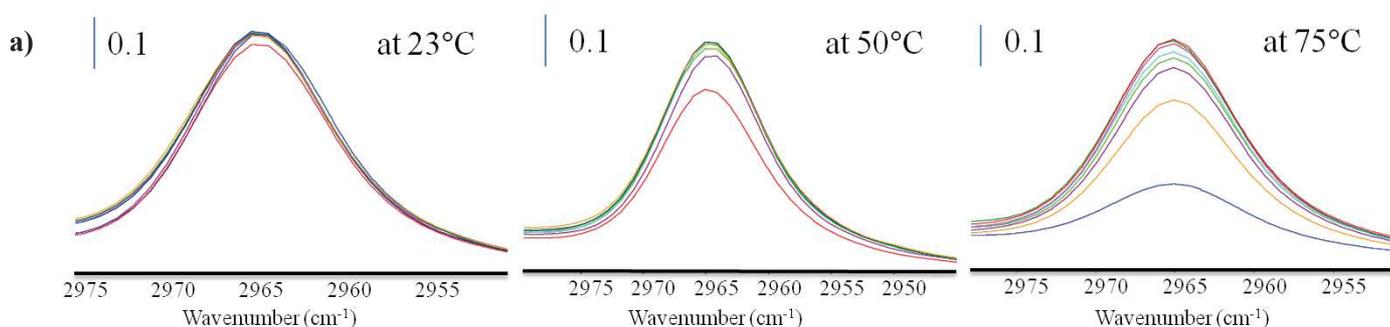
À la différence du modèle de Langmuir, le modèle de l'isotherme de Freundlich suppose une surface hétérogène avec des sites actifs présentant des affinités différentes. Il est généralement admis dans ce cas, que les sites les plus forts sont occupés en premier lieu, puis que la force de l'interaction diminue avec l'augmentation du taux d'occupation. Le modèle de l'isotherme de Freundlich [42] est décrit sous la forme suivante :

$$q_e = K_F P_i^{\frac{1}{n}} \quad (4-16)$$

Avec K_F la constante empirique de Freundlich, et n un paramètre empirique rendant compte du caractère favorable du processus d'adsorption dans le système. Lorsque $1/n$ est inférieure à 1, le procédé d'adsorption est considéré favorable.

Les isothermes d'adsorption ainsi que leurs paramètres, dans le cas de l'adsorption du formaldéhyde par le MOF Al-3.5-PDA, sont calculés par intégration des bandes FTIR (bande $\nu(\text{CH}_2)$ caractéristique des groupements oxyméthyles $2982\text{-}2941\text{ cm}^{-1}$) donnés figure 4.16-4.17. Le **modèle de Langmuir** permet de mieux représenter les points expérimentaux en comparaison au modèle de Freundlich. Ces résultats sont cohérents avec une réactivité des sites spécifiques du solide pour le formaldéhyde. Les isothermes observées sont de type « **la** » dans le domaine des pressions étudiées, avec un point d'inflexion survenant à faible pression de formaldéhyde (de l'ordre du ppm). Cela indique une affinité assez importante du matériau pour ce gaz [43]. Par conséquent, **l'Al-3.5-PDA est un matériau prometteur pour l'adsorption du formaldéhyde à faible concentration.**

Les points expérimentaux, dans le cas de l'isotherme à 348 K, s'éloignent du modèle de Langmuir, probablement en raison d'une fluctuation des quantités adsorbées à l'équilibre survenant en raison d'une désorption. L'abaissement du point d'inflexion se produit à l'augmentation des températures : cela indique un processus d'adsorption exothermique (la diminution du point d'inflexion survient en raison de la diminution du paramètre de Langmuir K_L lorsque la température augmente). Les paramètres q_{\max} du modèle de Langmuir sont en désaccords avec les quantités adsorbées expérimentales, à cause du fait que les différentes courbes de Langmuir, à différentes températures, s'inversent à partir d'une concentration en formaldéhyde supérieure à 12 Pa (raison purement mathématique). Concernant le modèle de Freundlich, les valeurs de $1/n$ sont inférieures à 1 pour l'ensemble des températures étudiées, ce qui indique des isothermes favorables.



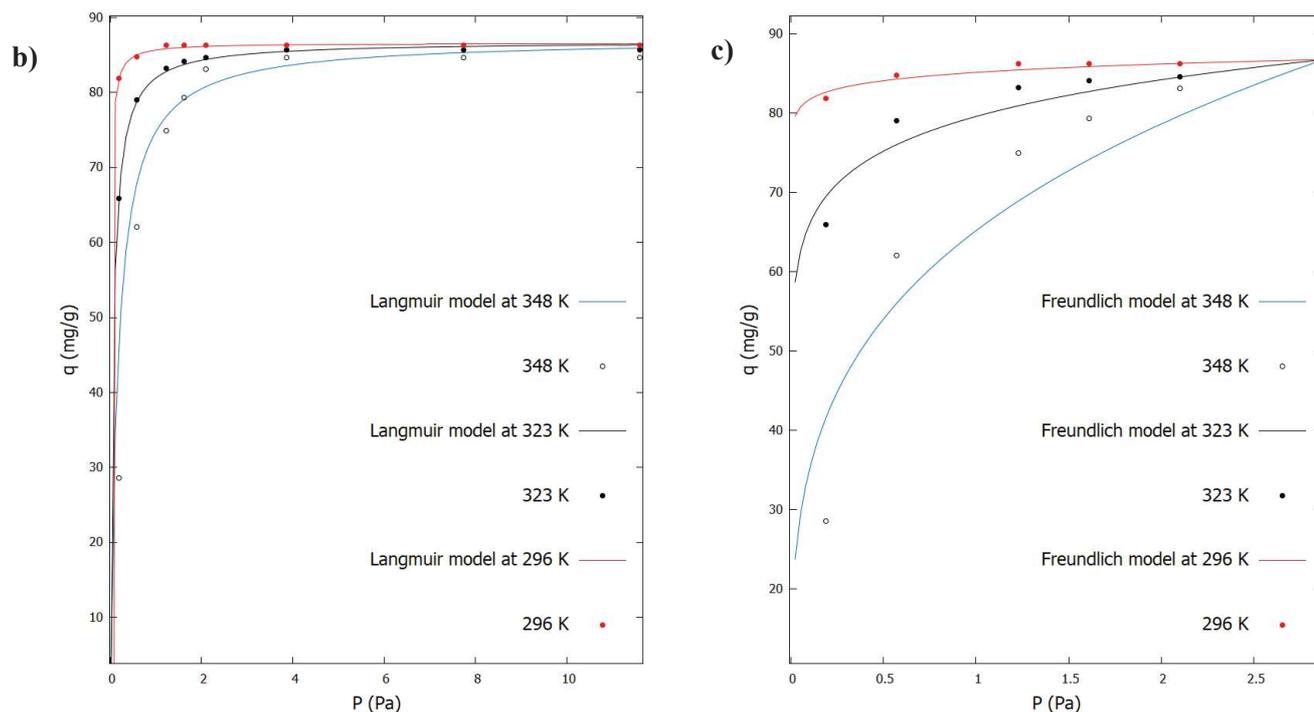


Figure 4.16 : (a) Spectres FTIR de surface du matériau Al-3.5-PDA lors de l'adsorption du formaldéhyde dans la région spectrale de $2980-2950\text{ cm}^{-1}$ à différentes températures, de gauche à droite : à $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $75\text{ }^{\circ}\text{C}$. De bas en haut : fonction du taux de couverture. (b) et (c) Isothermes du formaldéhyde chimisorbé par l'Al-3.5-PDA : quantités obtenues par intégration du pic caractéristique de groupements oxyméthyles. Régressions non linéaires des modèles de Langmuir (b) et Freundlich (c) appliquées à l'adsorption du formaldéhyde par l'Al-3.5-PDA. Réalisée en utilisant GNU PLOT [10].

Modèle	Paramètres	Température (K)		
		296	323	348
Langmuir	q_{max} (mg/g)	86.61	86.8	87.15
	K_L (Pa^{-1})	91.68	16.91	6.06
Freundlich	K_F	85.13	79.58	65.16
	n	55.90	12.25	3.690

Figure 4.17 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du formaldéhyde par le matériau Al-3.5-PDA.

4.5 Thermodynamique d'adsorption par la méthode VTIR

La méthode spectroscopie infrarouge des espèces adsorbées à température variable, de l'anglais « variable temperature infrared spectroscopy of adsorbed species », a été introduite pour étudier les paramètres thermodynamiques, l'enthalpie et l'entropie standard d'adsorption ΔH° et ΔS° , pour des systèmes gaz-surface sur base d'analyse de spectres FTIR [44], [45]. Les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) sont des paramètres indispensables pour évaluer la faisabilité d'un procédé d'adsorption ainsi que l'influence de la température [39]. Dans notre cas, il s'agit de déterminer l'enthalpie et l'entropie standard de formation de

groupements oxyméthyles. Une condition nécessaire pour l'application de la méthode VTIR est de considérer un pic caractéristique d'une espèce adsorbée (pic caractéristique des groupements oxyméthyles dans notre cas). L'application de la méthode VTIR nécessite : (i) la validité de la loi de Beer-Lambert, (ii) l'absence de variation de ΔH° et ΔS° (approximativement), (iii) une idéalité du processus d'adsorption en terme d'idéalité de sites d'adsorption. La méthode VTIR est basée sur l'équation de van't Hoff :

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4-17)$$

Avec K la constante d'équilibre du procédé, ΔH° et ΔS° indépendants de la température. Avec les hypothèses précédentes l'équation devient [45] :

$$\ln \left(\frac{A}{[(A_M - A)_p]} \right) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4-18)$$

Avec A_M l'intensité maximale de la bande caractéristique de l'espèce formée (correspondant à l'occupation maximale des sites spécifiques), A l'intensité de la bande caractéristique de l'espèce formée à la température T donnée. La figure 4.18 présente l'application de la méthode VTIR au pic caractéristique des groupements oxyméthyles. En considérant l'isobare à 1.85 Pa, la régression linéaire fournit une approximation de l'enthalpie standard de formation ΔH° de **-59 kJ·mol⁻¹** ainsi qu'une entropie standard de formation ΔS° de **-175 J·mol⁻¹K⁻¹**. Une valeur négative de l'enthalpie standard de formation indique que le **procédé d'adsorption est exothermique**. Généralement, une molécule interagissant via un processus physique (physisorption), dans lequel les forces attractives sont de type van der Waals, présente une enthalpie d'adsorption relativement faible (< -40 kJ·mol⁻¹). Dans le cas de formation de liaisons plus fortes entre la surface et l'adsorbé (chimisorption), l'enthalpie d'adsorption est généralement beaucoup plus grande. Par convention, une valeur limite de l'enthalpie d'adsorption est donnée pour un cas de chimisorption > -80 kJ·mol⁻¹ [35]. Dans le cas de notre étude, il s'agit d'un cas de **chimisorption** « faible » caractérisée par une enthalpie d'adsorption d'environ -60 kJ·mol⁻¹. De plus, le procédé d'adsorption présente une enthalpie libre de réaction ΔG° de **-7 kJ·mol⁻¹**, indiquant un processus d'adsorption spontané et thermodynamiquement faisable à température ambiante. Une valeur négative de ΔS° suggère la diminution du nombre de degrés de liberté à l'interface gaz/solide lors du procédé d'adsorption du formaldéhyde [35].

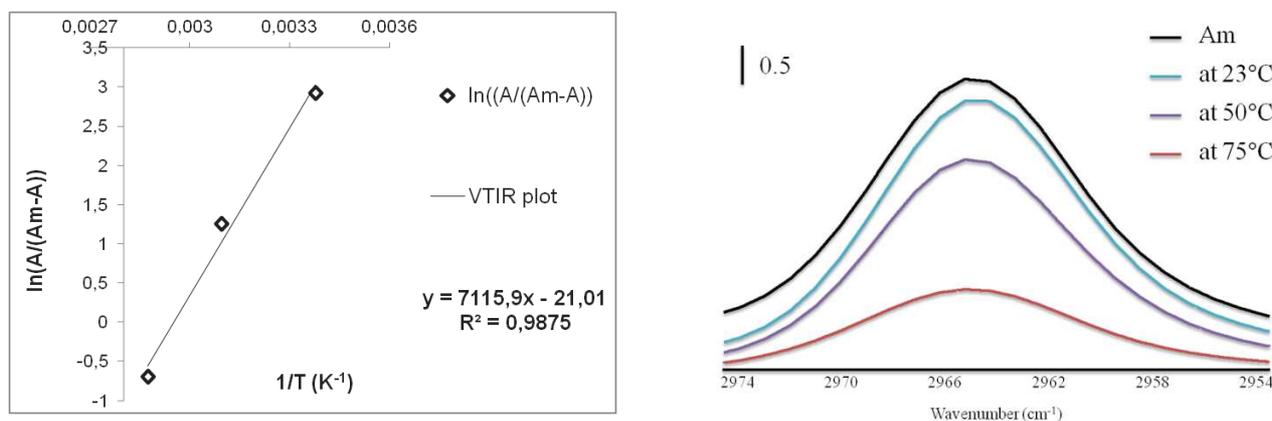


Figure 4.18 : (gauche) tracé de la méthode VTIR, (droite) spectres FTIR pour l'isobare à 1.85 Pa dans la région spectrale 2974-2954 cm⁻¹.

ΔH° (kJ·mol ⁻¹)	ΔS° (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ·mol ⁻¹)
-59	-175	-7.3

Figure 4.19 : paramètres thermodynamiques obtenus à partir de la méthode VTIR.

4.7 Influence de l'eau lors de l'adsorption de formaldéhyde(D₂) par un échantillon AI-3.5-PDA dans un réacteur fermé

Pour évaluer l'influence de l'eau, une série de mesures d'adsorption à différentes températures a été effectuée (comme décrit dans la partie expérimentale). Les figures 4.20-4.21 présentent l'application des modèles cinétiques du pseudo-1^{er} et pseudo-2nd ordre au cas de l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon AI-3.5-PDA en conditions d'une atmosphère humide. Les figures 4.22-4.23 présentent l'application des équations d'Eyring et Arrhenius aux conditions décrites précédemment. Il est possible d'observer que les équations du pseudo-2nd ordre permettent de mieux représenter les points expérimentaux dans un cas d'adsorption en atmosphère humide. De plus, nous observons une diminution de ΔG^\ddagger et E_a en comparaison d'une adsorption en conditions anhydres.

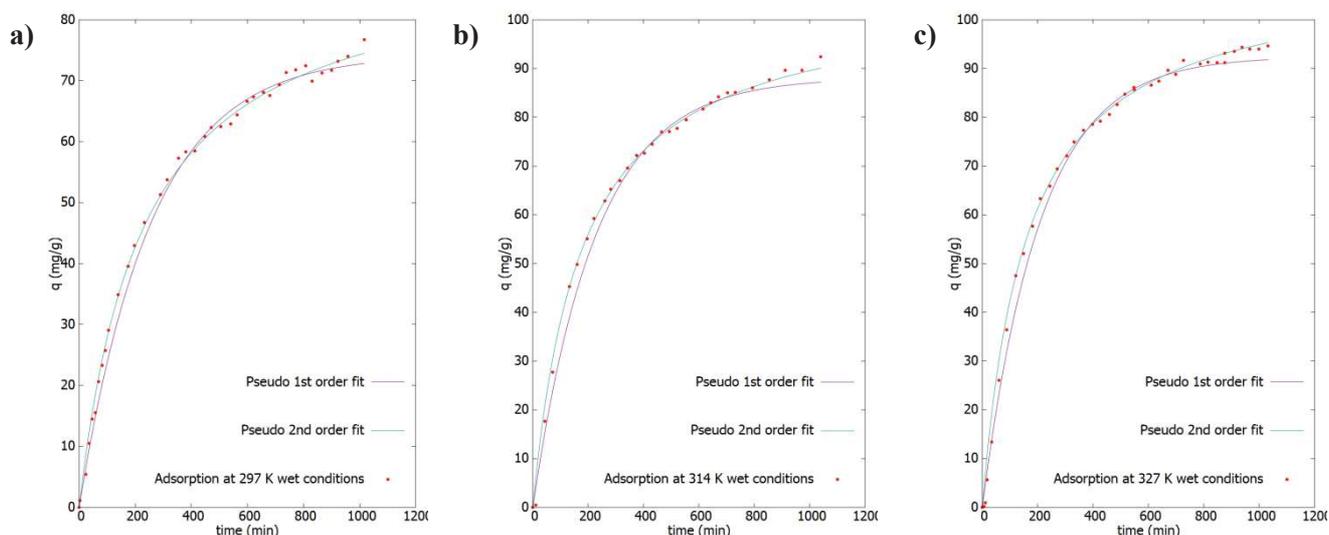


Figure 4.20 : Application des modèles du pseudo-1^{er} ordre et du pseudo-2nd ordre pour l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon AI-3.5-PDA dans le cas d'une atmosphère humide à a) 297 K, b) 314 K, c) 327 K. Réalisée en utilisant GNU PLOT [10].

T (K)		297	314	327
Pseudo 1 ^{er} ordre	q _{e1} (mg/g)	73.7	88.1	92.5
	k ₁ (min ⁻¹)	4.04 · 10 ⁻³	4.42 · 10 ⁻³	4.82 · 10 ⁻³
Pseudo 2 nd ordre	q _{e2} (mg/g)	91.1	105.3	110.0
	k ₂ (g/(mg·min))	4.86 · 10 ⁻⁵	5.40 · 10 ⁻⁵	5.74 · 10 ⁻⁵

Figure 4.21 : Constante des modèles du pseudo-1^{er} ordre et du pseudo-2nd ordre lors de l'adsorption du formaldéhyde sous atmosphère humide (50 % HR) par un échantillon d'AI-3.5-PDA.

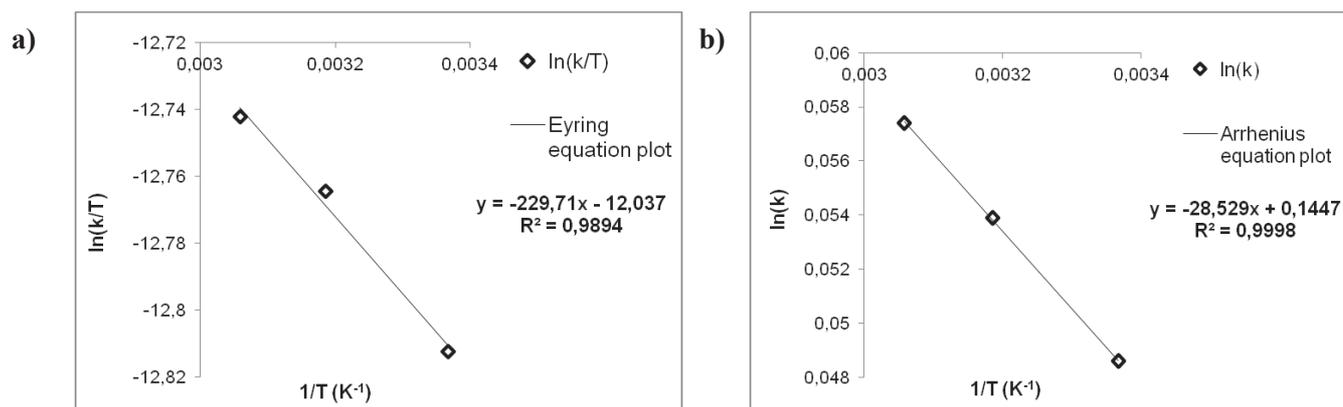


Figure 4.22 : a) Tracé d'Arrhenius, b) Tracé d'Eyring, à partir des constantes cinétiques du modèle de pseudo-2nd ordre (les constantes sont prises en s⁻¹).

E_a (kJ·mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J·mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG^\ddagger (kJ·mol ⁻¹)
0.24	1.9	-297	90

Figure 4.23 : Paramètres thermodynamiques pour l'état de transition lors de l'adsorption de formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA en condition d'atmosphère humide. (E_a est calculée à partir d'un tracé d'Arrhenius, ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger à partir d'un tracé d'Eyring en considérant les constantes cinétiques du modèle de pseudo-2nd ordre.

A l'origine cette étude a été envisagée pour évaluer le mécanisme de formation de groupements oxyméthyles par un échantillon Al-3.5-PDA. Dans les conditions d'un espace confiné sans agitation, les différentes vitesses observées ne sont pas limitées par la réaction chimique mais par un transport insuffisant ; le formaldéhyde ne peut pas se déplacer vers la surface assez rapidement pour correspondre à la cinétique de surface. L'impact de l'augmentation de la température sur la (macro)cinétique observée est relativement faible. En effet, la diffusion est relativement insensible à la température [46], [47]. Par conséquent, la cinétique observée ou apparente dans ce régime, qui reflète le transport, présente de faibles énergies d'activation. Comme l'indiquent les faibles valeurs expérimentales des énergies d'activation ainsi que l'application des modèles de Boyd-Reichenberg et Weber-Morris, le procédé d'adsorption (dans le cadre de l'étude) est limité par les phénomènes diffusionnels et non par une cinétique de la réaction de surface.

Lors de l'adsorption en conditions anhydre, un modèle de pseudo-1^{er} ordre permet de mieux représenter les cinétiques expérimentales. A l'inverse, un modèle du pseudo-2nd ordre est plus approprié dans le cas de l'adsorption en conditions humide. Par conséquent, ce changement apparent dans les ordres cinétiques peut indiquer un changement dans le mécanisme des réactions de surface. En effet, dans la forme de son équation, le modèle du pseudo-2nd ordre stipule une réactivité sur deux sites surfaciques [48]. Cela peut indiquer un effet participatif de l'eau à la formation des groupements oxyméthyles (sous atmosphère humide).

Par application de modèle de Boyd-Reichenberg (diffusion intra-particulaire), au cas de l'adsorption en condition d'une atmosphère humide (annexe 21), il est possible de constater une diminution des coefficients diffusionnels (par rapport au cas d'une atmosphère anhydre). En considérant les conditions de l'étude (espace confiné sans agitation, système à l'équilibre ou quasi-équilibre), le régime de diffusion observé (à partir de 200 min) serait un régime d'autodiffusion (le déplacement du formaldéhyde d'un site actif à un autre). Par conséquent une diminution des coefficients de diffusion dans le cas d'une atmosphère humide pourrait indiquer un effet « stabilisant de l'eau ».

Dans le cas de réactions limitées par la diffusion, des corrélations ont été proposées dans la littérature pour déterminer l'énergie d'activation intrinsèque en tenant compte de la chaleur d'adsorption et de l'énergie d'activation de la diffusion des molécules [46], [47]. D'après les références précédentes, la correction prend la forme suivante :

$$E_{\text{obs}} \cong E_{\text{int}} + \Delta H_{\text{ads}} \quad (4.19)$$

Avec E_{obs} l'énergie d'activation observée ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), E_{int} l'énergie d'activation de la réaction de surface (énergie d'activation intrinsèque) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), ΔH_{ads} la variation de l'enthalpie d'adsorption ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

En considérant l'enthalpie d'adsorption ($-59 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) constante entre les deux cas d'atmosphère étudiée humide et anhydre, il est possible d'estimer l'énergie d'activation de la formation des groupements oxyméthyles à **69 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en condition d'une atmosphère anhydre et 59 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans le cas d'une atmosphère humide**. Ces résultats sont en cohérence avec les valeurs calculées par DFT sur un modèle cluster/ligand (voir paragraphes suivants).

La faisabilité thermodynamique du procédé de l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA a été évaluée à l'aide de la méthode VTIR. Les résultats indiquent une adsorption spontanée et thermodynamiquement faisable ($\Delta G^\circ -7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), avec une enthalpie d'adsorption d'environ $-60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cela peut expliquer les résultats en termes d'affinité de l'échantillon Al-3.5-PDA pour le formaldéhyde et de régénéralité. La chaleur d'adsorption est assez importante pour suffisamment accommoder le formaldéhyde sur le site actif, afin d'éviter les phénomènes de réémission à des températures proches de l'ambiant.

Concernant les isothermes d'adsorption, les valeurs des quantités aux équilibres sont en cohérence avec les données du chapitre 2 (à comparer avec les quantités sans fuite). Dans le chapitre II, la quantité sans fuite adsorbée par un échantillon Al-3.5-PDA est de 3.05 mmol/g (ou 91.5 mg/g), qui est comparable à la constante de Langmuir obtenue de 86.1 (mg/g) (à température ambiante) dans le cas de l'application de ce modèle au formaldéhyde chimisorbé sous forme de groupements oxyméthyles.

Des recommandations ont été proposées dans la littérature pour comparer les résultats des isothermes des COV polluants en terme de constante de Henry [43], qui caractérise l'affinité pour un couple sorbant-sorbat. Concernant l'affinité pour l'adsorbat, (en supposant l'applicabilité du modèle de Langmuir et en supposant l'existence d'un domaine de Henry), le matériau Al-3.5-PDA présente une constante de Henry (figure 4.24) de plus d'un ordre de grandeur supérieur aux MOFs prometteurs décrits récemment dans la littérature (UiO-66-NH₂ ; CBAP-1 (EDA) [41]), ce qui expliquerait la meilleure capacité de rétention de ce solide. Vikrant, *et al.* [41] ont rapporté de très bonnes performances de l'adsorption du formaldéhyde par l'UiO-66-NH₂, attribué à l'activité des groupements amines susceptibles de chimisorber le formaldéhyde, d'autres interactions ont été également mis en évidence (liaison hydrogène et interaction sur les CUS (Zr⁴⁺)). L'activité des amines a également été rapportée dans le cas du MIL-101-ED par Wang *et al.* [49]. Le mécanisme rapporté de la réactivité des amines est la formation d'un état intermédiaire (hemi-aminal) puis formation d'une imine par le départ d'une molécule d'eau. Une étude récente, de l'adsorption de formaldéhyde en phase liquide [50], suggère que le mécanisme principale de l'interaction des amines dans le cas de l'UiO-66-NH₂ s'effectue principalement par liaison hydrogène (à faible taux de recouvrement), avec une formation de l'imine à un taux de recouvrement élevé (caractérisé par une enthalpie d'adsorption comprise entre -73.6 et -10.6 kJ/mol). Ces observations sont cohérentes avec les données obtenues lors de l'étude des interactions formaldéhyde / UiO-66-NH₂ (chapitre III) (montrant qu'un faible ratio de formaldéhyde réagit pour former des groupements imines). L'ensemble de ses résultats indiquent une réactivité supérieure des groupements pyrazoles (dans le cas de l'Al-3.5-PDA) en comparaison des groupements amines, ce qui justifie la hiérarchie des constantes de Henry (figure 4.24).

Matériau	Constante de Henry $K_H = (q_{\max} / \text{masse molaire}) \cdot K_L \text{ (mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	référence
Al-3.5-PDA	264	Cette étude
UiO-66-NH ₂	18.5	[41]
CBAP-1 (EDA)	3.47	[41]

Figure 4.24 : comparatif des constantes de Henry entre l'Al-3.5-PDA, UiO-66-NH₂, CBAP-1 (EDA = Éthylènediamine).

5 Modélisation d'un système cluster/ligand en interaction avec le formaldéhyde par la méthode DFT

5.1 Modèle

Le groupe du Prof. Maurin à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier a modélisé l'absorption du formaldéhyde par l'Al-3.5-PDA. Un modèle réduit, correspondant à la formule de C₃H₂N₂(COOH)₂ a été utilisé comme système pour représenter le ligand pyrazolate de l'Al-3.5-PDA (figure 4.25 a)).

Pour étudier l'impact des groupements hydroxyles, un cluster étendu contenant 4 octaèdres d'aluminium a été utilisé (figure 4.25 b)). Pour maintenir le système neutre en terme de charge et octaédrique, le cluster a été terminé par des groupements HCOO⁻, OH⁻ et H₂O.

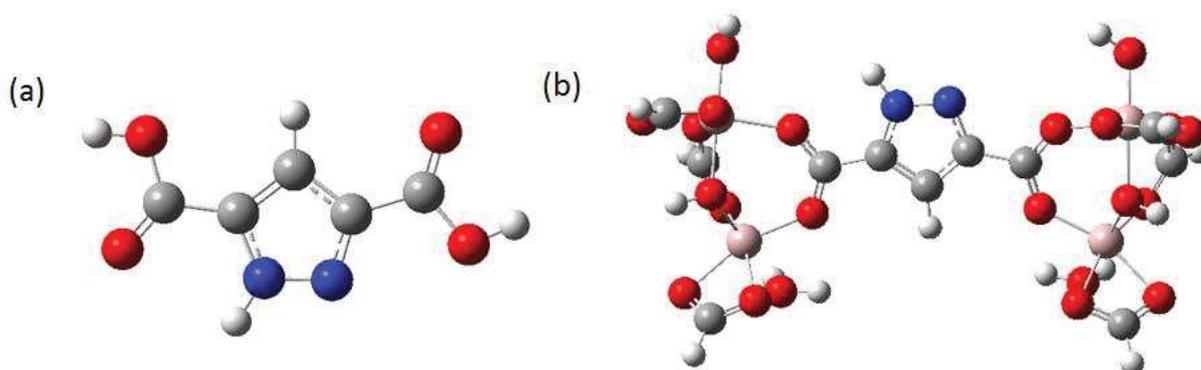


Figure 4.25 : a) modèle réduit du ligand pyrazole ; b) modèle étendu. (Rouge : atomes d'oxygène, gris : atomes de carbone ; bleu : atomes d'azote ; rose : aluminium ; blanc : hydrogène).

5.2 Réaction avec un modèle réduit

Le modèle du mécanisme réactionnel (figure 4.26), en condition anhydre prédit une réaction du formaldéhyde comme suit : (i) formation d'une liaison covalente entre le carbone du formaldéhyde et l'azote pyridinique, (ii) transfert de l'hydrogène de l'azote pyrrolique vers l'oxygène du formaldéhyde, (iii) aboutissant à la formation d'un alcool primaire (i.e. groupement oxyméthyle). La barrière énergétique théorique pour cette réaction est de **75.9 kJ·mol⁻¹**.

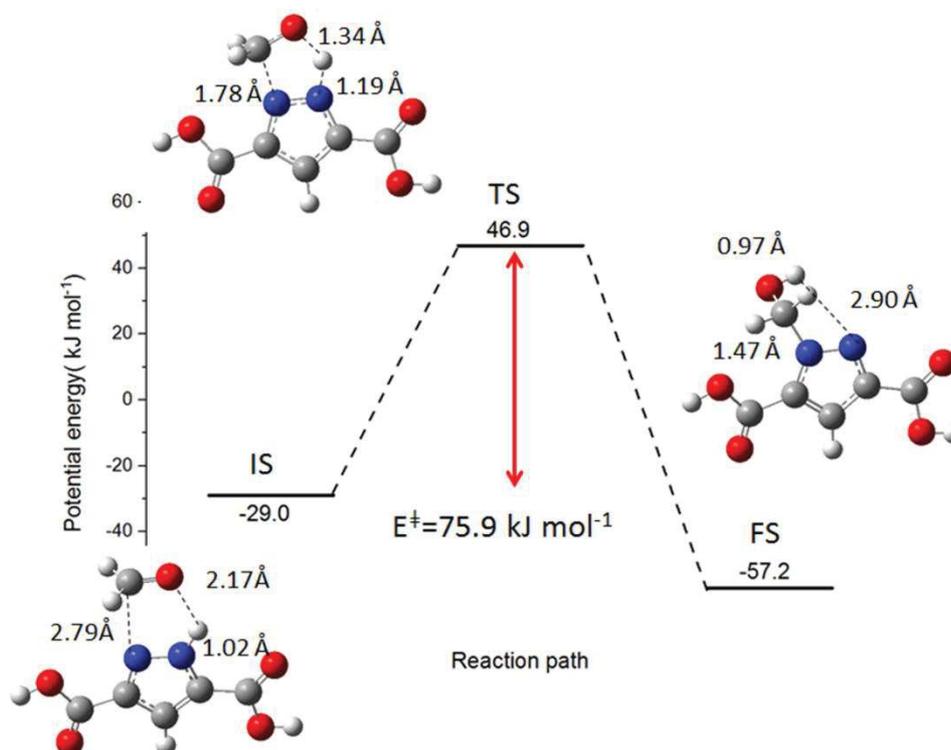


Figure 4.26 : Mécanisme réactionnel théorique de la formation des groupements oxyméthyles avec le modèle réduit.

5.3 Influence de l'eau

Le mécanisme réactionnel en présence d'eau est assez différent du cas anhydre (figure 4.27). L'hydrogène de l'azote pyrrolique est transféré à l'oxygène de H₂O, simultanément un autre H de H₂O est transféré au formaldéhyde pour former un groupement -CH₂OH. La barrière de réaction est de **65.9 kJ·mol⁻¹**, ce qui est inférieur à celui de l'état sec. De plus, la réaction est légèrement plus exothermique de 32.3 kJ·mol⁻¹. Ainsi, la présence d'eau devrait favoriser la réaction, à la fois cinétiquement et thermodynamiquement. Ces résultats sont cohérents avec un changement apparent dans les ordres cinétiques entre l'adsorption en condition d'atmosphère anhydre et en conditions d'atmosphère humide, ce qui peut justifier l'effet participatif de l'eau dans le mécanisme réactionnel.

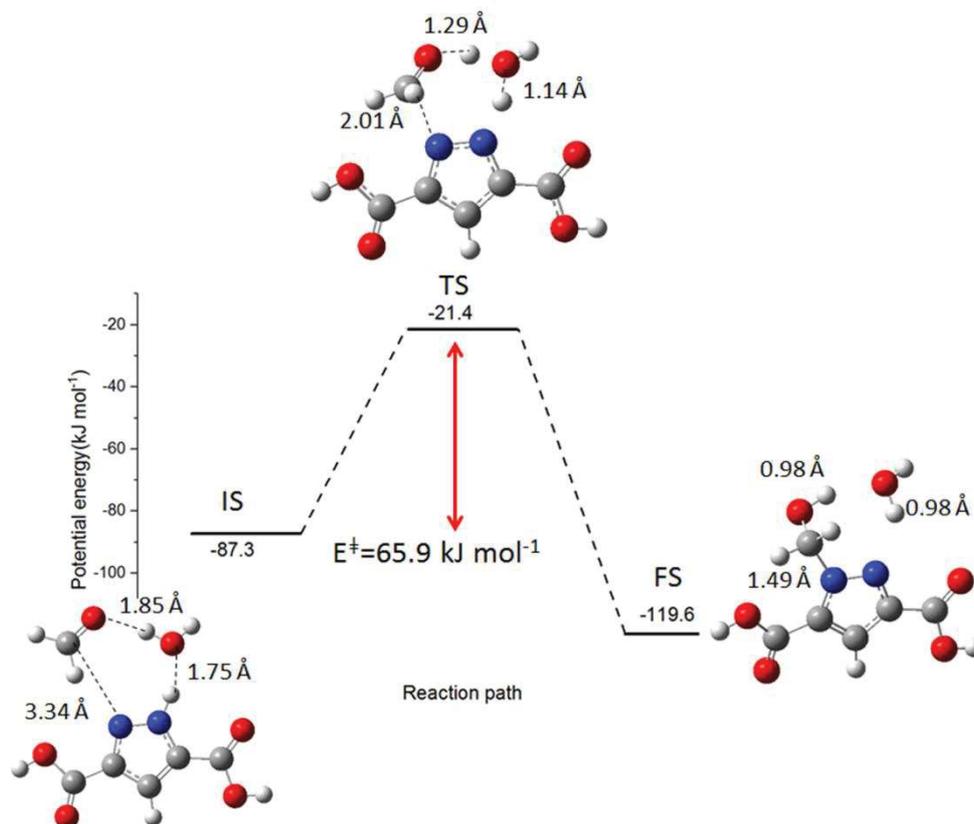


Figure 4.27 : Mécanisme réactionnel théorique de la formation des groupements oxyméthyles avec le modèle réduit en présence d'eau.

5.4 Influence des groupements hydroxyles

Le modèle étendu (figure 4.25 b) a été utilisé pour étudier l'impact des groupements hydroxyles sur le mécanisme. Le mécanisme réactionnel, en considérant les groupements hydroxyles (figure 4.28), est très similaire au cas du modèle réduit. La barrière réactionnelle reste presque inchangée (74.6 vs. $75.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le principal impact des groupements $\mu_2\text{-OH}$ est l'interaction avec le groupe $-\text{CH}_2\text{OH}$ produit via une liaison hydrogène (longueur de liaison 1.70 \AA). En conséquence, la réaction est exothermique de $83.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, indiquant que la réaction serait plus faisable thermodynamiquement compte tenu de la présence des groupements $\mu_2\text{-OH}$ des chaînes inorganiques.

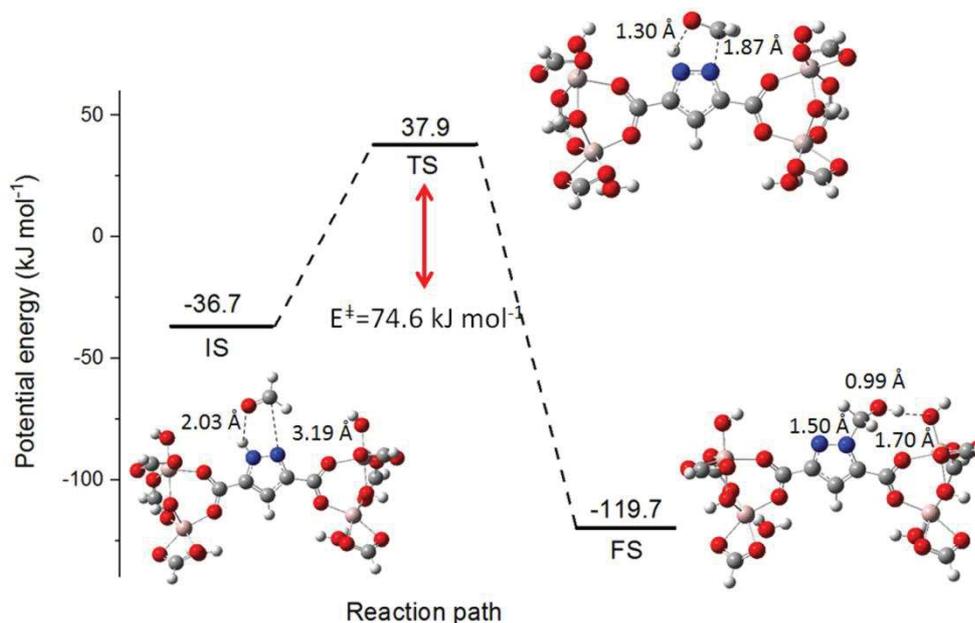


Figure 4.28 : Mécanisme réactionnel théorique de la formation des groupements oxyméthyles avec le modèle étendu.

6 Conclusion

L'adsorption de formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA s'effectue via la formation de groupements oxyméthyles. Des tentatives de description de ce mécanisme ont été abordées dans ce chapitre.

L'application des modèles cinétiques (Weber-Morris, Boyd-Reichenberg, Pseudo-1^{er} et Pseudo-2nd ordre), indique que le procédé d'adsorption (dans les conditions de l'étude) est contrôlé par des phénomènes de diffusion. Initialement, par le transfert du formaldéhyde vers la surface de l'adsorbant, puis par la diffusion dans la structure interne de l'adsorbant (diffusion intra-particulaire).

Un changement dans les ordres cinétiques, observé entre l'adsorption en condition anhydre et humides, peut indiquer un changement mécanistique dans la formation des groupements oxyméthyles. Ce qui est cohérent avec le modèle mécanistique, qui indique l'effet participatif de l'eau à la formation des groupements oxyméthyles.

Les données thermodynamiques (théoriques et expérimentales) indiquent que la formation des groupements oxyméthyles est spontanée et thermodynamiquement faisable. La région de Henry est relativement difficile d'accès (expérimentalement), cependant le point d'inflexion survient à des concentrations de formaldéhyde faibles (ppm voir ppb), ce qui indique une très bonne affinité du matériau Al-3.5-PDA pour le formaldéhyde.

Un comparatif des valeurs obtenues pour l'échantillon Al-3.5-PDA et le formaldéhyde, en terme de constante de Henry (en supposant l'applicabilité du modèle de Langmuir et en supposant l'existence d'un domaine de Henry), indique que cette dernière est supérieure d'un ordre de grandeur aux matériaux les plus prometteurs pour l'adsorption de formaldéhyde récemment rapportés dans la littérature (UiO-66-NH₂ et CBAP-1 (EDA) [41]). Cela indique une meilleure réactivité du MOF Al-3.5-PDA en comparaison des matériaux UiO-66-NH₂ et CBAP-1 (EDA).

En perspective, pour préciser l'effet participatif de l'eau, il serait intéressant d'effectuer des expériences de co-adsorption d'eau deutérée (D₂O) et de formaldéhyde (HCHO) sur un échantillon Al-3.5-PDA au moyen de la

méthodologie SSITKA [51], dans l'objectif d'observer, en surface, la formation des groupements (-CH₂O-D). À l'inverse, il serait intéressant de complètement deutérer l'échantillon, puis d'adsorber de l'eau (H₂O) et du formaldéhyde (HCHO) pour observer la formation d'eau partiellement deutéré DHO (pour observer l'effet participatif de l'eau).

Bibliographie

- [1] E. Alvarez, "Traitement de l'air par des matériaux hybrides de type Metal Organic Frameworks," Université Paris-Saclay et Université Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 2016.
- [2] M. A. S. D. Barros, P. A., and E. A., "General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds," in *Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*, 2013.
- [3] N. Leonov, S. Przhibel, N. A. Toropov, G. Polidori, M. Solecki, and L. Diógenes, *Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*. 2013.
- [4] B. Mark M and L. Desmond F, *Water quality engineering physical chemical treatment processes*. 2013.
- [5] S. Faust and O. Aly, *Adsorption processes for water treatment*, vol. 26, no. 2. 1988.
- [6] C. Antoine, "Tensions des vapeurs; nouvelle relation entre les tensions et les températures.," *Comptes Rendus des Séances l'Académie des Sci.*, pp. 681–684, 1888.
- [7] M. J. Frisch et al., "Gaussian, Inc., Wallingford, CT," *Gaussian 09 Rev. D.01*, 2016.
- [8] S. Grimme, J. Antony, E. Stephan, and K. Helge, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu," *J. Chem. Phys.*, vol. 154104, no. 2010, 2010.
- [9] A. Travert and C. Fernandez, "SpectroChemPy (Version 0.1)," 2020. [Online]. Available: https://www.spectrochempy.fr/latest/gallery/auto_examples/analysis/plot_2D_iris.html?highlight=iris.
- [10] T. Williams, C. Kelley, and . and many others, "GNU PLOT Version 5.2 patchlevel 8." 2020.
- [11] H. Qian, Y. L. Lin, B. Xu, L. P. Wang, Z. C. Gao, and N. Y. Gao, "Adsorption of haloforms onto GACs: Effects of adsorbent properties and adsorption mechanisms," *Chem. Eng. J.*, vol. 349, no. May, pp. 849–859, 2018.
- [12] H. Marsh and F. Rodriguez-reinoso, *Activated Carbon*. 2006.
- [13] N. R. Abdul Manap, R. Shamsudin, M. N. Maghpor, M. A. Abdul Hamid, and A. Jalar, "Adsorption isotherm and kinetic study of gas-solid system of formaldehyde on oil palm mesocarp bio-char: Pyrolysis effect," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 1, pp. 970–983, 2018.
- [14] W. J. W. J. Carrell Morris, *Adsorption of Biochemically Resistant Materials from Solution*. U.S. Department of Health, Education, and Welfare, Public Health Service, Division of Water Supply and Pollution Control, 1964.
- [15] K. L. Tan and B. H. Hameed, "Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 74, pp. 25–48, 2017.
- [16] R. M. C. Viegas, M. Campinas, H. Costa, and M. J. Rosa, "How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes," *Adsorption*, vol. 20, no. 5–6, pp. 737–746, 2014.
- [17] G. F. Malash and M. I. El-Khaiary, "Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models," *Chem. Eng. J.*, vol. 163, no. 3, pp. 256–263, 2010.
- [18] S. Karthikeyan, B. Sivakumar, and N. Sivakumar, "Film and pore diffusion modeling for adsorption of reactive red 2 from aqueous solution on to activated carbon prepared from bio-diesel industrial waste," *E-Journal Chem.*, vol. 7, no. SUPPL. 1, pp. 175–185, 2010.
- [19] D. Reichenberg, "Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, no. 3, pp. 589–597, 1953.
- [20] M. Todorović, Z. Radak-Jovanović, I. J. Gal, and A. Dyer, "The release of tritiated water from synthetic analcime into surrounding water," *Colloids and Surfaces*, vol. 23, no. 4, pp. 345–351, 1987.
- [21] W. RIEMAN and H. WALTON, *Ion exchange in analytical chemistry*, vol. 15, no. 4. 2007.
- [22] G. F. Chen and M. H. Liub, "Adsorption of L-lysine from aqueous solution by spherical lignin beads: Kinetics and equilibrium studies," *BioResources*, vol. 7, no. 1, pp. 298–314, 2012.
- [23] S. B. Rasmussen, S. Perez-Ferreras, M. A. Bañares, P. Bazin, and M. Daturi, "Does pelletizing catalysts influence the efficiency number of activity measurements? Spectrochemical engineering considerations for an accurate operando study," *ACS Catal.*, vol. 3, no. 1, pp. 86–94, 2013.
- [24] S. LAGERGREN, "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe," *K. Sven. Vetenskapsakademiens*, vol. 24, no. 4, pp. 1–39, 1898.
- [25] D. Duranoğlu, A. W. Trochimczuk, and U. Beker, "Kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium adsorption onto activated carbon derived from acrylonitrile-divinylbenzene copolymer," *Chem. Eng. J.*, vol. 187, pp. 193–202, 2012.
- [26] Y. S. Ho, "Review of second-order models for adsorption systems," *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, no. 3, pp.

- 681–689, 2006.
- [27] S. Arrhenius, “Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren,” *Z. Phys. Chem.*, vol. 4, p. 226, 1889.
- [28] S. K. Balam and A. Paul, “Interdiffusion study in the Fe-Nb system,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 9, pp. 2175–2179, 2010.
- [29] D. L. Sparks, “Kinetics of ionic reactions in clay minerals and soils,” *Adv. Agron.*, vol. 38, no. C, pp. 231–266, 1986.
- [30] D. L. Sparks, *Environmental Soil Chemistry: Second Edition*. 2003.
- [31] D. L. SPARKS and P. M. JARDINE, “Thermodynamics of Potassium Exchange in Soil Using a Kinetics Approach,” *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 45, pp. 1094–1099, 1981.
- [32] H. Eyring, “The activated complex in chemical reactions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 2, pp. 63–71, 1935.
- [33] K. J. Laidler and M. C. King, “The development of transition-state theory,” *J. Phys. Chem.*, vol. 87, no. 15, pp. 2657–2664, 1983.
- [34] S. Asperger, *Inorganic Reaction Mechanisms Chemical Kinetics and Inorganic Reaction Mechanisms*, Second Edi. 2003.
- [35] M. Pilling and P. SEAKINS, *Reaction Kinetics*. OXFORD SCIENCE PUBLICATION.
- [36] I. Langmuir, “The constitution and fundamental properties of solids and liquids.,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 221–2295, 1916.
- [37] S. Ayoob and A. K. Gupta, “Insights into isotherm making in the sorptive removal of fluoride from drinking water,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 3, pp. 976–985, 2008.
- [38] K. Y. Foo and B. H. Hameed, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems,” *Chem. Eng. J.*, vol. 156, no. 1, pp. 2–10, 2010.
- [39] P. S. Ghosal and A. K. Gupta, “Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited,” *J. Mol. Liq.*, vol. 225, pp. 137–146, 2017.
- [40] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, and D. Wankasi, “Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms,” *J. Chem.*, vol. 2017, 2017.
- [41] K. Vikrant, M. Cho, A. Khan, K. H. Kim, W. S. Ahn, and E. E. Kwon, “Adsorption properties of advanced functional materials against gaseous formaldehyde,” *Environ. Res.*, vol. 178, p. 108672, 2019.
- [42] H. Freundlich, “Über die Adsorption in Lösungen,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 57, p. 385, 1906.
- [43] K. Dedecker *et al.*, “Metal-Organic Frameworks for Cultural Heritage Preservation: The Case of Acetic Acid Removal,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 16, pp. 13886–13894, 2018.
- [44] G. T. Palomino, C. P. Cabello, and C. O. Areán, “Enthalpy-Entropy Correlation for Hydrogen Adsorption on MOFs: Variable-Temperature FTIR Study of Hydrogen Adsorption on MIL-100(Cr) and MIL-101(Cr) (Eur. J. Inorg. Chem. 11/2011),” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2011, no. 11, p. n/a-n/a, 2011.
- [45] E. Garrone and C. O. Areán, “Variable temperature infrared spectroscopy: A convenient tool for studying the thermodynamics of weak solid–gas interactions,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, no. 10, pp. 846–857, 2005.
- [46] D. Dadyburjor and A. Bellare, “Anomalous Behavior of Cumene Cracking in Small-Pore Catalysts,” *J. Catal.*, vol. 126, pp. 261–266, 1990.
- [47] P. A. Parikh and N. Subrahmanyam, “Kinetics of zeolite-catalysed toluene isopropylation,” vol. 54, 1994.
- [48] Y. S. Ho and G. McKay, “The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat,” *Water Res.*, vol. 34, no. 3, pp. 735–742, 2000.
- [49] Z. Wang, W. Wang, D. Jiang, L. Zhang, and Y. Zheng, “Diamine-appended metal-organic frameworks: Enhanced formaldehyde-vapor adsorption capacity, superior recyclability and water resistibility,” *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 28, pp. 11306–11311, 2016.
- [50] K. Vellingiri *et al.*, “Amine-Functionalized Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Polymers as Potential Sorbents for Removal of Formaldehyde in Aqueous Phase: Experimental Versus Theoretical Study,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 1, pp. 1426–1439, 2019.
- [51] M. El-Roz, P. Bazin, M. Daturi, and F. Thibault-Starzyk, “Operando infrared (IR) coupled to steady-state isotopic transient kinetic analysis (SSITKA) for photocatalysis: Reactivity and mechanistic studies,” *ACS Catal.*, vol. 3, no. 12, pp. 2790–2798, 2013.

Chapitre V

Tests d'adsorption de composés organiques volatils (COV) au moyen d'un filtre de type MOF

Sommaire

Chapitre V Tests d'adsorption de COV au moyen d'un filtre de type MOF	173
Liste des figures	175
Liste des abréviations, des sigles et des acronymes	175
1. Introduction	176
2. Partie Expérimentale	176
2.1 Synthèse	176
2.2 Mise en forme	176
2.3 Autres matériaux utilisés pendant les tests comparatifs	177
2.4 Description du système expérimental banc de test	177
2.5 Protocole expérimental banc de test	178
2.6 Description de la chambre environnementale et dispositif de filtration	179
2.7 Protocole de la chambre environnementale	179
3. Résultats	180
3.1 Résultats en banc d'essai	180
3.2 Résultats en chambre environnementale	181
Conclusion	184
Bibliographie	186

Liste des figures

Figure 5.1 : a) b) Photographie des filtres prototypes intégrant le MOF Al-3.5-PDA mise en forme.

Figure 5.2 : a) Banc de test utilisé b) Chambre environnementale disponible au Centre Régional d'Innovation et de Transfert Technologique (CERTAM).

Figure 5.3 : Concentrations des différents COV utilisées et paramètres lors des expériences en banc de test.

Figure 5.4 : a) Photographie du prototype de dépollution b) Photographie d'un filtre MOF.

Figure 5.5 : Description des paramètres expérimentaux et concentrations des COV utilisées lors d'expériences en chambre environnementale.

Figure 5.6 : Quantités de toluène et de xylène adsorbées par un filtre de charbons actifs et un filtre d'Al-3.5-PDA, après adsorption et lavage par immersion dans de l'eau.

Figure 5.7 : Quantités de formaldéhyde adsorbées par un filtre de charbons actifs et un filtre d'Al-3.5-PDA, après adsorption et lavage par immersion dans de l'eau.

Figure 5.8 : Reconstruction de la décroissance des différents COV (modèle de décroissance du 1^{er} ordre) en chambre expérimentale lors de l'adsorption de différents COV (xylène, benzène, toluène, acétaldéhyde formaldéhyde) au moyen de différents matériaux (charbons actifs de référence ACS (rouge) et dopé au KI/KOH (noir), et matériau Al-3.5-PDA (bleu)).

Figure 5.9 : Tableau récapitulatif des différents CADR ($m^3 \cdot h^{-1}$) pour les différents COV et matériaux utilisés

Liste des abréviations, des sigles et des acronymes

PVA	Poly(vinyl acetate)
PVB	Polyvinylbutyral
ACS	Activated Carbon Sphere
PTR	Proton Transfer Reaction
FT-ICR	Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance
C	La concentration du polluant considéré ($mol \cdot m^{-3}$)
C_0	La concentration initiale du polluant considéré ($mol \cdot m^{-3}$)
CADR	Clean Air Delivery Rate ($m^3 \cdot h^{-1}$)
t	Temps (h)
V_R	Le volume de la chambre environnementale (m^3)
AC KI/KOH	Activated carbon KI/KOH
CA	Charbon actif

1. Introduction

Les objectifs de l'étude sont les suivants : (i) réaliser une mise en forme du MOF-Al-3.5-PDA stable dans de l'eau liquide. (ii) Évaluer l'efficacité de l'abatement des COV et surtout du formaldéhyde par des filtres prototypes de type MOF (Al-3.5-PDA) en comparaison avec des charbons actifs de référence dans des conditions représentatives (concentrations de polluants et géométrie du système).

2. Partie Expérimentale

2.1 Synthèse

6.00 mmol d'acide 3,5-pyrazoledicarboxylique monohydraté et 6.00 mmol d'Al(OH) \cdot 3H $_2$ O sont introduits dans un ballon de 100 mL (rapport M / L égal à 1). 60 mL d'eau distillée sont ajoutés, puis le mélange est placé à 100 °C sous agitation pendant 18 heures. Après filtration, le solide blanc est lavé dans 60 mL d'eau distillée pendant 5 heures à 100 °C, puis filtré à nouveau et séché dans une étuve à 100 °C pendant 2 heures. (Surface spécifique (BET) de 1340 m 2 ·g $^{-1}$ et volume de pores de 0.49 cm 3 ·g $^{-1}$) (Rendement : 54 % basé sur le ligand) (annexe 11). La synthèse à grande échelle a été réalisée en adaptant ce protocole à un réacteur de 30 litres (annexe 17).

Les produits chimiques sont tous des réactifs de qualité analytique. Le 5-pyrazoledicarboxylique monohydraté a été acheté chez Alfa AesarTM (98 % CAS : 303180-11-2), le 5-pyrazoledicarboxylique monohydraté (utilisé pour la synthèse à grande échelle) a été acheté chez SiKÉMIA (97 %). L'hydroxyde d'aluminium a été acheté chez Sigma Aldrich[®] (98 % CAS : 1330-44-5). Les liants utilisés : le poly(vinyl acetate) (99 %), le polyvinylbutyral (99 %), la boehmite (99 %), la bentonite (99 %), la silice (30 % en poids dilué dans de l'eau) ont été achetés chez Sigma Aldrich[®].

2.2 Mise en forme

La mise en forme a été réalisée en utilisant la technique dite de 'granulation humide' [1], en utilisant différents liants à des concentrations différentes. Des agglomérats sphériques d'un diamètre moyen compris entre 1.4 et 2 mm ont été obtenus après tamisage. Ceux-ci sont placés dans une étuve sous vide à 130 °C pendant 4 heures (étape de calcination). Les caractérisations des mises en forme avec différents liants sont disponibles en annexe 17.

Une stabilité dans l'eau liquide de la mise en forme (Al-3.5-PDA + liant) a été obtenue en utilisant un liant polymérique (polyvinylbutyral (PVB)) avec un pourcentage massique entre 1 et 10 %. La surface spécifique obtenue avec un % de liant polymérique (PVB) compris entre 1.5 et 3 % (annexe 17) est proche de celle de la poudre initiale. L'utilisation d'un % de liant plus élevé (> 3 %) conduit cependant à une baisse plus significative sans doute dû à un blocage partiel (ou une obstruction) de la porosité (cf annexe 17). Aucun changement structurel n'a été observé après la mise en forme (Al-3.5-PDA + 2 % PVB) sur base de spectres FTIR, de l'analyse par diffraction des rayons X, de l'analyse thermogravimétrique. La mise en forme (Al-3.5-PDA + 2 % de PVB) présente cependant une stabilité mécanique limitée, avec une contrainte limite d'environ 1.6 N·mm $^{-2}$ (sur base d'essai de compression, non montré ici). Des filtres en nid d'abeille de 17x16.3x1 cm 3 sont alors remplis avec le matériau mis en forme (Al-3.5-PDA + 2 % PVB) (figure 5.1). L'impression 3D des filtres a été réalisée par l'entreprise Teqoya[®].

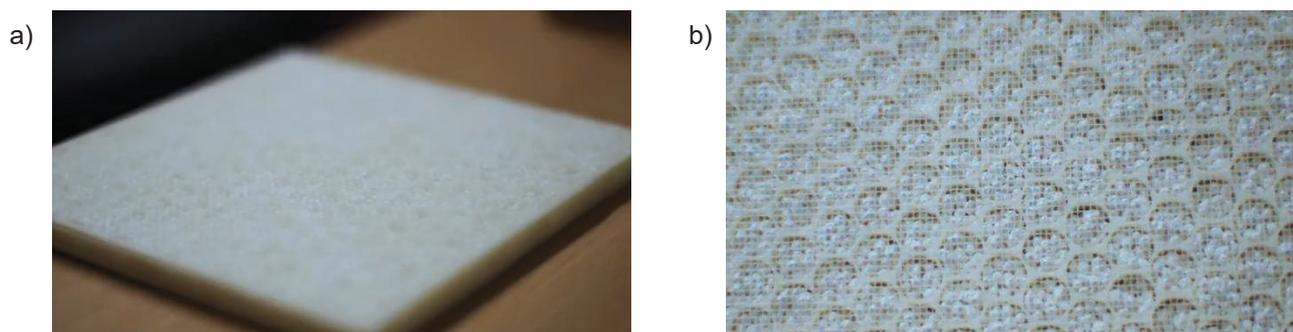


Figure 5.1 : a) b) Photographie des filtres prototypes intégrant le solide Al-3.5-PDA mis en forme.

2.3 Autres matériaux utilisés pendant les tests comparatifs

L'étude comparative a été effectuée sur le MOF Al-3.5-PDA, deux charbons actifs de référence fournis par l'entreprise SURACSH[®]. Le premier charbon actif SURACH[®] est dopé à l'iodure de potassium (KI) et à l'hydroxyde de potassium (KOH) à hauteur respective de 3.02 % et 2.05 % (pourcentage massique). Le deuxième est un charbon actif non fonctionnalisé, nommé dans la suite ACS (pour Activated Carbon Sphere) (surface spécifique (BET) d'environ 1160 m²·g⁻¹).

2.4 Description du système expérimental banc de test

Le système d'analyse en banc de test est composé d'une veine d'essai (figure 5.2 a)), d'un injecteur piloté en RCO (rapport cyclique d'ouverture) permettant l'injection du polluant préalablement placé dans un récipient hermétique sous forme liquide. Le polluant gazeux est envoyé dans une veine d'essai pour atteindre un débit de fonctionnement et de composition de gaz stable. Le flux d'air pollué est mis au contact successif de différents filtres. Une masse de 80 g (MOF ou charbon actif) est utilisée dans les différents filtres. Les concentrations des différents polluants en sortie de système sont mesurées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et résolues dans le temps en utilisant un analyseur Gasmeter CX4000 FTIR.

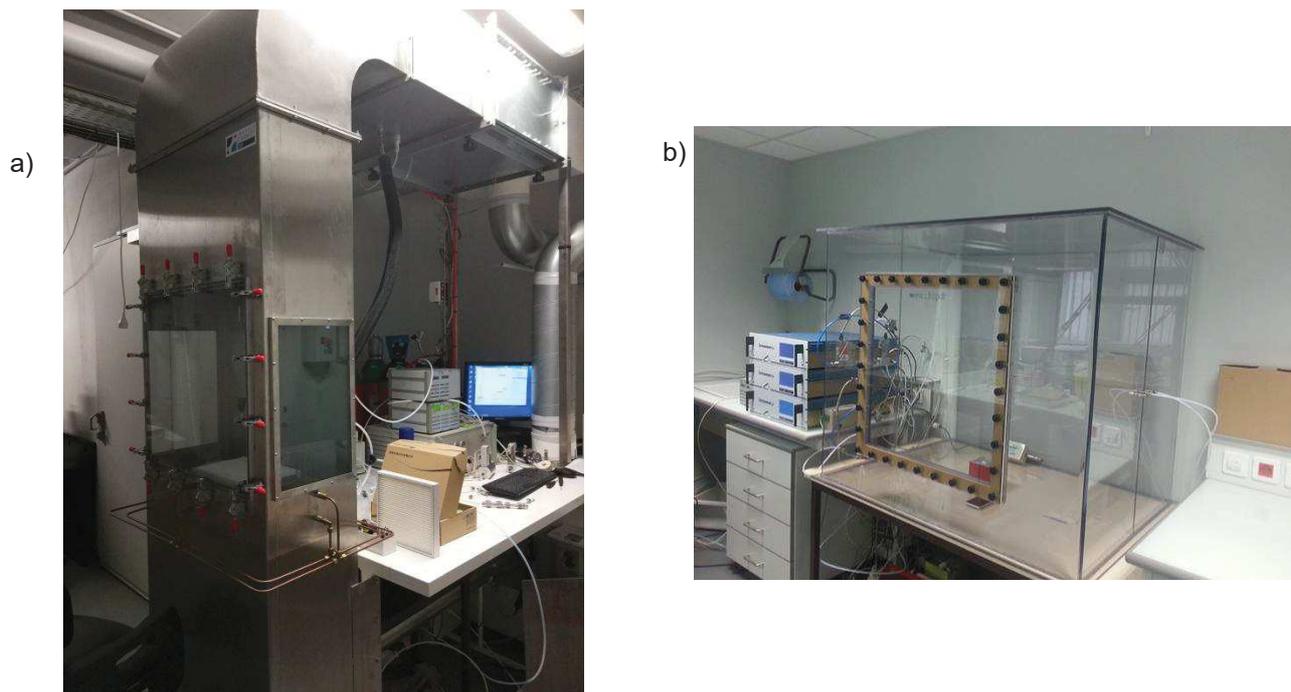


Figure 5.2 : a) Banc de test utilisé. b) Chambre environnementale disponible au Centre Régional d'Innovation et de Transfert Technologique (CERTAM).

2.5 Protocole expérimental banc de test

Les expériences en banc de test ont été réalisées de la façon suivante : (i) une pré-adsorption de toluène et de xylène est réalisée sur un temps de 15 minutes, puis (ii) l'adsorption de formaldéhyde et d'acétaldéhyde est mise en place pendant 15 minutes. (iii) Le matériau est placé dans de l'eau liquide (3 h) pour l'étape de régénération. Le matériau est de nouveau placé sous un flux de toluène et xylène, puis d'aldéhydes, puis dans de l'eau et ainsi de suite jusqu'à l'obtention de résultats après un troisième lavage. Les concentrations des différents COV utilisées sont résumées figure 5.3 :

Débit volumique (m ³ .h ⁻¹)	Concentration formaldéhyde (ppm)	Concentration acétaldéhyde (ppm)	Concentration toluène (ppm)	Concentration o-xylène (ppm)	Concentration p-xylène (ppm)	Humidité relative (%)	Température (°C)
50	200	100	/	/	/	32	23
50	/	/	550	90	130	32	23

Figure 5.3 : Concentrations des différents COV utilisées et paramètres lors des expériences en banc de test.

2.6 Description de la chambre environnementale et dispositif de filtration

Les mesures ont été réalisées dans une chambre environnementale hermétique en plexiglas d'un volume de 1 m³ (figure 5.2 b)).

La détection de composés organiques volatils a été effectuée au moyen d'un spectromètre de masse BTrap Alyxan, utilisant le principe d'ionisation chimique telle que la PTR (Proton Transfer Reaction) couplée à un spectromètre de masse FT-ICR (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) [2]. Le prélèvement de la phase gaz au cours de l'expérience a été effectué à l'aide d'une boucle entre le caisson et le spectromètre de masse à un débit de 15 L·min⁻¹. Les expériences ont été réalisées en présence d'une humidité relative de 40 % et à température ambiante (23 °C).

Le matériau MOF (5 g) mis en forme (particules sphériques 1.4-2 mm de diamètre) a été inséré dans un filtre (composé de 16 alvéoles circulaires de 1 cm de diamètre et d'une hauteur de 1 cm). Le filtre a été inséré dans un dispositif de filtration fourni par l'entreprise Teqoya® (Figure 5.4). Le débit du dispositif de filtration a été réglé au cas par cas à 36 m³·h⁻¹ (vitesse d'entrée dans le filtre 8.0 m·s⁻¹).

Le dispositif de filtration accueillant un filtre de type charbon actif (puis MOF) de 5 g (en considérant des masses des matériaux pris en présence d'une humidité relative dans le laboratoire de 40 %) a été placé au centre de la chambre environnementale.

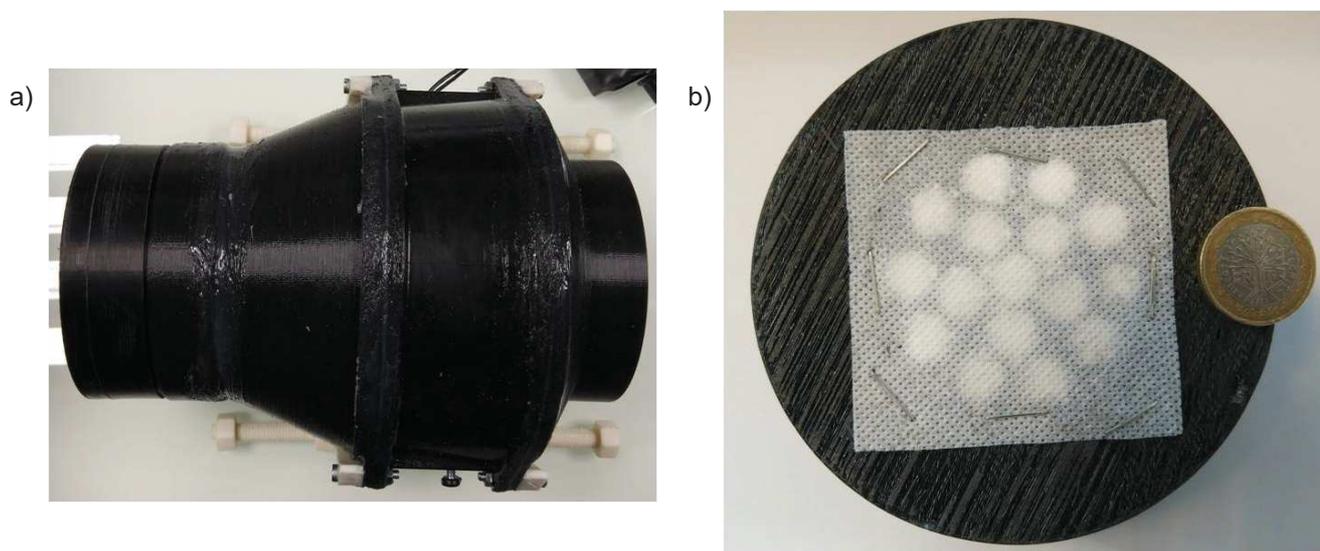


Figure 5.4 : a) Photographie du prototype de dépollution b) Photographie d'un filtre MOF.

2.7 Protocole de la chambre environnementale

La pollution en COV de la chambre a été générée à partir de solutions liquides des composés corps purs (exception faite pour le formaldéhyde, généré à partir de paraformaldéhyde) pour atteindre les concentrations décrites figure 5.5. Après génération et stabilisation des COV dans la chambre environnementale (15 min) le dispositif de filtration a été mis en route (1 h environ).

Débit volumique (m ³ ·h ⁻¹)	Concentration formaldéhyde (ppm)	Concentration acétaldéhyde (ppm)	Concentration toluène (ppm)	Concentration xylène (ppm)	Concentration benzène (ppm)	Humidité relative (%)	Température (°C)
36	6	4	1.9	1.6	2.3	40	23

Figure 5.5 : Description des paramètres expérimentaux et concentrations des COV utilisés lors d'expériences en chambre environnementale.

3. Résultats

3.1 Résultats en banc d'essai

Les expériences en banc de test constituent une approche qualitative en raison de la difficulté d'exploitation des courbes expérimentales (erreur relative de 20 % sur les quantités adsorbées). Ces dernières suggèrent une désactivation du filtre charbon actif Blue air[®] après la première adsorption des aromatiques (toluène et xylène). Après avoir été saturé de toluène et xylène, le charbon actif n'est plus en mesure d'adsorber d'autres COV, ni d'être régénéré par immersion dans de l'eau (figures 5.6 et 5.7). À l'inverse, le filtre avec l'Al-3.5-PDA n'adsorbe pas d'aromatiques, adsorbe le formaldéhyde de façon préférentielle à partir du mélange formaldéhyde, acétaldéhyde et eau. Les quantités de formaldéhyde adsorbées sont largement inférieures aux valeurs attendues, en raison d'un fonctionnement hors équilibre (adsorption pendant 15 minutes). L'affinité du charbon actif pour les molécules hydrophobes tels que les aromatiques peut expliquer ce comportement. De plus, les aromatiques adsorbés auront probablement tendance à accentuer le caractère hydrophobe du système et donc d'empêcher la diffusion de l'eau dans la porosité ce qui empêche probablement la régénération. Ces observations sont qualitativement cohérentes avec les données du chapitre II. On observe une augmentation des quantités adsorbées en formaldéhyde, après chaque cycle probablement en raison d'un effet synergique entre l'eau et le formaldéhyde (chapitre II).

	Adsorption initiale (mmol/g)	Adsorption après le 1 ^{er} lavage (mmol/g)	Adsorption après le 2 ^{ème} lavage (mmol/g)	Adsorption après le 3 ^{ème} lavage (mmol/g)
Filtre CA Blue Air[®] Toluène	1.60	0.00	0.00	0.00
Filtre CA Blue Air[®] Xylène	0.46	0.00	0.00	0.00
Filtre Al-3.5-PDA Toluène	0.00	0.00	0.00	0.00
Filtre Al-3.5-PDA Xylène	0.00	0.00	0.00	0.00

Figure 5.6 : Quantités de toluène et xylène adsorbées par un filtre de charbons actifs et un filtre d'Al-3.5-PDA, après adsorption et lavage par immersion dans de l'eau. (CA pour Charbon Actif)

	Adsorption initiale (mmol/g)	Adsorption après le 1 ^{er} lavage (mmol/g)	Adsorption après le 2 ^{ème} lavage (mmol/g)	Adsorption après le 3 ^{ème} lavage (mmol/g)
Filtre CA Blue Air[®] formaldéhyde	0.00	0.00	0.00	0.00
Filtre Al-3.5-PDA formaldéhyde	0.13	0.20	0.30	0.26

Figure 5.7 : Quantités de formaldéhyde adsorbées par un filtre de charbons actifs et un filtre d'Al-3.5-PDA, après adsorption et lavage par immersion dans de l'eau. (CA pour Charbon Actif)

3.2 Résultats en chambre environnementale

Des mesures d'abattelements ont été réalisées dans le cas d'un mélange de COV (acétaldéhyde, formaldéhyde, benzène, toluène, et mélange de xylène), sur deux charbons actifs de référence et un filtre MOF Al-3.5-PDA. Dans le cas du mélange des COV, les concentrations en formaldéhyde n'ont pu être suivies pour cause de problèmes techniques.

Un deuxième test d'abattelements, en présence du formaldéhyde uniquement, a été réalisé sur les filtres mentionnés (on notera qu'avant de réaliser le test d'abattement du formaldéhyde uniquement, les filtres ont subi 15 minutes d'exposition face à des COV avec le dispositif de filtration à l'arrêt (stabilisation des COV) ainsi qu'une heure d'exposition avec le dispositif de filtration en fonctionnement. Ces concentrations en COV et le temps d'exposition sont a priori insuffisants pour saturer les matériaux d'après les recommandations d'utilisation des filtres charbons actifs et isothermes dynamiques réalisées sur le matériau Al-3.5-PDA.

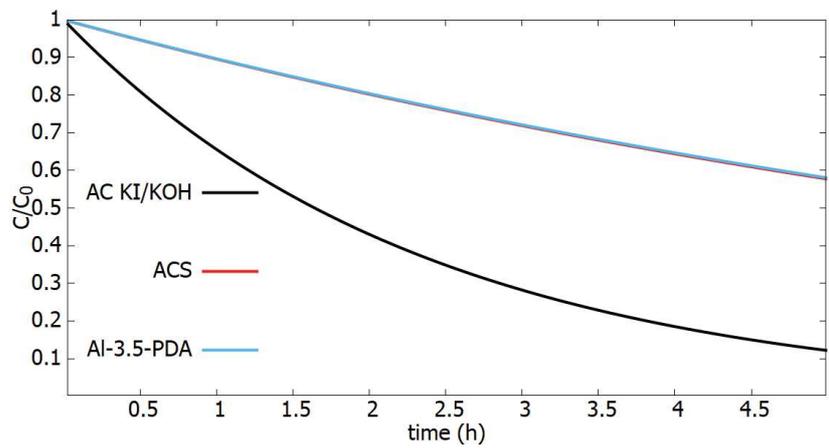
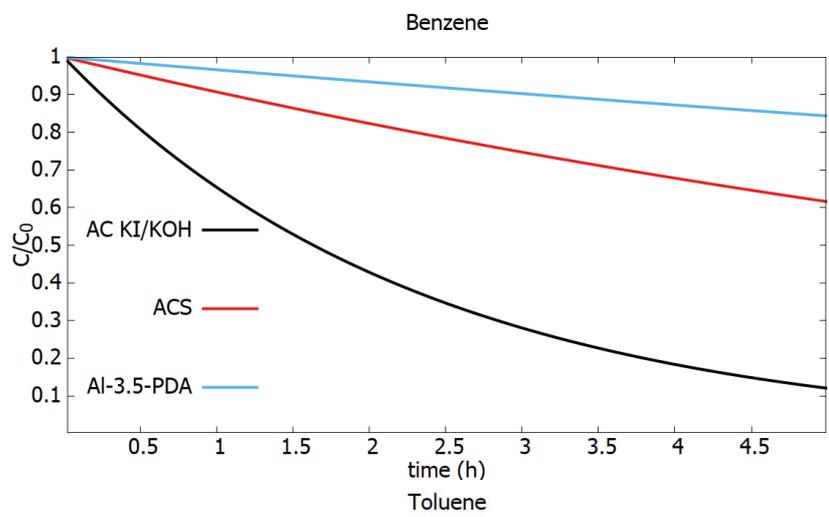
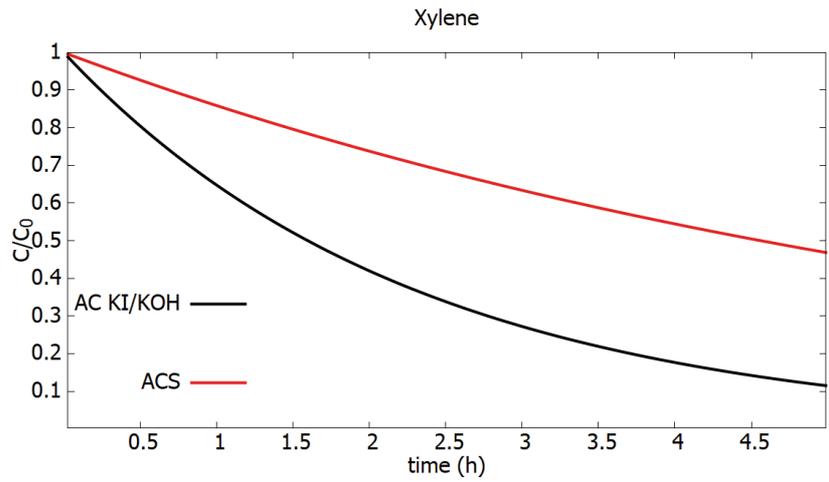
Les différentes décroissances des COV, lors de la mise en route du système de dépollution, ont été corrigées par la décroissance naturelle des COV (mesurées lors du blanc).

Pour comparaison, les données ont été approximées en supposant la validité d'un modèle de décadence de 1^{er} ordre. Avec les hypothèses suivantes : (i) le volume occupé par le matériau adsorbant est suffisamment petit en comparaison du volume de la chambre à épurer, (ii) les valeurs des CARD (Clean Air Delivery Rate) sont faibles en comparaison du débit. Dans ces conditions, la décroissance des COV dans la chambre expérimentale est donnée par l'expression suivante [3] :

$$C = C_0 \exp\left(-t \frac{CARD}{V_R}\right) \quad (5.1)$$

Avec C la concentration du polluant considéré ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), C_0 la concentration initiale du polluant considéré ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$), CARD Clean Air Delivery Rate ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$), t temps (h), V_R le volume de la chambre environnementale (m^3).

La reconstruction des courbes de décadence des différents COV (après correction par la décadence naturelle des COV mesurée par un blanc) en chambre expérimentale sont données figure 5.8. Un récapitulatif des valeurs des CARD est donné figure 5.9. Une mention au sens statistique du terme est faite quant à la signification du signal lorsque c'est pertinent.



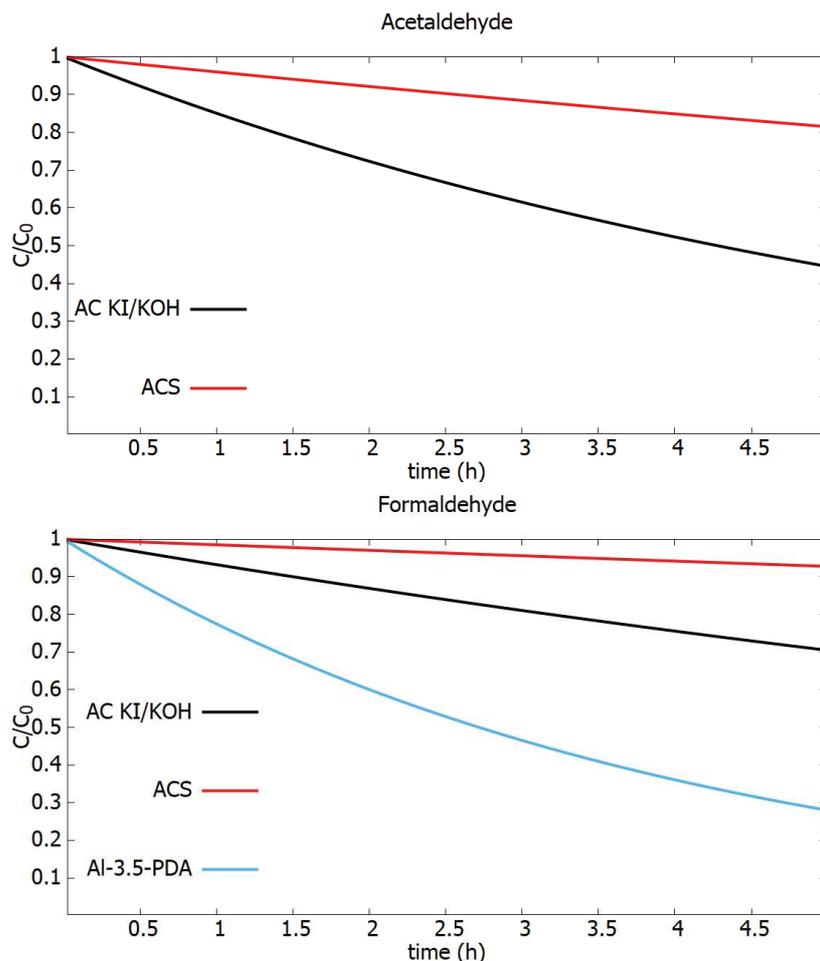


Figure 5.8 : Reconstruction de la décadence des différents COV (modèle de décadence du 1^{er} ordre) en chambre expérimentale lors de l'adsorption de différents COV (xylène, benzène, toluène, acétaldéhyde formaldéhyde) au moyen de différents matériaux (charbons actifs de référence ACS (rouge) et dopé au KI/KOH (noir), et matériau Al-3.5-PDA (bleu)).

	AC KI/KOH	ACS	Al-3.5-PDA
Composés	CADR ($m^3 \cdot h^{-1}$)	CADR ($m^3 \cdot h^{-1}$)	CADR ($m^3 \cdot h^{-1}$)
Xylène	0.434	0.152	Non exploitable
Benzène	0.424	0.097	0.034
Toluène	0.422	0.11	0.109
Acétaldéhyde	0.162	0.041	Non exploitable
Formaldéhyde	0.075 Statistiquement non significatif	0.015 Statistiquement non significatif	0.255

Figure 5.9 : Tableau récapitulatif des différents CADR ($m^3 \cdot h^{-1}$) pour les différents COV et matériaux utilisés.

Le CA dopé au KI/KOH est plus performant pour l'adsorption des composés aromatiques toluène, xylène, benzène en comparaison du charbon non fonctionnalisé ACS et de l'Al-3.5-PDA. Cela est cohérent avec la littérature (chapitre I) et les observations précédentes (chapitre II, chapitre V).

Dans le cas des charbons actifs de référence (ACS et CA dopé au KI/KOH), lors de l'adsorption du formaldéhyde, le dernier point recalculé à partir du modèle de décroissance du premier ordre est compris dans la valeur moyenne plus/moins trois fois la variance, ce qui indique que la prise en masse du formaldéhyde dans le cas des charbons actifs est négligeable au sens statistique du terme (annexe 22). En conclusion, s'il y a adsorption de formaldéhyde, elle est très faible.

Dans le cas de l'expérience de l'adsorption du formaldéhyde par l'Al-3.5-PDA, nous observons une rupture de pente nette de la concentration du formaldéhyde lors de la mise en route du système de dépollution. Le dernier point recalculé sort du domaine des valeurs de la moyenne des points plus/moins trois fois la variance, ce qui indique sans ambiguïté que le matériau adsorbe le formaldéhyde (annexe 22). Si toutefois nous considérons l'adsorption de formaldéhyde significative dans le cas des charbons actifs, il est possible d'affirmer que **le filtre de l'Al-3.5-PDA réalise un abattement de formaldéhyde de façon 3.4 fois plus rapide que le charbon actif de référence dopé au KI/KOH.**

Les valeurs des CADR dépendent des conditions de mesure, de la morphologie, de la mise en forme et de la conception du système de dépollution (débit volumique, masse de l'adsorbant utilisé, « packing density », surface de contact entre le matériau adsorbant et l'extérieur...) [4]. Lors de ces expériences, nous avons testé un prototype de dépollution en variant l'adsorbant utilisé, dans des conditions se rapprochant d'un cas d'utilisation réelle. Ces résultats confirment les résultats observés (Chapitre II, III, IV) pour le matériau Al-3.5-PDA en termes d'affinité pour le formaldéhyde.

L'écart entre les valeurs des CADR pour le formaldéhyde entre l'Al-3.5-PDA et le charbon actif est minoré. En effet les masses des matériaux sont calculées à partir des échantillons humides, ce qui est en faveur du charbon actif, le MOF étant beaucoup plus hydrophile. La mise en forme est également en faveur du charbon actif, en effet ce dernier possède une mise en forme de billes avec un diamètre de particules 2 fois plus petit que celui du MOF et possède donc intrinsèquement des coefficients de diffusion plus importants [4].

Conclusion

Les résultats obtenus lors de l'étude comparative démontrent la bien meilleure efficacité du MOF Al-3.5-PDA pour l'adsorption de formaldéhyde après synthèse, mise en forme et intégration dans un prototype de dépollution en comparaison de charbons actifs de référence. Le charbon actif dopé au KI/KOH semble un bon candidat pour réaliser, sans doute en complément de l'Al-3.5-PDA, un système de filtration efficace formaldéhyde/aromatiques, au vue de ses prestations en présence de ces derniers polluants.

Bien que le dispositif de filtration représente un standard accepté pour la qualification industrielle des filtres, des améliorations peuvent en être proposées. Dans un premier temps, il serait intéressant de simplement diminuer le débit volumique du dispositif de filtration pour aboutir à une vitesse d'entrée dans le filtre de 1 m/s (proche des conditions d'étude du chapitre II). Probablement le système est fortement influencé par des limites de diffusion [4].

Par la suite il serait possible de réaliser un nouveau prototype de filtration, à base d'un filtre en forme de cylindre et répartition de l'Al-3.5-PDA sur la paroi, de façon à augmenter la surface de contact entre l'air de la pièce à filtrer et le matériau [4], [5].

La diffusion externe et le transfert de masse étant des paramètres très importants lors de la conception d'un filtre, il serait intéressant de réaliser un prototype intégrant un matériau sous forme de micro/nano particules. De façon à optimiser les paramètres diffusionnels.

Plus précisément, il serait intéressant d'utiliser le modèle de diffusion HSDM [6]–[8] sur un ensemble d'expériences en échelle réduite, extraire les paramètres des coefficients de diffusion externe/interne sur base de la méthode proposée par Sonetaka *et al.* [9], et enfin, à partir de ces données, optimiser le prototype de dépollution.

Bibliographie

- [1] E. Alvarez, "Traitement de l'air par des matériaux hybrides de type Metal Organic Frameworks," Université Paris-Saclay et Université Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 2016.
- [2] J. Lemaire *et al.*, "Compact FTICR mass spectrometry for real time monitoring of volatile organic compounds," *Sensors (Switzerland)*, vol. 18, no. 5, pp. 1–15, 2018.
- [3] D. Eric and H. Valérie, "Determination of the Clean Air Delivery Rate (CADR) of Photocatalytic Oxidation (PCO) Purifiers for Indoor," *Molecules*, vol. 22, no. 3, p. 407, 2017.
- [4] B. Mark M and L. Desmond F, *Water quality engineering physical chemical treatment processes*. 2013.
- [5] M. A. S. D. Barros, P. A., and E. A., "General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds," in *Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling*, 2013.
- [6] A. J. Slaney and R. Bhamidimarri, "Adsorption of pentachlorophenol (PCP) by activated carbon in fixed beds: Application of homogeneous surface diffusion model," *Water Sci. Technol.*, vol. 38, no. 7 pt 6, pp. 227–235, 1998.
- [7] A. Sperlich *et al.*, "Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters," *Water Res.*, vol. 42, no. 8–9, pp. 2073–2082, 2008.
- [8] R. M. C. Viegas, M. Campinas, H. Costa, and M. J. Rosa, "How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes," *Adsorption*, vol. 20, no. 5–6, pp. 737–746, 2014.
- [9] N. Sonetaka, H. J. Fan, S. Kobayashi, H. N. Chang, and E. Furuya, "Simultaneous determination of intraparticle diffusivity and liquid film mass transfer coefficient from a single-component adsorption uptake curve," *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 1447–1451, 2009.

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons évalué une série de solides hybrides poreux de type MOFs avec pour objectif de trouver un solide plus efficace pour la capture du formaldéhyde dans l'air ambiant (capacité d'adsorption, stabilité et régénéralité) que les solides commerciaux présents sur le marché. Grâce à l'expertise du laboratoire IMAP, nous avons sélectionné l'Al-3,5-PDA, un dicarboxylate d'aluminium microporeux qui surclasse de loin les adsorbants commerciaux, sans avoir besoin de le modifier avec des additifs spécifiques pour le captage des aldéhydes légers.

Des tests d'adsorption sur un mélange de COV ont été réalisés pour estimer les sélectivités d'adsorptions validant ainsi la performance excellente de ce matériau de ce point de vue. Nous avons réalisé des filtres prototypes à partir de ce solide synthétisé à large échelle et mis en forme, et vérifié leur efficacité en conditions réelles. Il s'est avéré que l'Al-3,5-PDA a conservé les mêmes propriétés que lors des essais à l'échelle du laboratoire et a même démontré une nette supériorité lors de tests d'homologation ISO-9001.

D'un point de vue fondamental, des études spectroscopiques FTIR *in situ* ont été menées pour caractériser les différents modes d'adsorption des espèces moléculaires en jeu lors de l'adsorption de formaldéhyde (aldéhydes légers, eau, CO₂, autres COV) afin de comprendre les interactions site-molécule. Des précisions mécanistiques ont été apportées avec une chimisorption du formaldéhyde favorisée par un effet synergique entre les groupes pyrazoles libres (N-NH) et les sites acides de Brønsted de la charpente minérale du MOF, conduisant à la formation d'espèces oxyméthyles dans les pores, la formation de liaisons covalentes étant stabilisée par liaisons hydrogènes. En collaboration avec l'ICGM, une modélisation DFT de la chimisorption du formaldéhyde a été effectuée, et a validé les observations expérimentales tout en calculant des valeurs d'énergie d'activation compatibles avec nos estimations. Une étude cinétique en condition de réacteur fermé a finalement été menée sur l'Al-3,5-PDA, pour en déterminer le mécanisme macroscopique d'adsorption et calculer les coefficients de diffusion.

Les charbons actifs commerciaux présentent des efficacités réduites (voire nulles) vis-à-vis de l'adsorption de COV légers de type formaldéhyde, en comparaison avec certains MOFs, ce qui le rend inefficaces dans la quasi-totalité des applications réelles, sauf pour la capture de composés apolaires (aromatiques...). Leur remplacement par les MOFs permettrait d'utiliser des masses de filtres largement réduites dans des purificateurs d'air/et ou masques de protection pour arriver facilement aux mêmes performances que les matériaux présents sur le marché ; à l'inverse, des quantités similaires de matière filtrante de nouvelle génération pourraient augmenter grandement la durée de vie des filtres, et engendrer des perspectives d'amélioration intéressantes dans les procédés de filtration et purification de l'air intérieur, dans l'habitat, comme dans l'industrie. Conformément à la littérature, nous avons confirmé que les groupements amines permettent effectivement d'augmenter les performances de filtration des adsorbants vis-à-vis de l'adsorption et filtration du formaldéhyde. Nous avons découvert que les groupements pyrazoles libres sont particulièrement efficaces en terme de filtration/adsorption/réémission de formaldéhyde (ils engendrent une plus haute capacité de filtration, sélectivité et rétention de l'adsorbat). De manière remarquable, cette efficacité de filtration due aux groupements pyrazoles libres est conservée même en présence de 90% d'humidité relative.

Des études de régénéralité de ces matériaux au moyen d'un protocole simple et applicable à un usage domestique ont également été effectuées, démontrant ainsi leur stabilité au cyclage et leur grand potentiel sur le plan applicatif (en particulier pour l'Al-3,5-PDA) dans une logique de transition écologique et de développement durable.

Bien évidemment, ce sujet de recherche n'en n'est qu'à ses prémices. De nombreuses perspectives s'ouvrent devant nous et demandent des recherches plus poussées et complémentaires, comme :

(i) Étudier les interactions entre le formaldéhyde et les groupements pyrazole libres de l'Al-3.5-PDA et DUT-67(Zr)-PZDC par RMN du solide, afin d'avoir un cadre détaillé des phénomènes adsorbant/adsorbat et de la distance de relaxation de ces interactions.

Conclusion générale

- (ii) Étudier d'autres solides poreux possédant des groupements pyrazoles libres (et/ou imidazoles libres) : UiO-66-PDA, CAU-38-PDA, pour l'adsorption du formaldéhyde.
- (iii) Optimiser les conditions du procédé d'adsorption, par une étude en fonction de la vitesse et taille des particules à des concentrations représentatives d'une pollution réelle (en fonction du domaine d'application, en ville, comme dans une usine) appliquée aux solides poreux possédant des groupements pyrazoles libres.
- (iv) Étudier la réactivité de surface des groupements pyrazoles lors de l'adsorption du formaldéhyde par des méthodes calorimétriques, afin de compléter l'analyse énergétique du système.
- (v) Trouver une méthode de synthèse à grande échelle et économique du ligand pyrazole, afin de produire ces MOFs à un moindre coût.

Annexes

Les annexes (1-16) présentent dans le détail les différents échantillons utilisés ainsi que les différentes analyses effectuées pour : (i) confirmer l'obtention et (ii) caractériser les matériaux. De façon systématique, sont donnés : (i) le nom du composé et les synonymes ; (ii) la formule du composé ; (iii) le nom du ligand ; (iv) l'expression de la maille élémentaire ; (v) la représentation de la maille élémentaire selon le modèle « ball and stick » [1] ; (vi) la topologie (si répertoriée) ; (vii) une description de la porosité ; (viii) la surface spécifique obtenue par application de l'équation BET dans sa forme linéaire dans le domaine de P/P_0 compris entre 0.04 et 0.15 [2] ; (ix) la stabilité dans l'eau ; (x) une brève description des propriétés ; (xi) une référence pertinente ; (x) les diffractogrammes (théorique/expérimental) ; (xi) la courbe thermogravimétrique ; (xii) l'isotherme d'adsorption/désorption de N_2 (à 77 K).

La représentation des composés est réalisée au moyen du logiciel VESTA [3] à partir des fichiers CIF (Cristallographic Information File) disponibles dans la littérature (Crystallography Open Database (COD) [4], the Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) / the Cambridge Structural Database (CSD) [5]).

Les analyses par diffraction des rayons X sur poudre (environ 30 mg) ont été réalisées avec un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE en mode transmission ; en utilisant un rayon $CuK\alpha$ comme source de rayonnement ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) et un détecteur LynxEye ; de 1.6 à 30° (2θ) en utilisant un pas de $0,02^\circ$ et 10 s d'accumulation par pas en mode continu.

Les isothermes d'adsorption/désorption de N_2 (Air Liquide, 99.999 %) ont été mesurées à 77 K en utilisant un bain cryogénique d'azote liquide, dans un appareil automatique volumétrique (Micromeritics Tristar II). Préalablement, les échantillons ont été dégazés à 423 K pendant 8 h à une pression inférieure à 0.133 Pa.

Les analyses thermogravimétriques sur poudre (environ 10 mg) ont été réalisées avec un analyseur gravimétrique (modèle Mettler Toledo TGA 2 STAR[®] System) dans l'air à vitesse constante de $3^\circ C/min$.

L'annexe 17 présente les différentes caractérisations effectuées sur les échantillons AI-3.5-PDA mis en forme (relatifs au chapitre V).

L'annexe 18 présente les paramètres des modèles cinétiques de Thomas, Yoon Nelson et d'Adams-Bohart, obtenus à partir de la linéarisation des données (relatifs au chapitre II) dans le domaine des concentrations C/C_0 initiales (0.1 - 0.5) pour représenter au mieux l'adsorption dans le domaine sans fuite.

Les valeurs de SS_T (somme des erreurs totales) de SS_{RES} (somme de valeurs résiduelles) et R^2 (coefficient de corrélation) sont calculées avec les formules suivantes, avec $\frac{C^*}{C_0}$ la moyenne des $\frac{C^*}{C_0}$ dans le domaine [0 : 1].

$$SS_T = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C}{C_{0_{mes}}} - \frac{C^*}{C_0} \right)_i^2 \quad A-1$$

$$SS_{RES} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C}{C_{0_{cal}}} - \frac{C}{C_{0_{mes}}} \right)_i^2 \quad A-2$$

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{RES}}{SS_T} \quad A-3$$

L'annexe 19 présente des compléments de spectroscopie, relatifs au chapitre III (Une description du système *in situ* classique, la loi de Beer-Lambert, l'adsorption de formaldéhyde et de CO_2 par un échantillon AI-3.5-PDA, la régénération du formaldéhyde par un échantillon AI-3.5-PDA).

L'annexe 20 présente la détermination de l'énergie de désorption du formaldéhyde par un échantillon AI-3.5-PDA selon la méthode de Redhead.

L'annexe 21 présente l'application du modèle de Boyd-Reichenberg dans le cas de l'AI-3.5-PDA (Diffusion de formaldéhyde dans l'AI-3.5-PDA dans le cas d'une atmosphère humide) (relatifs au chapitre IV).

L'annexe 21 présente des compléments au chapitre V (données brutes).

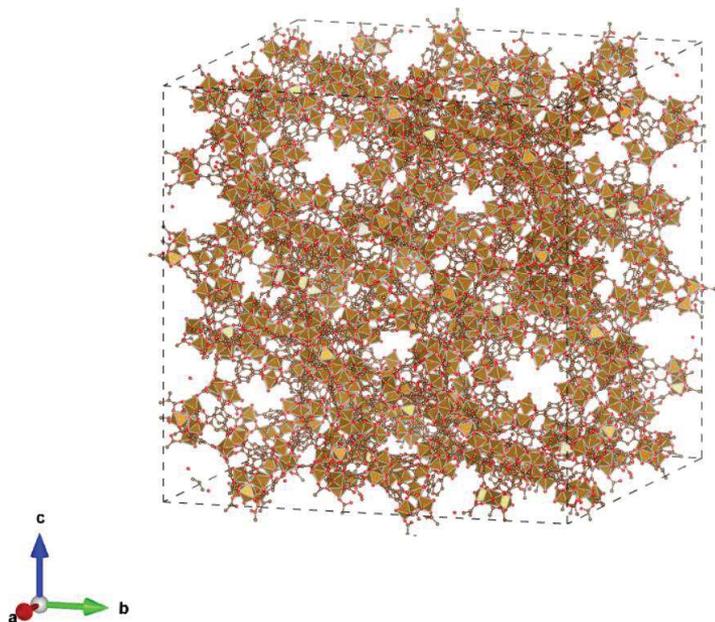
Annexe 1 : MIL-100(Fe)

MIL-100(Fe) (MIL = Matériau de l'Institut Lavoisier)

Formule : $\text{Fe}_3\text{O}[\text{OH}][\text{H}_2\text{O}]_2, [1,3,5\text{BTC}]_2$

Ligand : BTC = benzene-1,3,5-tricarboxylic acid

Structure : Cubic ; GE : F d -3 m ; a = 73.340(2) ; topologie : mtn



Porosité description : Φ cage = 25 Å / 29 Å
 Φ fenêtres hexagonales = 8.6 Å
 Φ fenêtres pentagonales = 5.5 Å

Surface spécifique
apparente (m^2/g) (BET) : 2300

Stabilité à l'eau : Haute

Commentaire propriétés: 3D, cages, mésoporosité. Sites acides de Lewis.

Référence : [6]

Figure A.1 : Analyse par diffraction des rayons X du MIL-100(Fe).

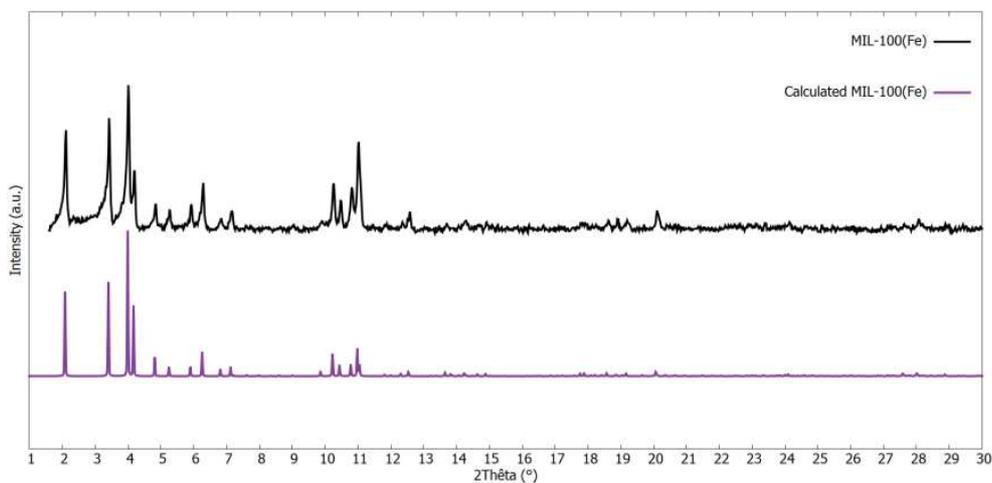


Figure A.2 : Analyse thermogravimétrique du MIL-100(Fe).

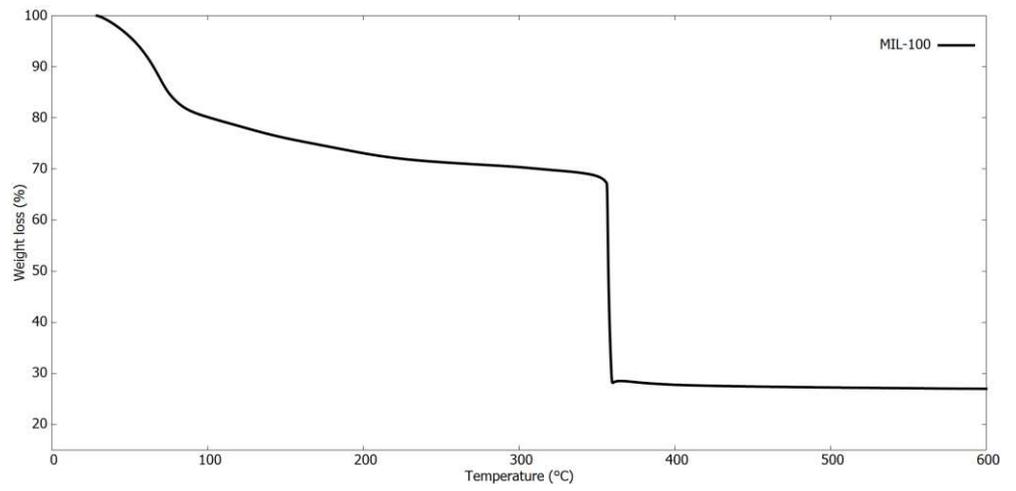
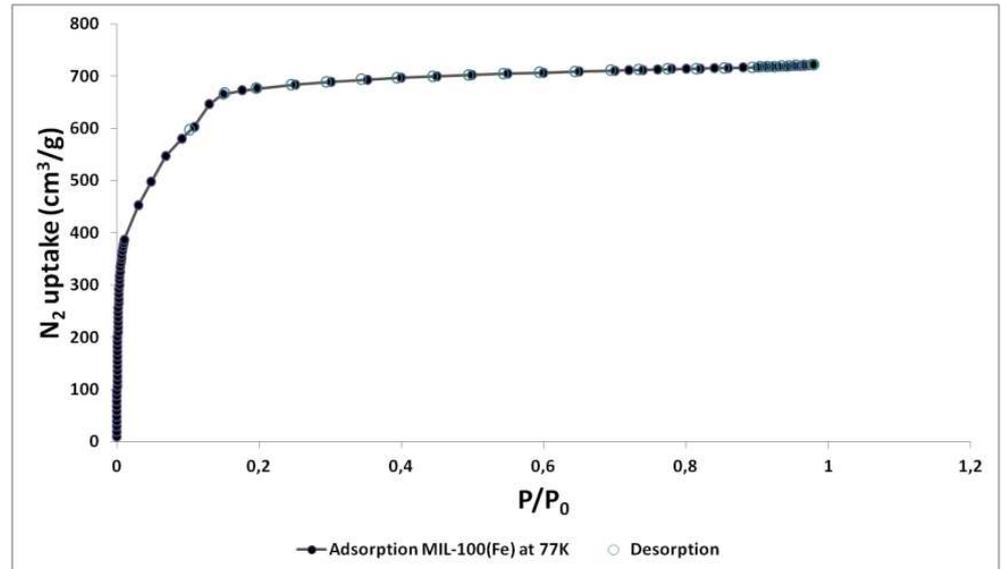


Figure A.3 : Adsorption/désorption de N₂ du MIL-100(Fe).



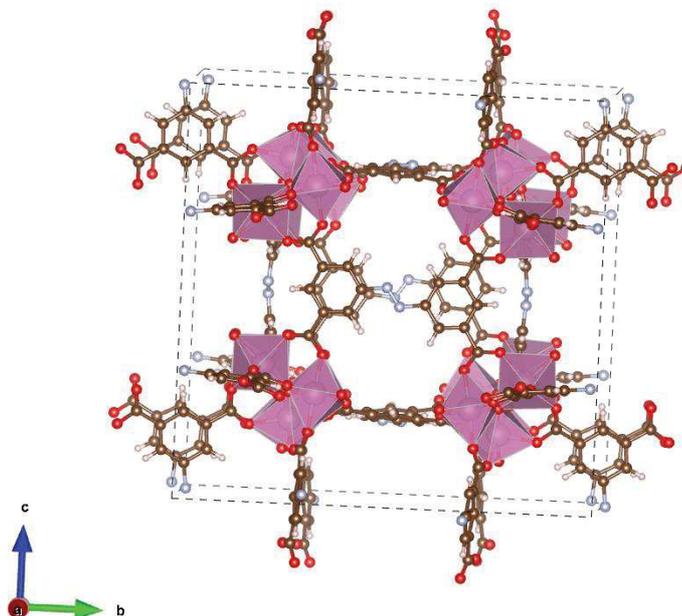
Annexe 2 : MIL-127(Fe)

MIL-127(Fe) (MIL = Matériau de l'Institut Lavoisier)

Formule : $\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{TazBz})_3\text{X}_2$ (X = Cl ou OH)

Ligand : TazBz = 3,3',5,5'-azobenzenetetracarboxylic acid

Structure : Cubic ; GE : P -4 3 n ; a = 22.456(7) Å ; topologie : **soc**



Porosité description : Φ tunnels pentagonales = 5-7 Å

Surface spécifique
apparente (m^2/g) (BET) : 1300

Stabilité à l'eau : Haute

Commentaire propriétés: 3D, tunnels, microporosité et porosité bimodale. Amphiphile. Sites acides de Lewis.

Référence : [7]

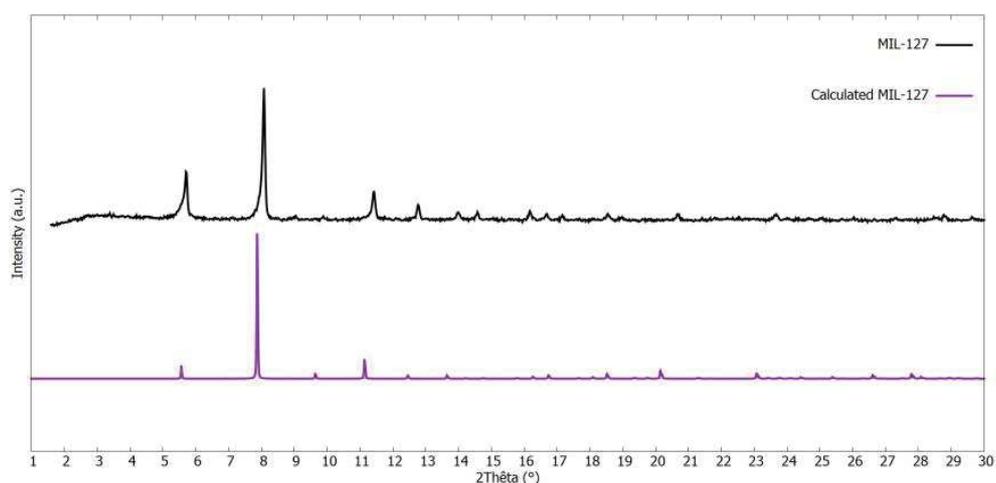


Figure A.4 : Analyse par diffraction des rayons X du MIL-127(Fe).

Figure A.5 : Analyse thermogravimétrique du MIL-127(Fe).

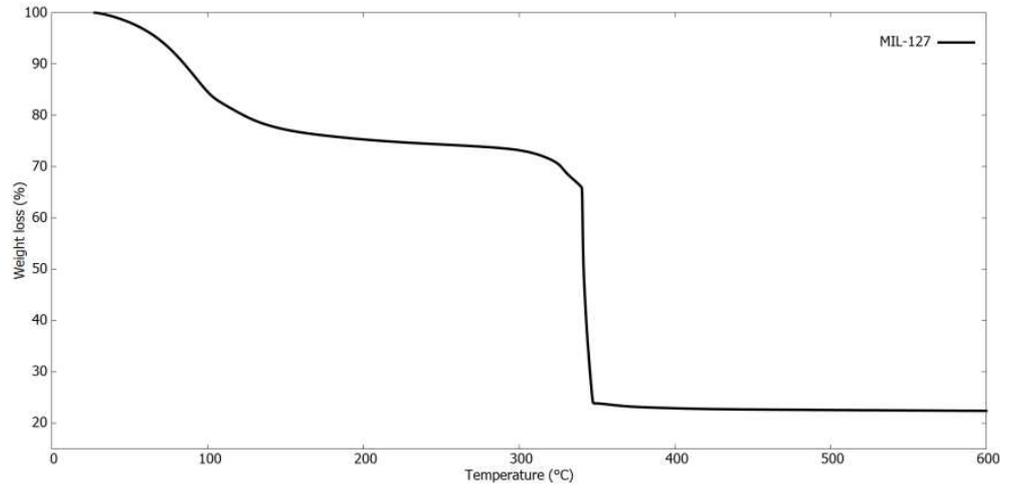
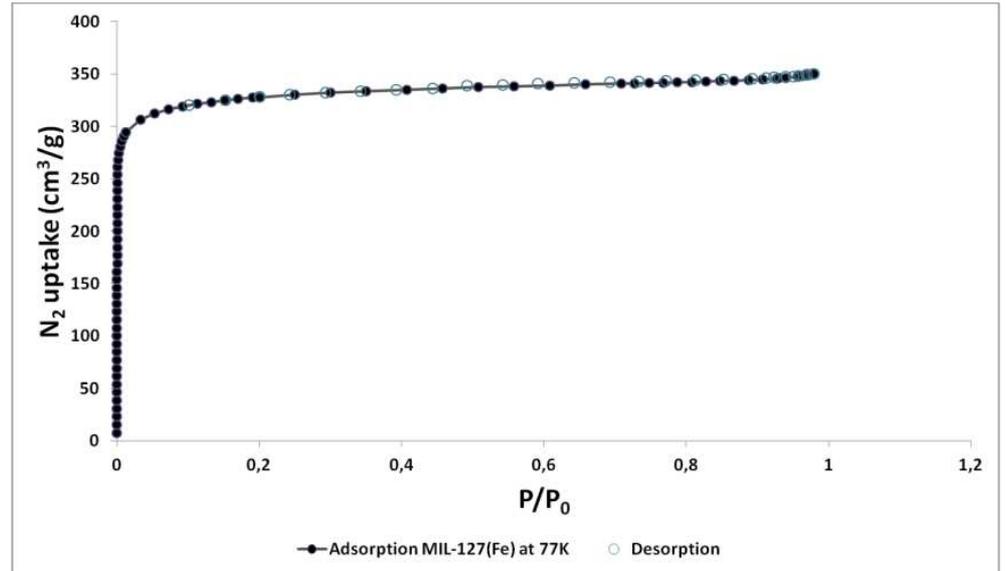


Figure A.6 : Adsorption/désorption de N₂ du MIL-127(Fe).



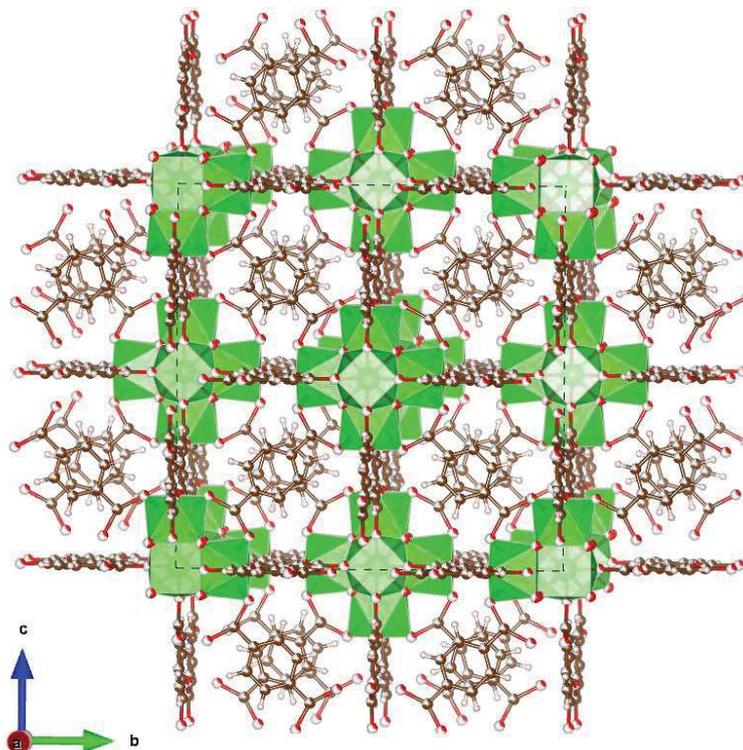
Annexe 3 : UiO-66(Zr)

UiO-66(Zr) (UiO = University of Oslo)

Formule : $Zr_6O_4(OH)_4(C_6H_4C_2O_4)_6$ / $Zr_6O_4(OH)_4(C_6H_4NH_2C_2O_4)_6$ /
 $Zr_6O_4(OH)_4(C_6H_4(CF_3)_2C_2O_4)_6$

Ligand : Benzene-1,4-dicarboxylic acid / 2-aminobenzene-1,4-dicarboxylic acid / 2,5-Bis(trifluoromethyl)terephthalic acid

Structure : Cubic ; GE : F m -3 m ; a = 20.7004(2) Å ; topologie : fcu



Porosité description : Φ cage octaédriques = 8 Å

Φ cage tétraédriques = 11 Å

Φ fenêtres = 6 Å

Surface spécifique apparente (m^2/g) (BET) : UiO-66 : 700 ; UiO-66-COOH : 760 ; UiO-66-NH₂ : 920 ; UiO-66-(CF₃)₂ : 800

Stabilité à l'eau : Haute

Commentaire propriétés: 3D, cages, microporosité. Sites acides de Lewis et de Brønsted (UiO-66). Sites acides de Lewis + acides et basiques de Brønsted (UiO-66-NH₂). Amphiphile. Hydrophile pour la version NH₂. Hydrophobe pour la version CF₃.

Référence : [8], [9]

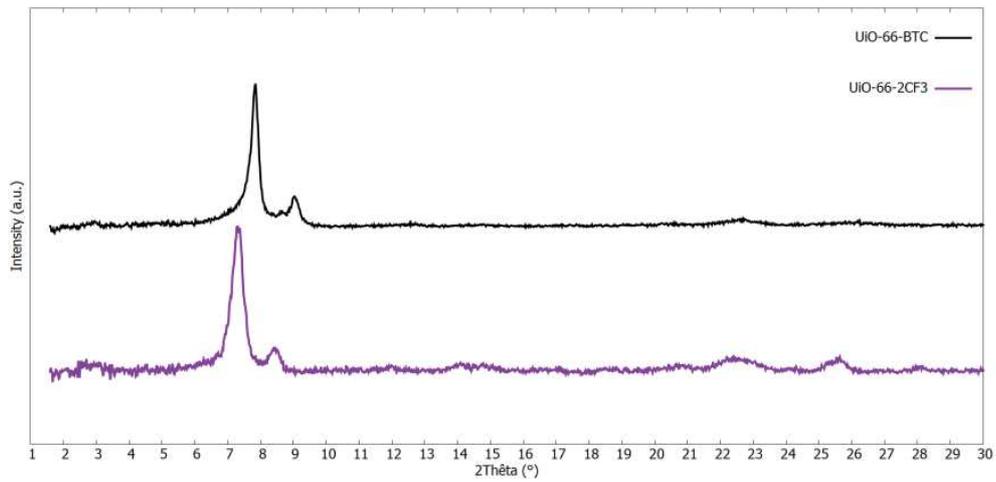
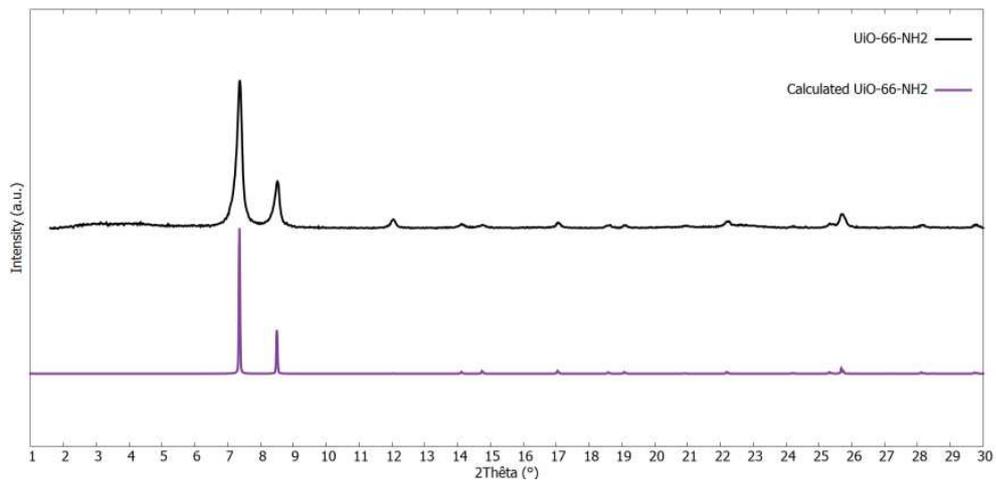
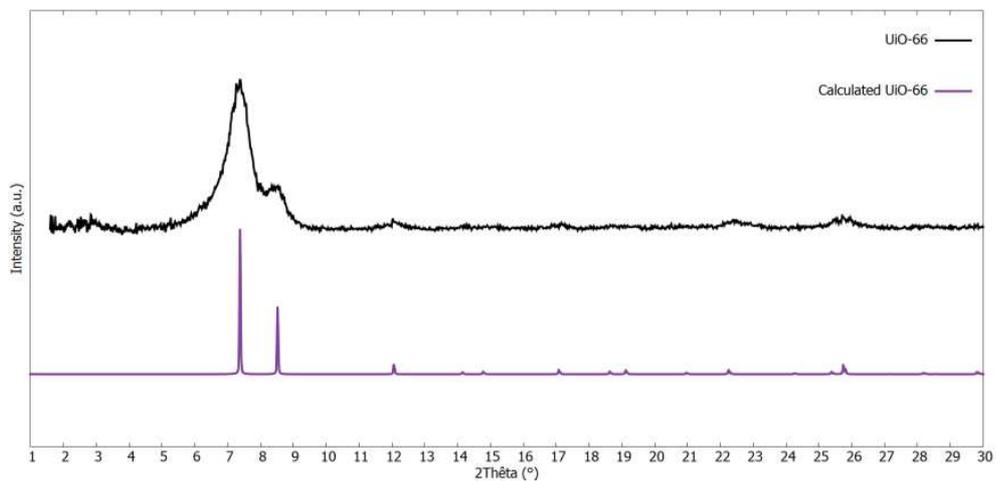


Figure A.7 : Analyse par diffraction des rayons X des UiO-66. Du haut vers le bas : UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-BTC, UiO-66-(CF₃)₂.

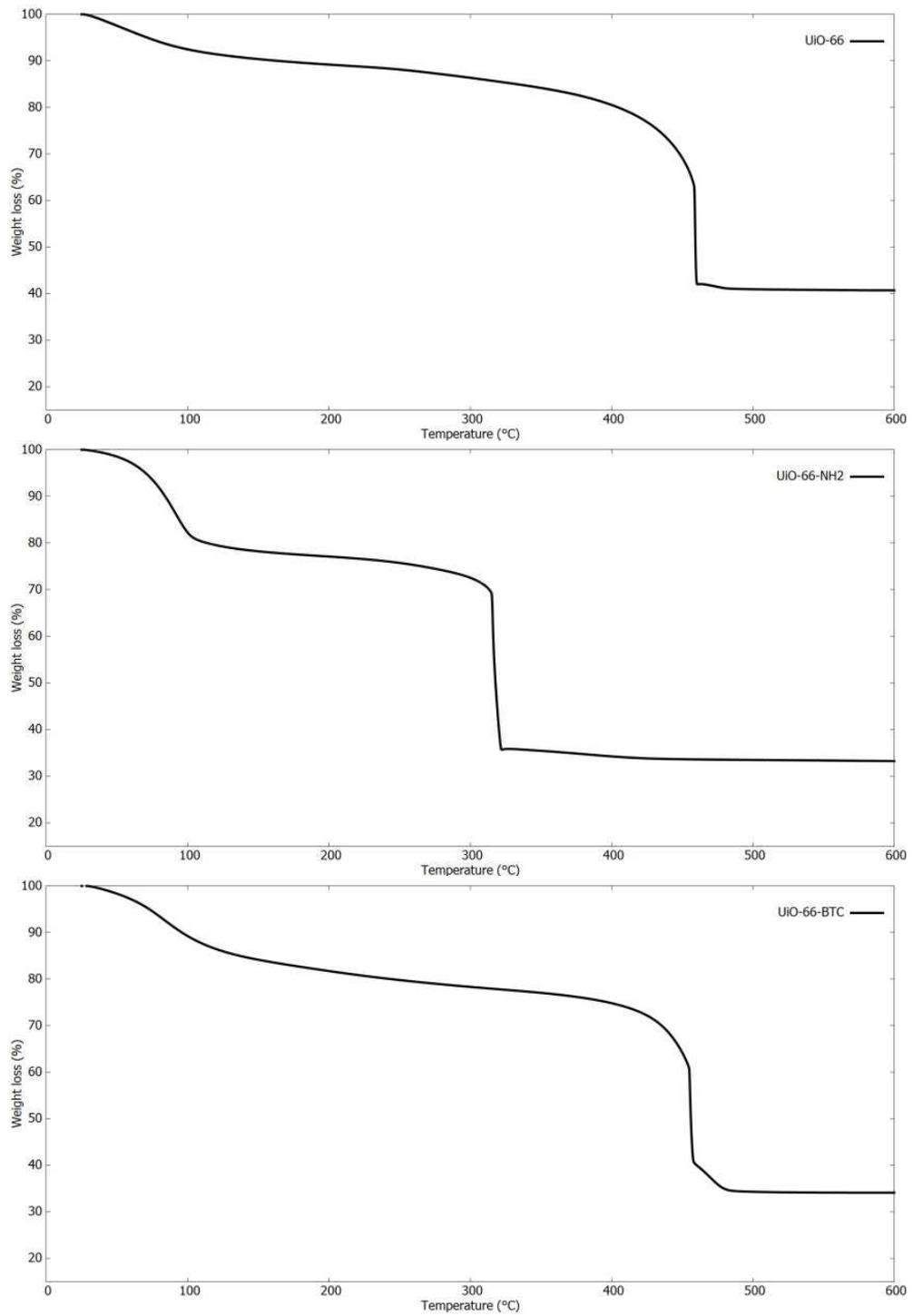


Figure A.8 : Analyse thermogravimétrique des UiO-66. Du haut vers le bas : UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-BTC, UiO-66-(CF₃)₂.

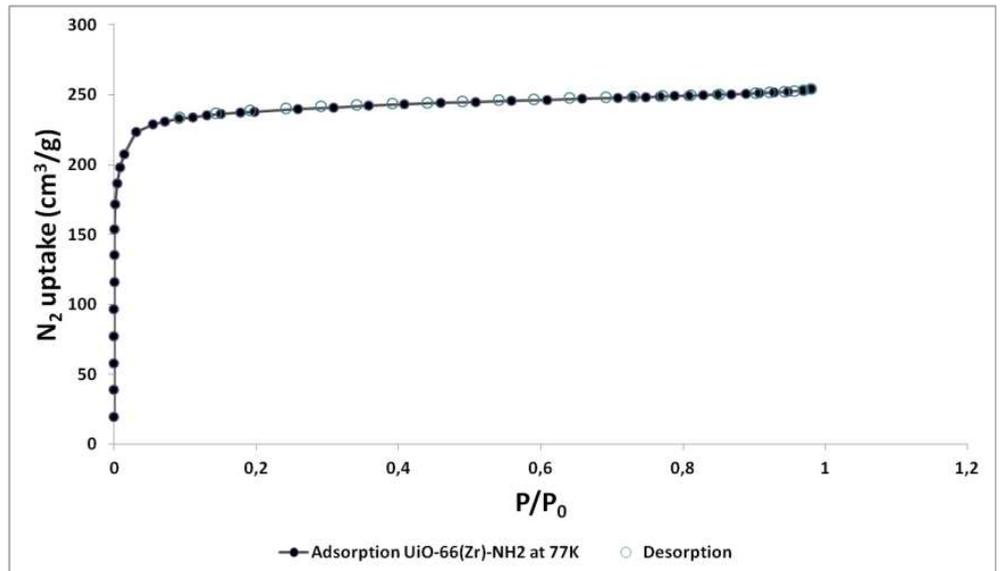
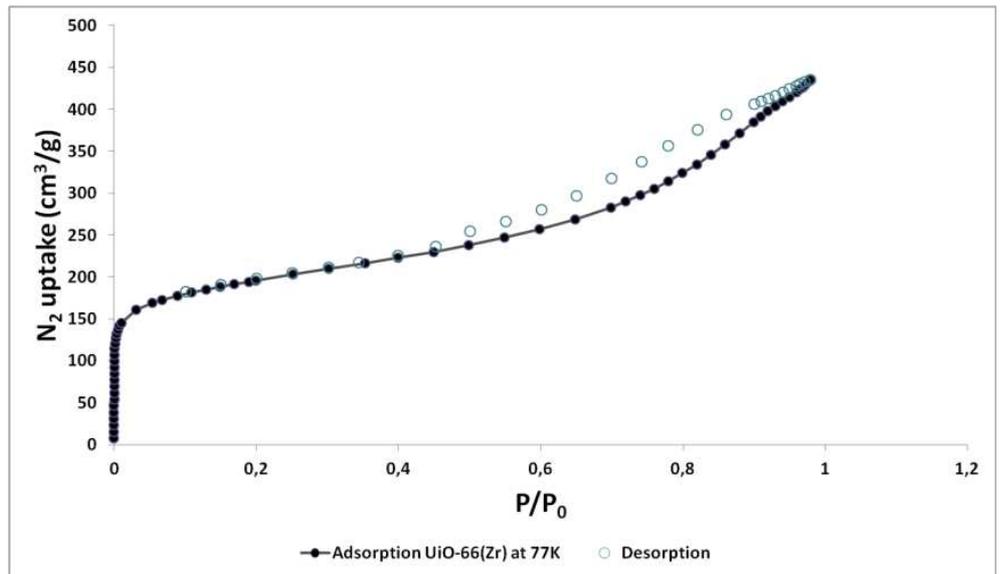
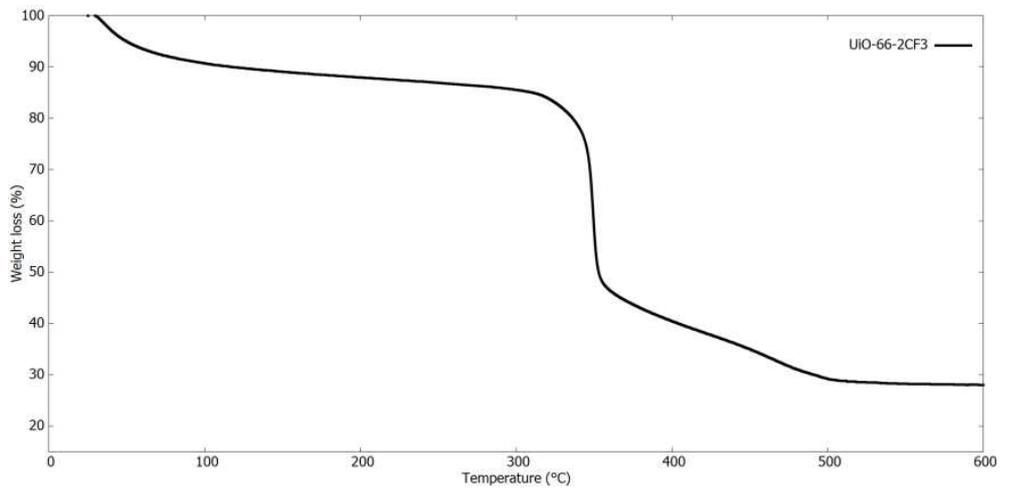
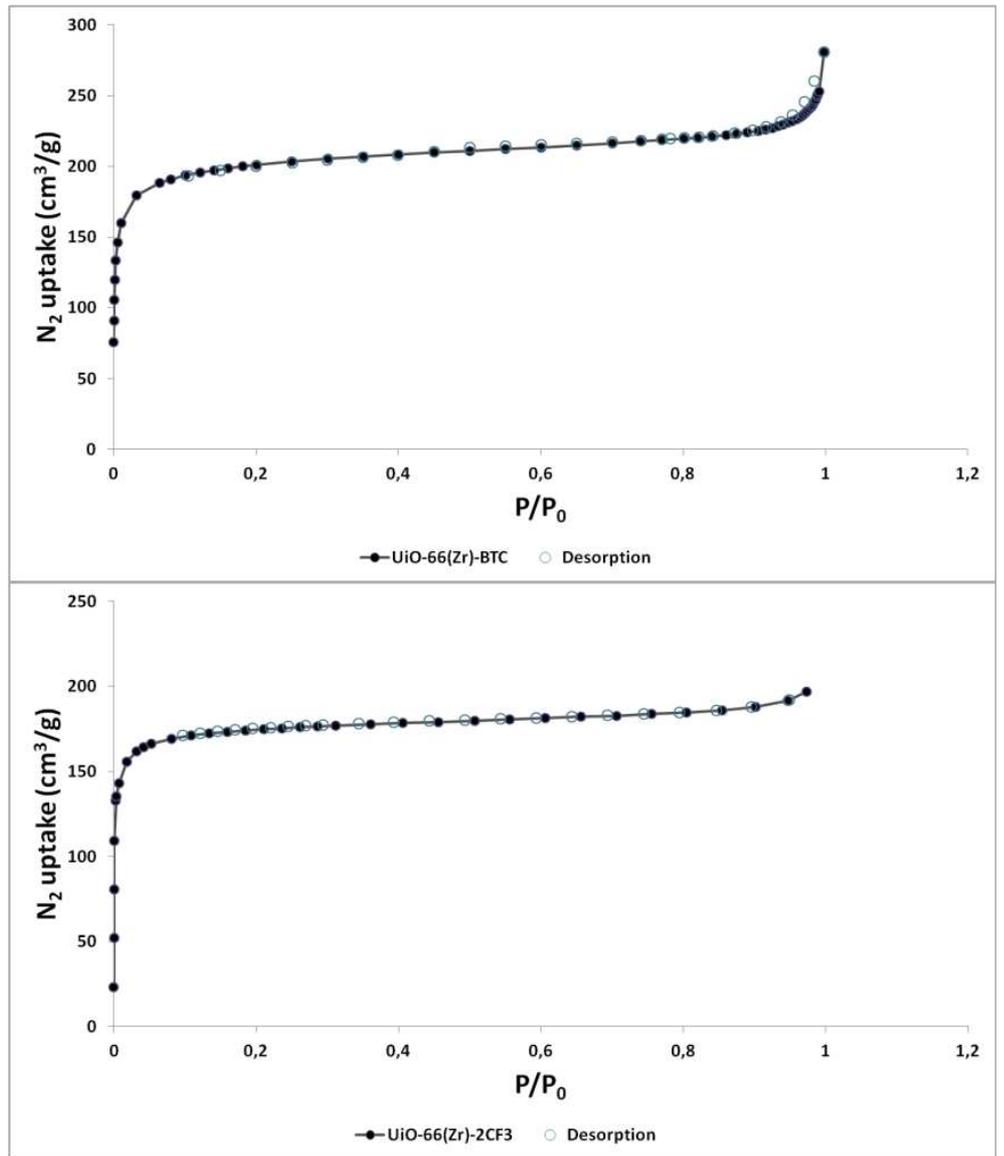


Figure A.9 : Adsorption/désorption de N₂ des UiO-66. Du haut vers le bas : UiO-66, UiO-66-NH₂, UiO-66-BTC, UiO-66-(CF₃)₂.



Annexe 4 : MIL-53(Al)-FA / Basolite® A520

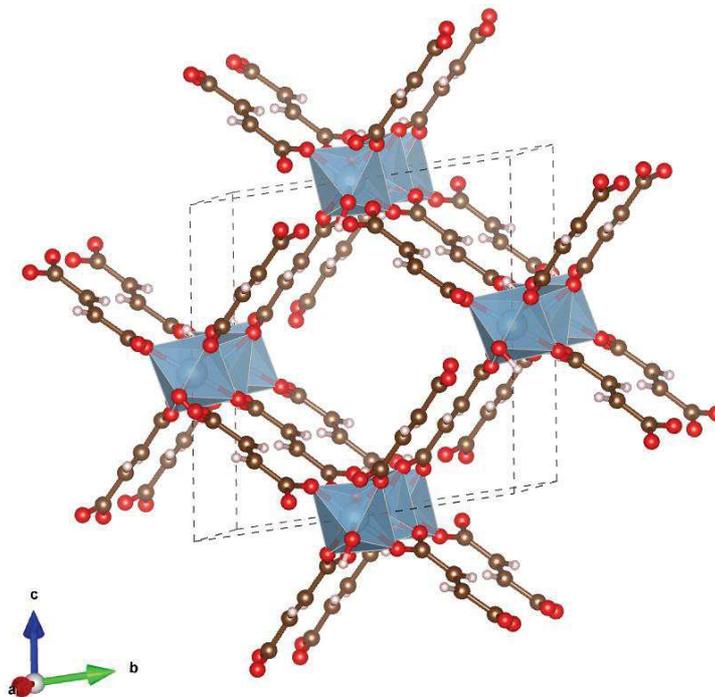
MIL-53(Al)-FA / Basolite® A520 (MIL = Matériau de l'Institut Lavoisier)

Formule : $\text{Al}[\text{OH}][\text{FA}]x\text{H}_2\text{O}$

Ligand : FA = Fumaric acid

(2E)-But-2-enedioic acid

Structure : Monoclinic ; $a = 6.842(3) \text{ \AA}$, $b = 12.088(2) \text{ \AA}$, $c = 14.207(1) \text{ \AA}$, $\beta = 122.55(6)^\circ$; GS : $P 1 2_1/c 1$; topologie : **sra**



Porosité description : Φ pores = 5.8 Å

Surface spécifique
apparente (m^2/g) (BET) : 1040

Stabilité à l'eau : Haute

Commentaire propriétés: 1D, tunnels, microporosité. Sites acides de Brønsted.

Référence : [10]

Figure A.10 : Analyse par diffraction des rayons X du MIL-53-FA.

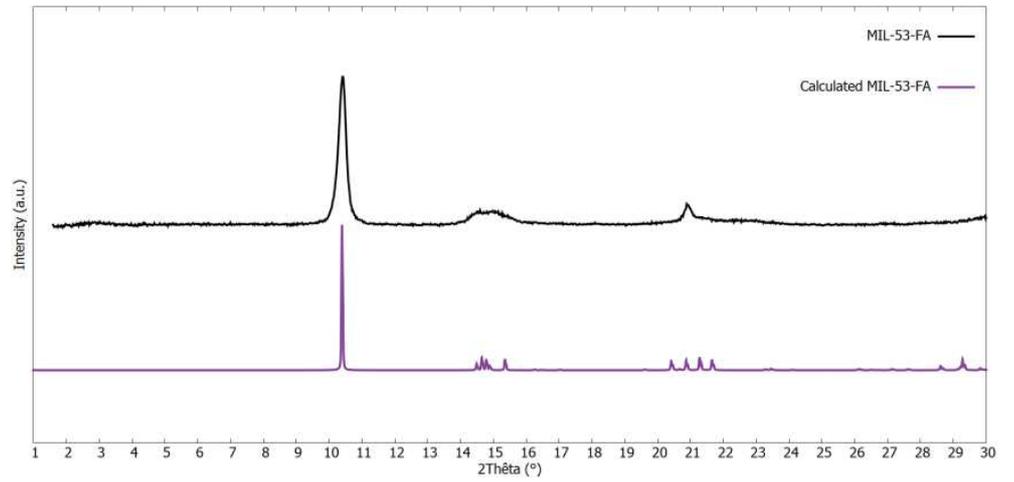


Figure A.11 : Analyse thermogravimétrique du MIL-53-FA.

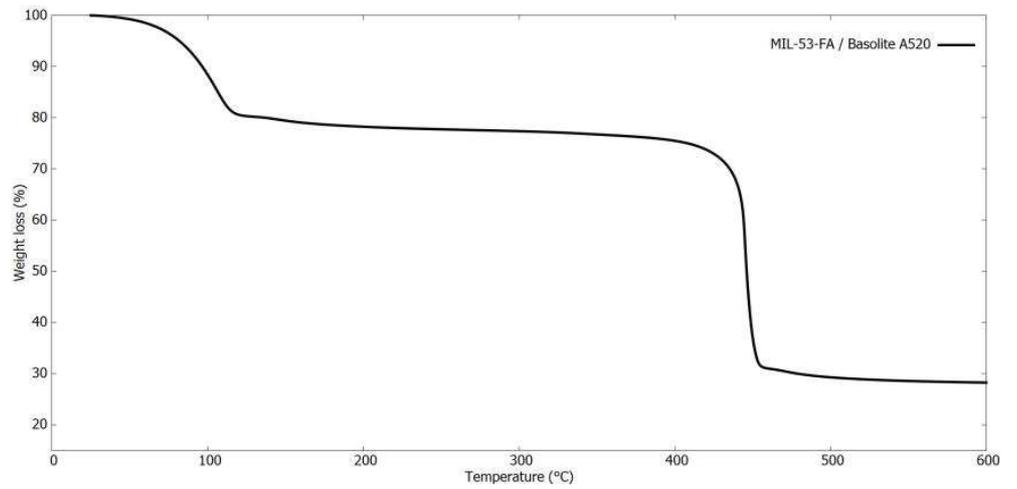
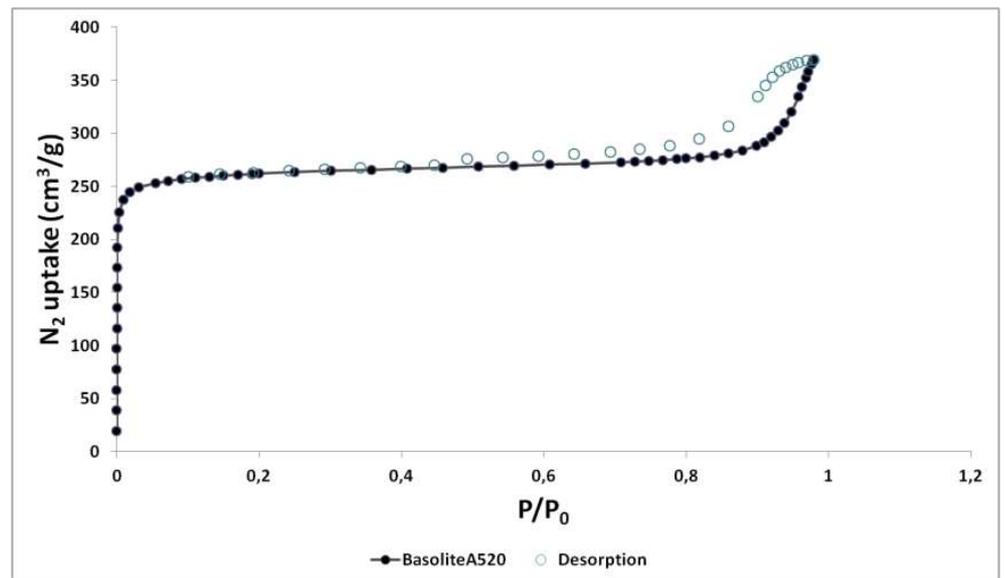


Figure A.12 : Adsorption/désorption de N₂ du MIL-53-FA.



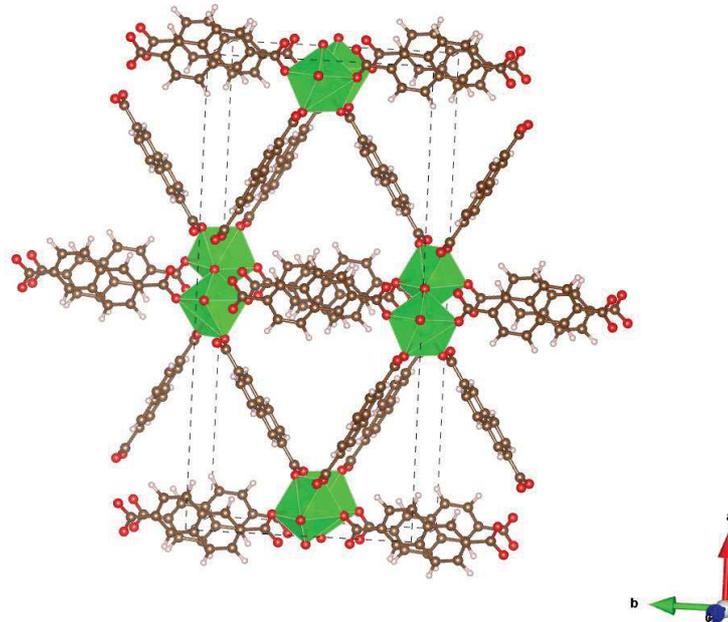
Annexe 5 : MIL-140B(Zr)

MIL-140B(Zr) (MIL = Matériau de l'Institut Lavoisier)

Formule : $\text{ZrO}[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2]$

Ligand : 2,6-naphthalene dicarboxylic acid

Structure : Monoclinic ; GE : C 1 c 1 ; $a = 28.15(8) \text{ \AA}$, $b = 13.46(8) \text{ \AA}$, $c = 7.8(9) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 93.91(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$



Porosité description : $\Phi_{\text{pores}} = 6-7 \text{ \AA}$

Surface spécifique apparente (BET) (m^2/g) : 400

Stabilité à l'eau : Haute

Commentaire propriétés: 1D, tunnels, microporosité.

Référence : [11]

Figure A.13 : Analyse par diffraction des rayons X du MIL-140B.

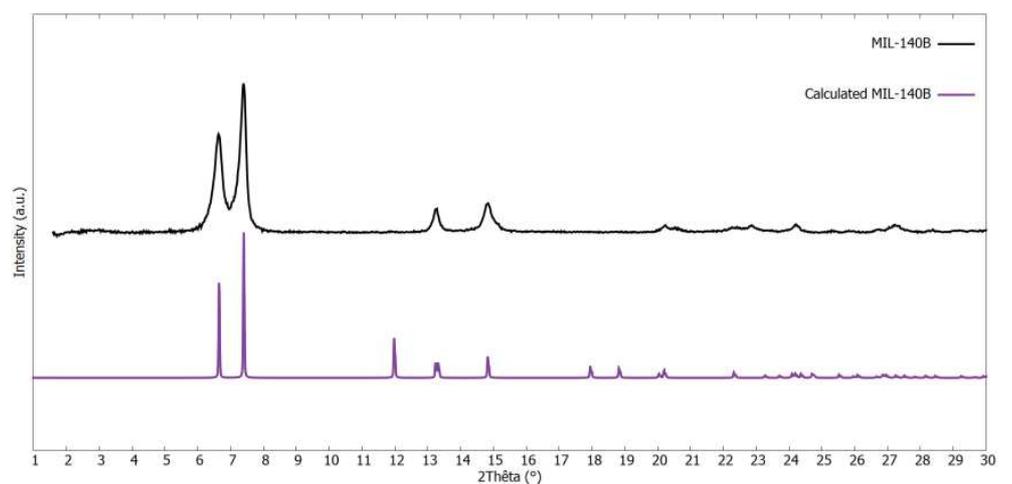


Figure A.14 : Analyse thermogravimétrique du MIL-140B.

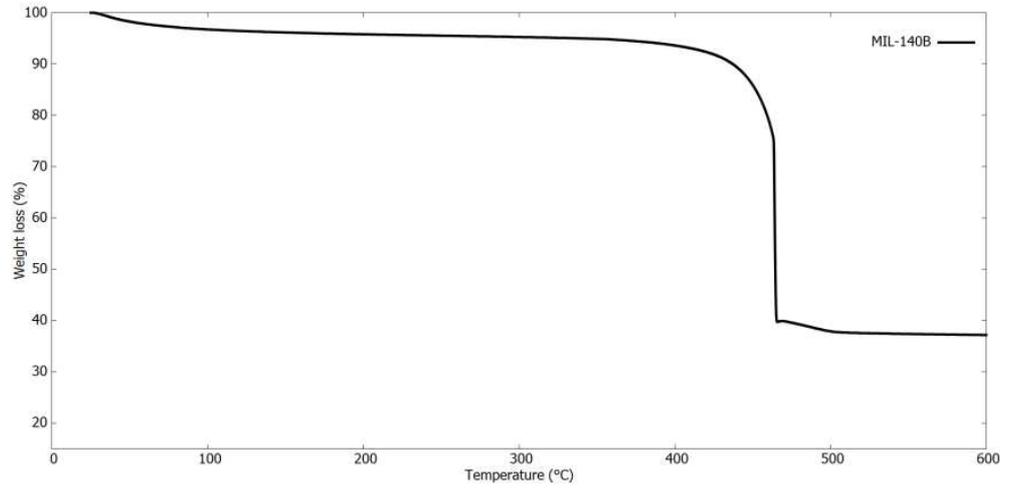
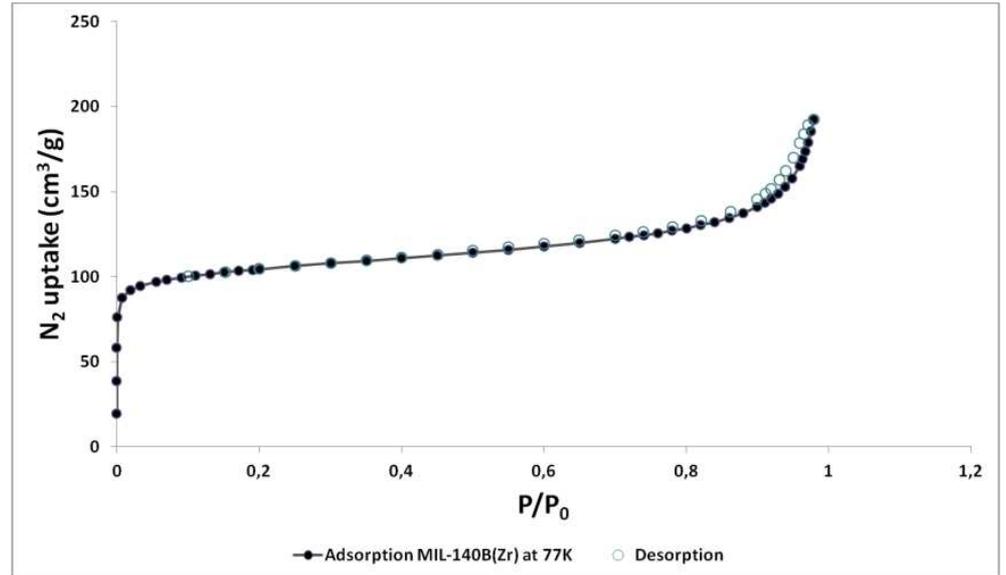


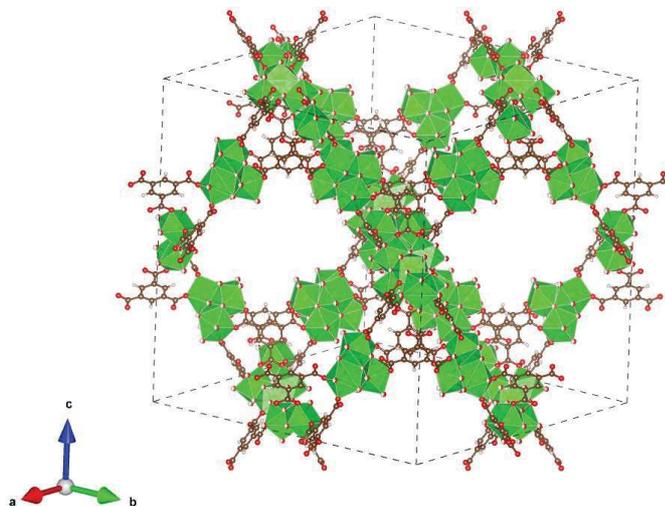
Figure A.15 : Adsorption/désorption de N₂ du MIL-140B.



Annexe 6 : MOF-808(Zr)

MOF-808(Zr)

Formule : $Zr_6O_4(OH)_4(HCOO)_6(-CO_2)_6$
Ligand : Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid
Structure : Cubic ; F d -3 m ; a = 35.324(0) ; topologie : **spn**



Porosité description : Φ cage tétraédriques = 4.8 Å
 Φ cage adamantane = 18 Å

Surface spécifique apparente (m^2/g) (BET) : 1000

Stabilité à l'eau : Haute

Commentaire propriétés: 3D, tunnels, microporeux. Sites acides de Lewis et de Brønsted.

Référence : [12]

Figure A.16 : Analyse par diffraction des rayons X du MOF-808.

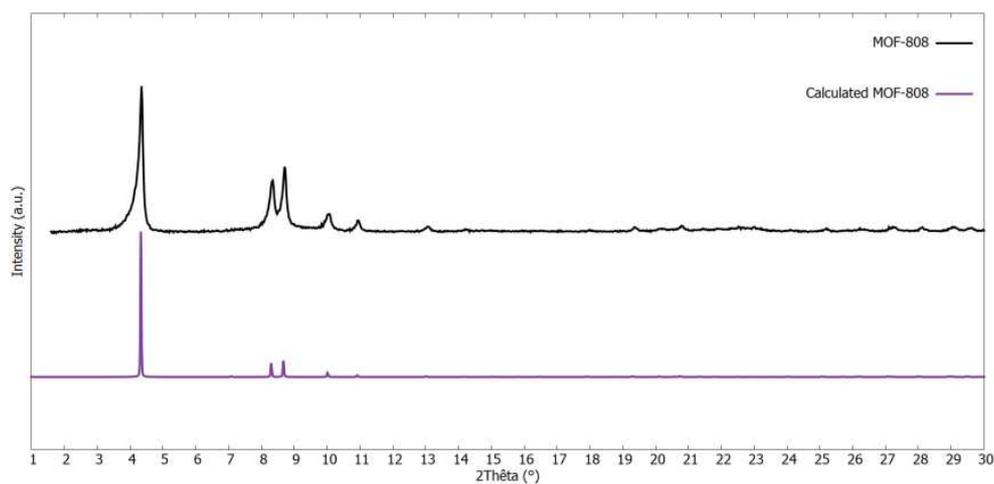


Figure A.17 : Analyse thermogravimétrique du MOF-808.

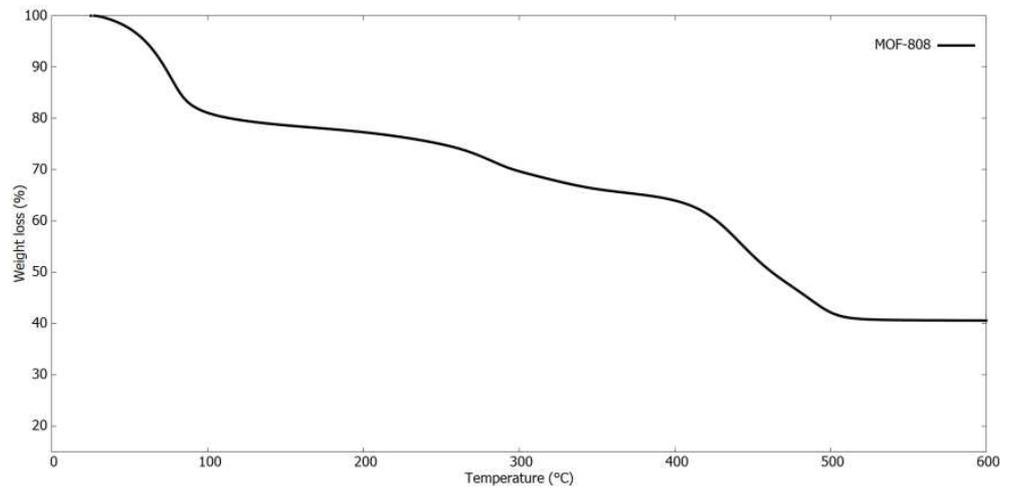
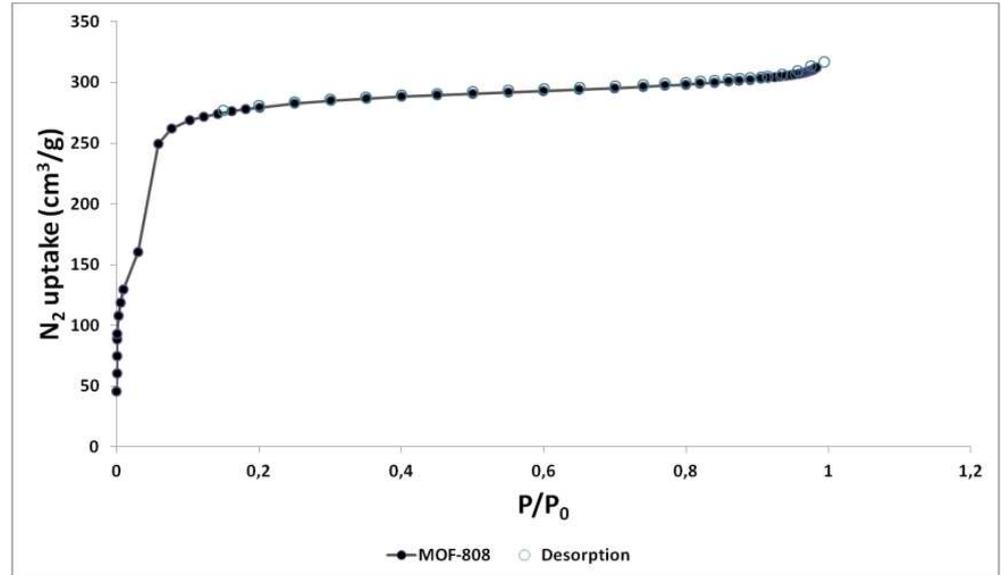


Figure A.18 : Adsorption/désorption de N₂ du MOF-808.



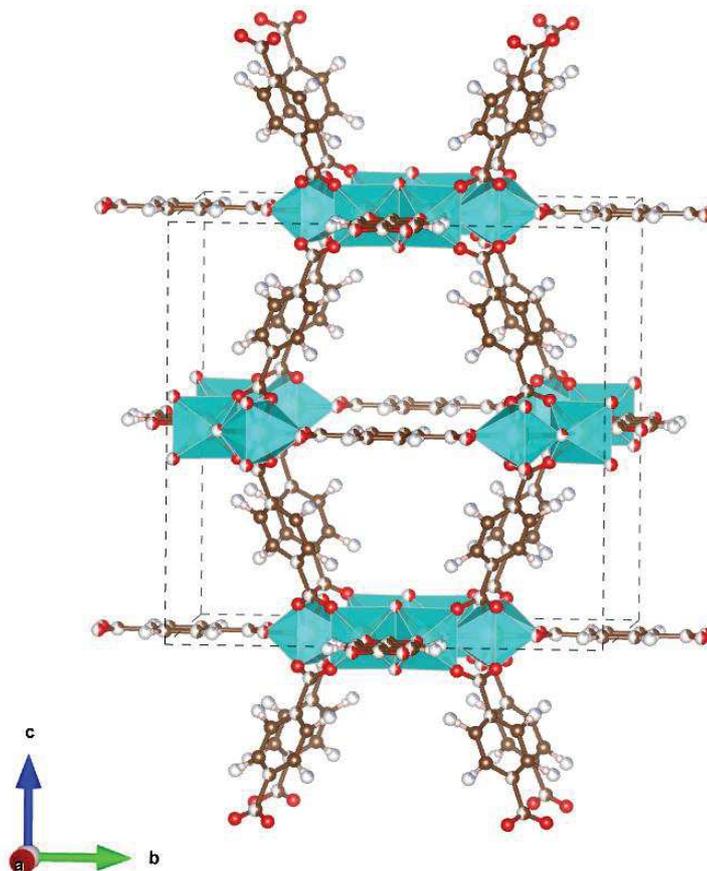
Annexe 7 : MIL-125(Ti)

MIL-125(Ti) (MIL = Matériau de l'Institut Lavoisier)

Formule : $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_6$

Ligand : BDC = Benzene-1,4-dicarboxylic acid

Structure : Tetragonal ; GS : I 4/m m m ; a = b = 18.702(8) Å, c = 18.202(8)



Porosité description : Φ cage octaédriques = 12.5 Å

Φ cage tétraédriques = 6 Å

Surface spécifique apparente (m^2/g) (BET) : MIL-125(Ti) : 1360 ; MIL-125(Ti)- NH_2 : 1450

Stabilité à l'eau : Haute

Commentaire propriétés: 3D, cages, microporosité. Sites acides de Brønsted.

Référence : [13], [14]

Figure A.19 : Analyse par diffraction des rayons X des MIL-125 / MIL-125-NH₂.

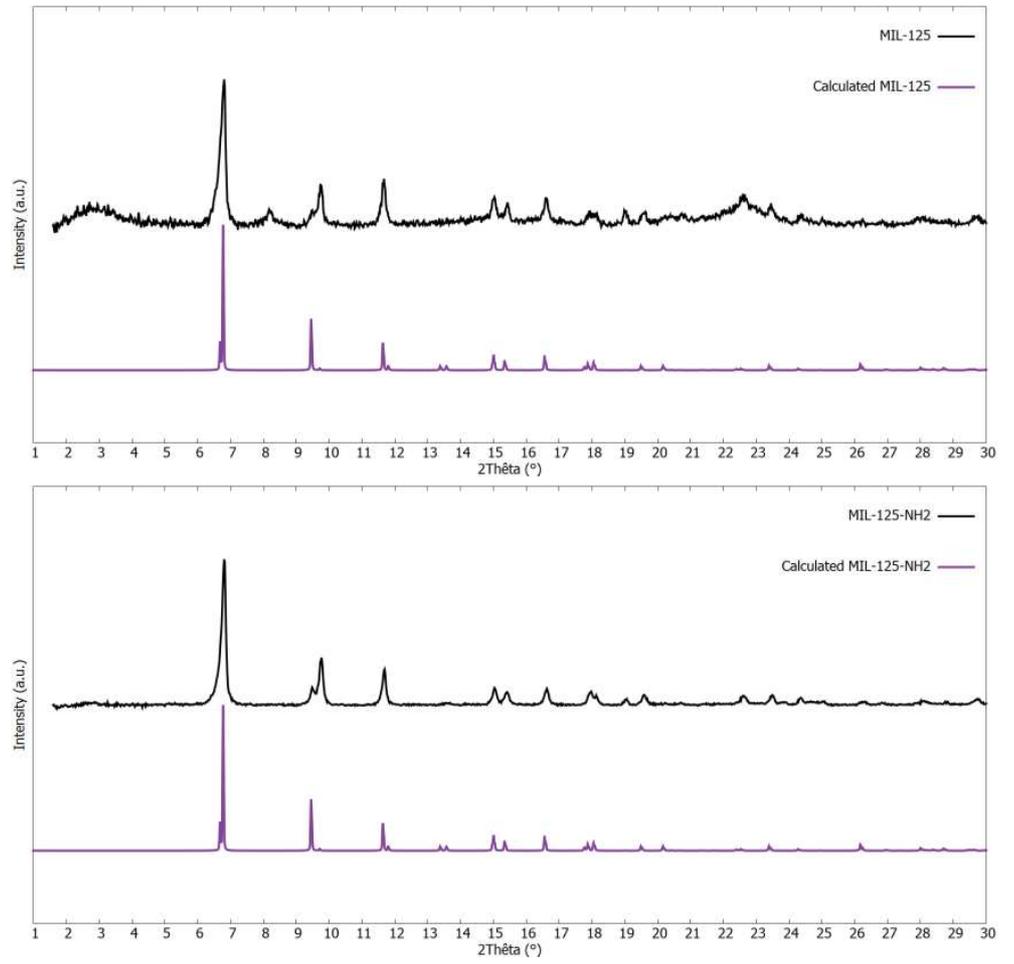
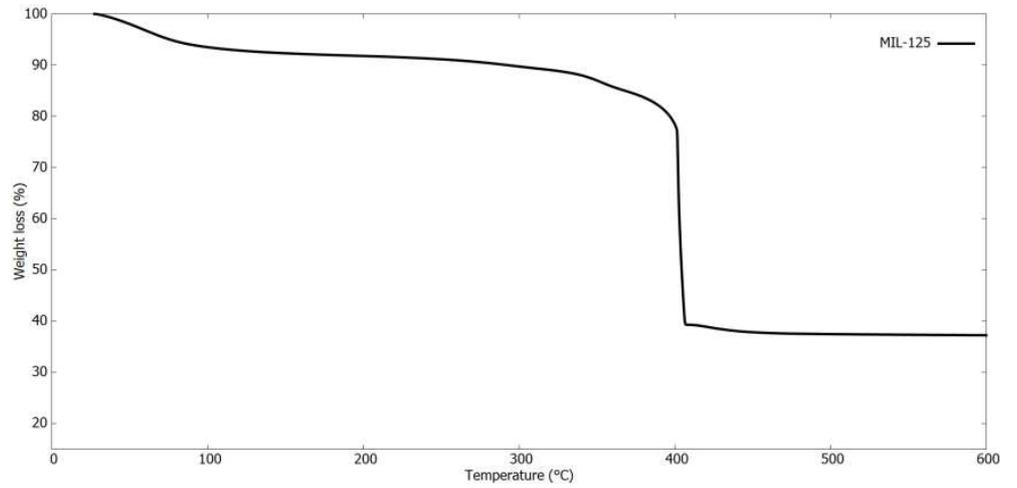


Figure A.20 : Analyse thermogravimétrique des MIL-125 / MIL-125-NH₂.



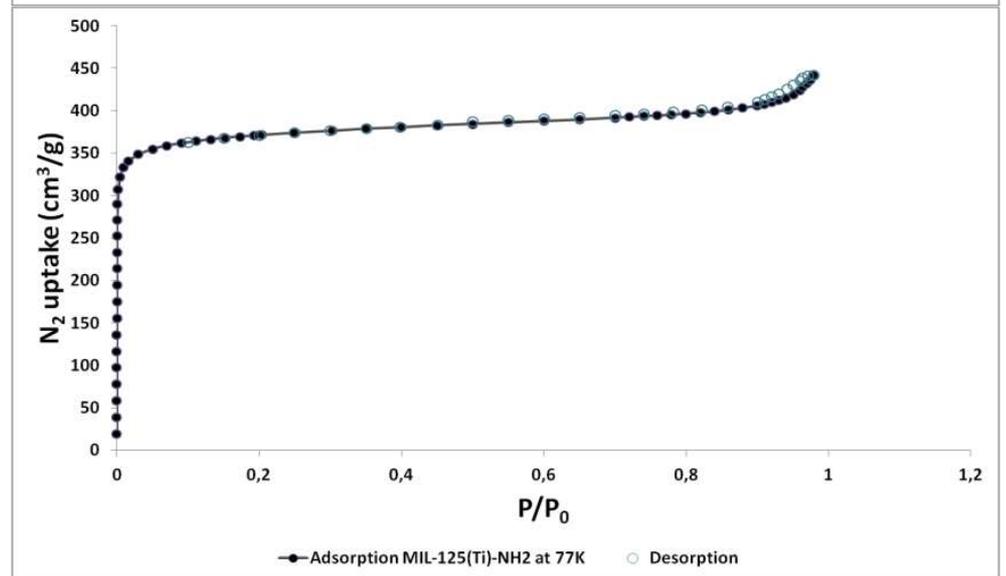
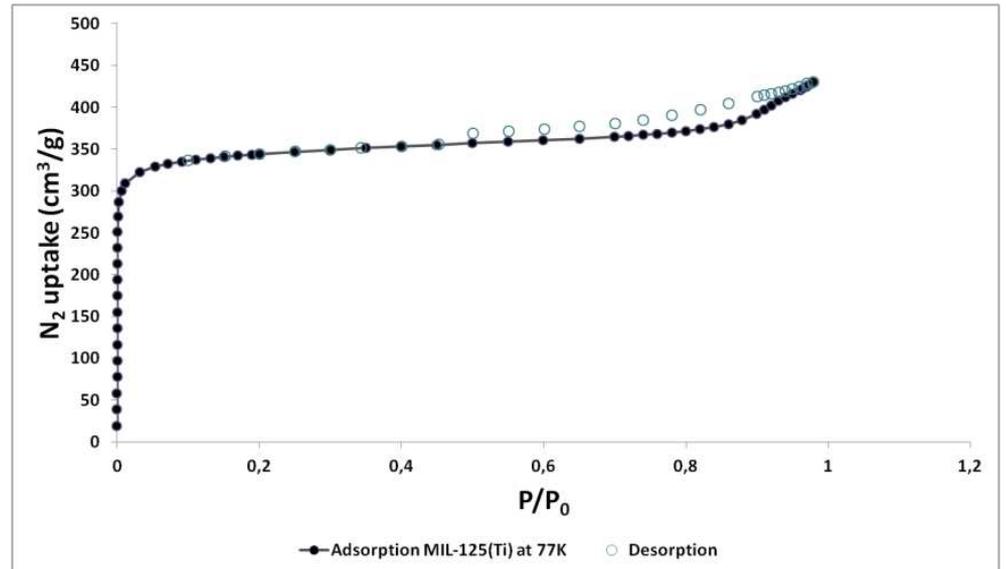
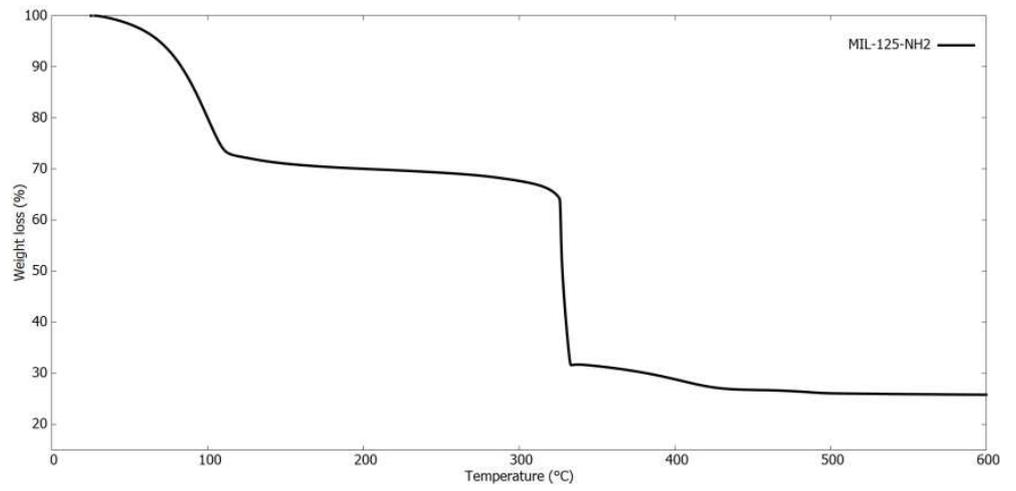


Figure A.21 :
Adsorption/désorption de
N₂ des MIL-125 et MIL-
125-NH₂.

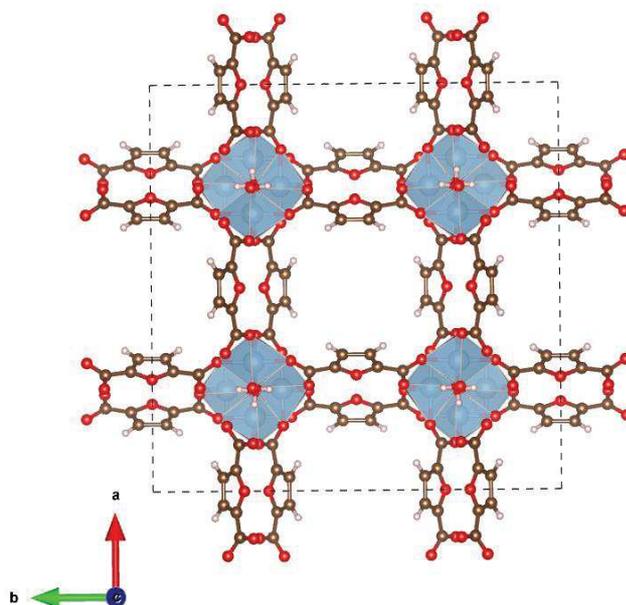
Annexe 8 : MIL-160(Al)

MIL-160(Al) (MIL = Matériau de l'Institut Lavoisier)

Formule : $\text{Al(OH)(O}_2\text{C-C}_4\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{)}$

Ligand : Furane dicarboxylic acid

Structure : Tetragonal ; GS : $I 4_1 m d$; $a = b = 20.970(9) \text{ \AA}$, $c = 10.698(9) \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Porosité description : Φ pores = 4-6 \AA

Surface spécifique
apparente (m^2/g) (BET) :

1190

Stabilité à l'eau : Haute

Commentaire propriétés: 1D, tunnels, microporosité. Sites acides de Brønsted.

Référence : [14], [15]

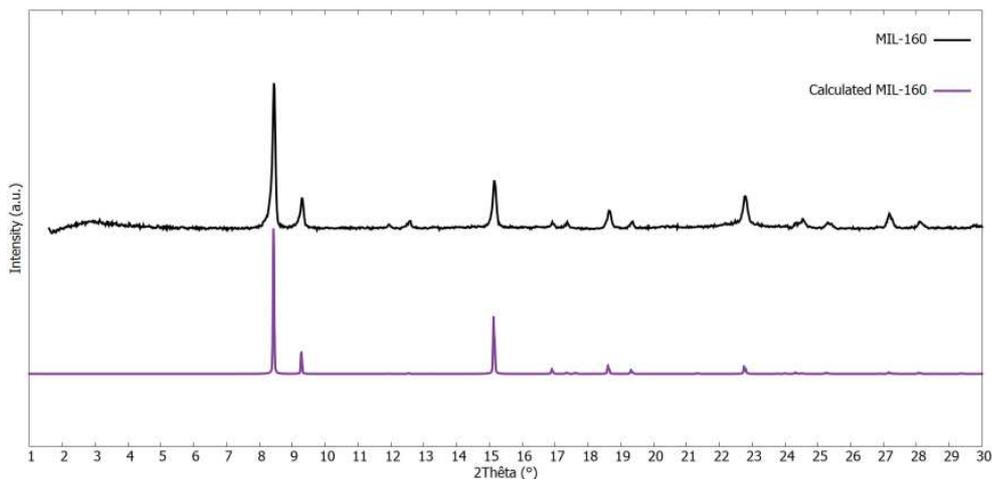


Figure A.22 : Analyse par diffraction des rayons X du MIL-160.

Figure A.23 : Analyse thermogravimétrique du MIL-160.

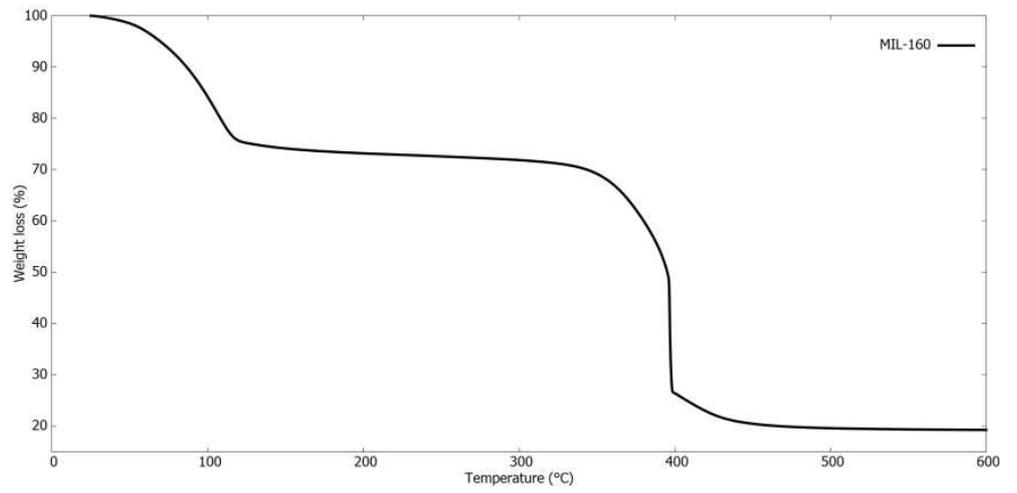
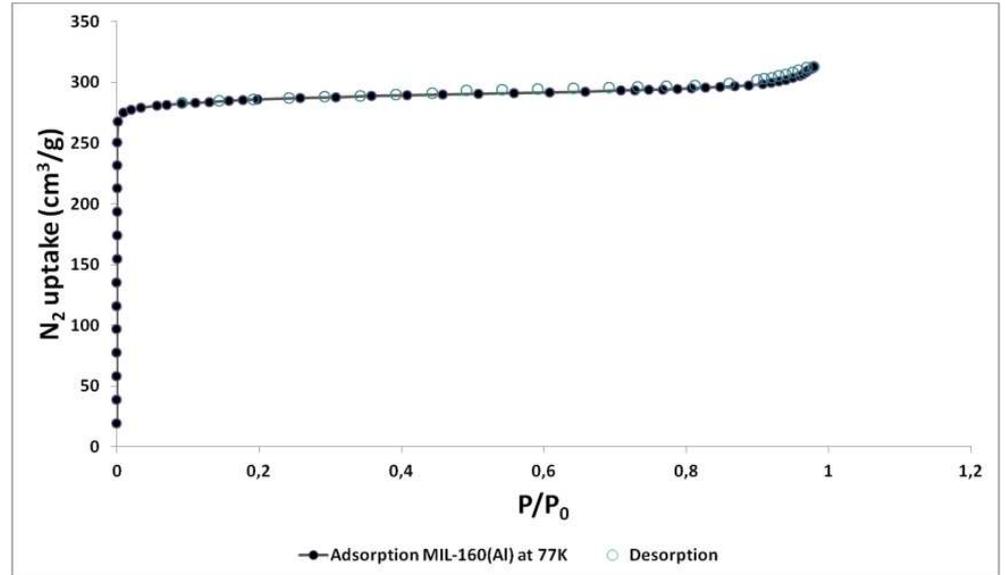


Figure A.24 : Adsorption/désorption de N₂ du MIL-160.



Annexe 9 : MIL-53(Al) / Basolite® A100

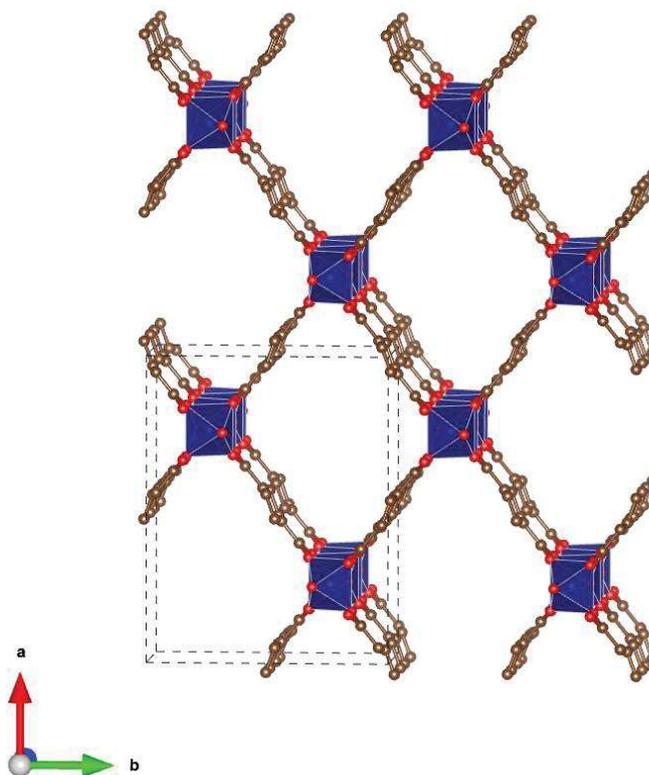
MIL-53(Al) / Basolite® A100 (MIL = Matériau de l'Institut Lavoisier)

Formule : $\text{Al}[\text{OH}][\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]$

Ligand : Benzene-1,4-dicarboxylic acid

Structure : MIL-53lt (lt = low temperature) Monoclinic ; GS : C 1 2/c 1 ; $a = 19.68(5) \text{ \AA}$, $b = 7.84(9) \text{ \AA}$, $c = 6.78(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 104.90(1)^\circ$

MIL-53ht (ht = high temperature) Orthorhombic ; GS : I m c m ; $a = 16.73(3) \text{ \AA}$, $b = 13.03(8) \text{ \AA}$, $c = 6.81(2) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Porosité description : Φ pores = 3-8 \AA

Surface spécifique
apparente (m^2/g) (BET) : 630

Stabilité à l'eau : Haute

Commentaire propriétés: 1D, tunnels, microporosité, flexible. Sites acides de Brønsted.

Référence : [16]

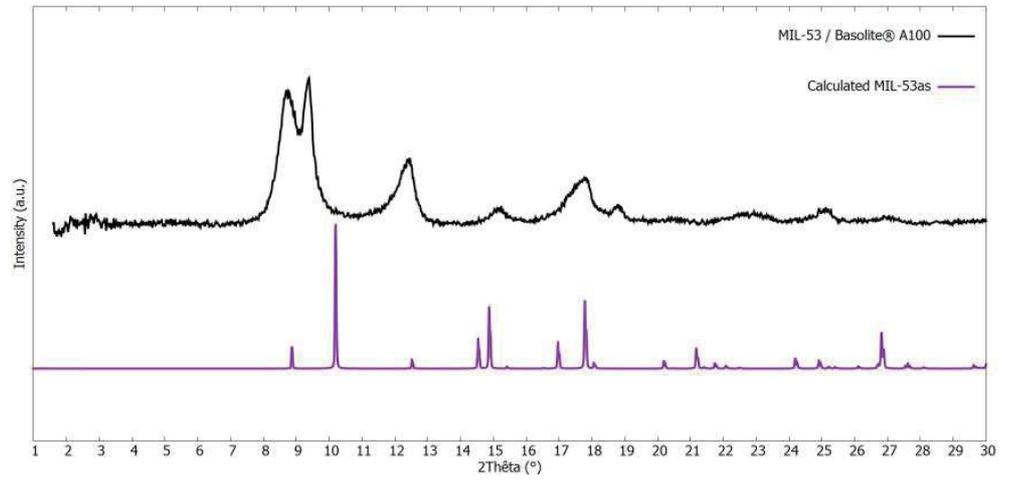


Figure A.25 : Analyse par diffraction des rayons X du MIL-53 et MIL-53-NH₂.

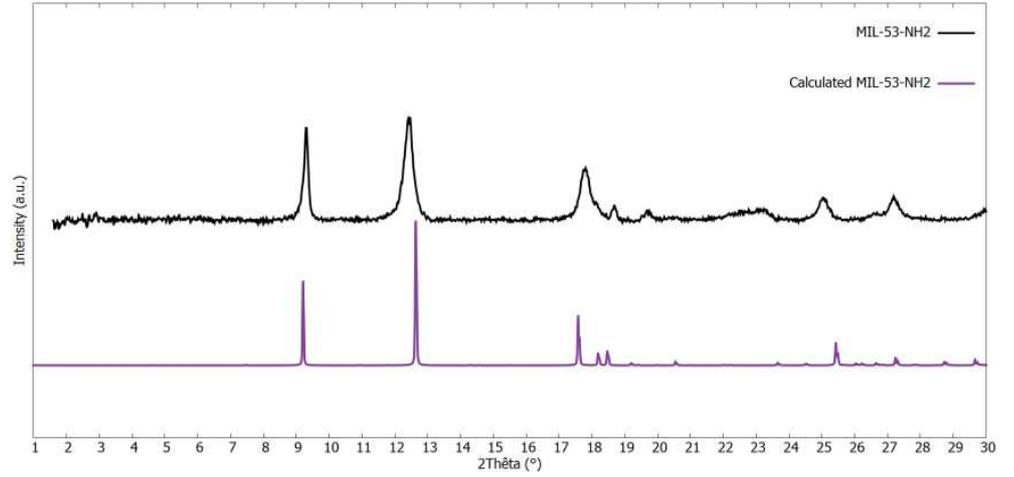
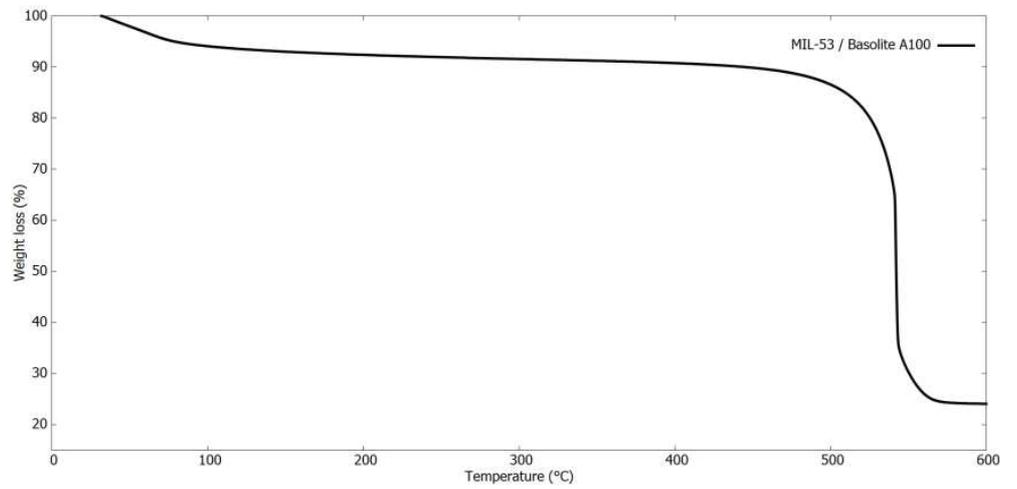


Figure A.26 : Analyse thermogravimétrique du MIL-53 et MIL-53-NH₂.



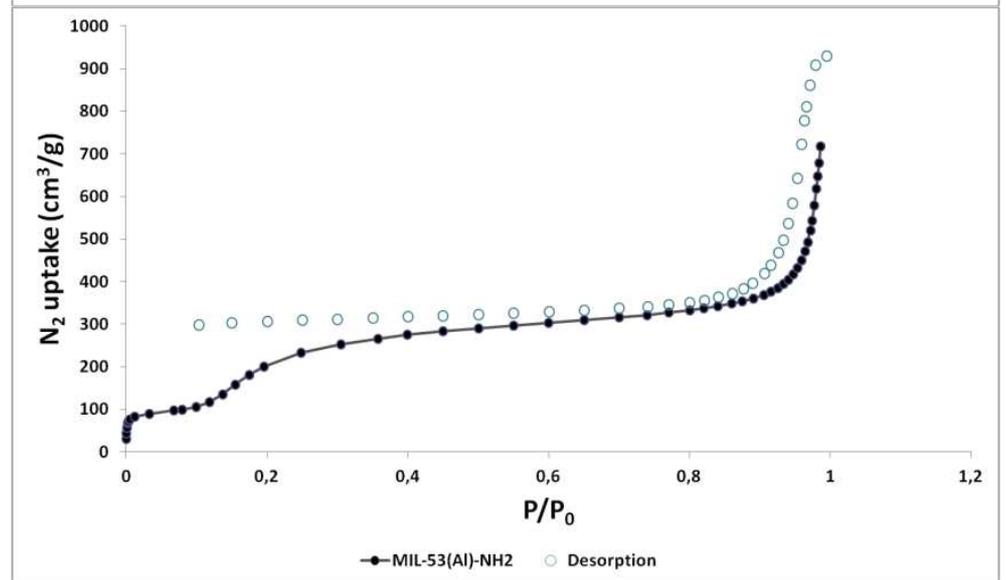
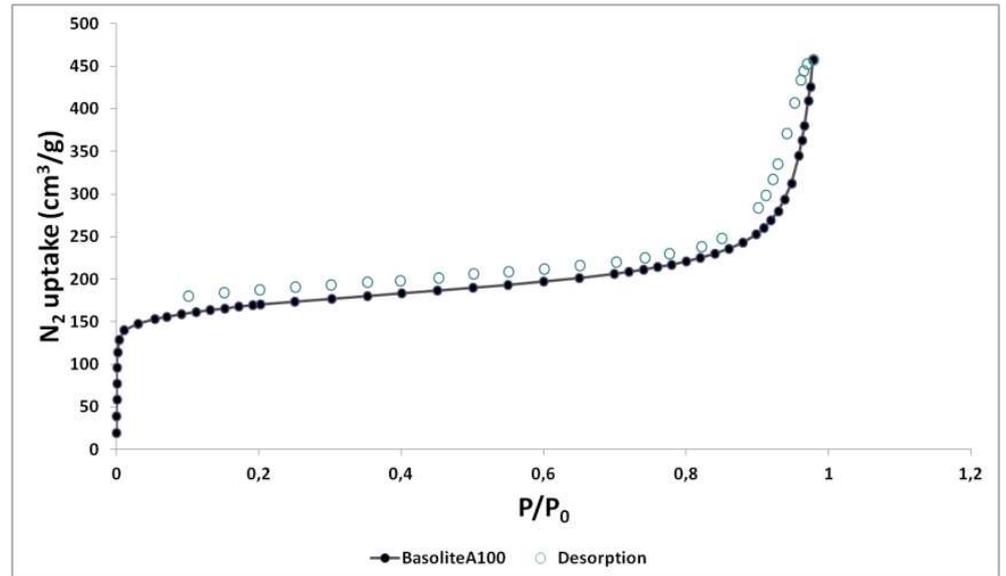
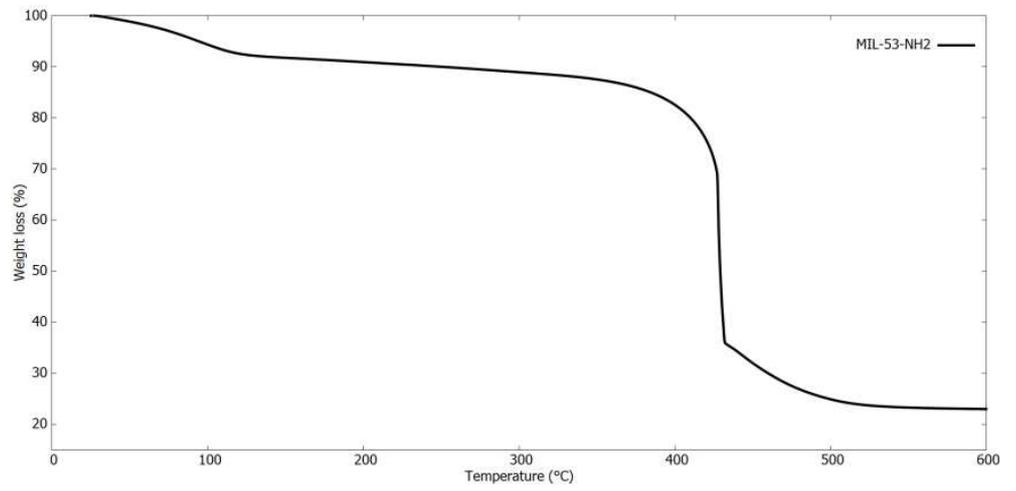


Figure A.27 :
Adsorption/désorption de
N₂ du MIL-53 et MIL-53-
NH₂.

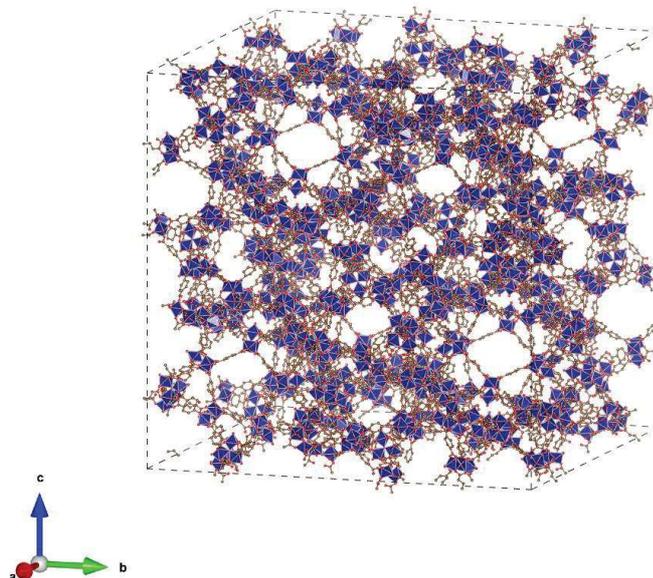
Annexe 10 : MIL-101(Cr)

MIL-101(Cr) (MIL = Matériau de l'Institut Lavoisier)

Formule : $\text{Cr}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{F}(\text{BDC})_3$

Ligand : Benzene-1,4-dicarboxylic acid

Structure : Cubique ; $a = 88.869(5) \text{ \AA}$; GS : F d -3 m ; topologie : mtn



Porosité description : Φ cage pentagonales/hexagonales = 27 / 34 \AA

Φ fenêtres pentagonales = 12 \AA

Φ fenêtres hexagonales = 16 \AA

Surface spécifique
apparente (m^2/g) (BET) :

3000

Stabilité à l'eau :

Haute

Commentaire propriétés:

3D, cages, mésoporosité. Sites acides de Lewis.

Référence :

[6]

Figure A.28 : Analyse par diffraction des rayons X du MIL-101(Cr).

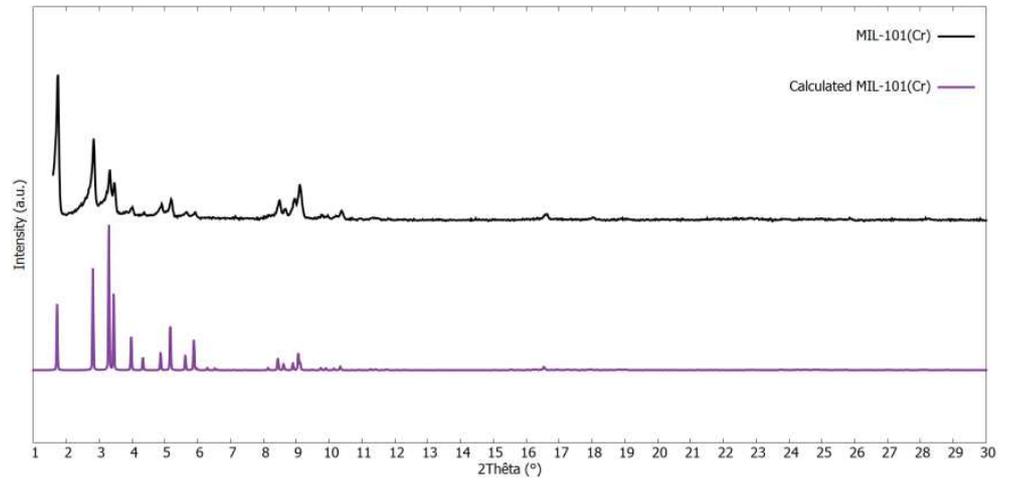


Figure A.29 : Analyse thermogravimétrique du MIL-101(Cr).

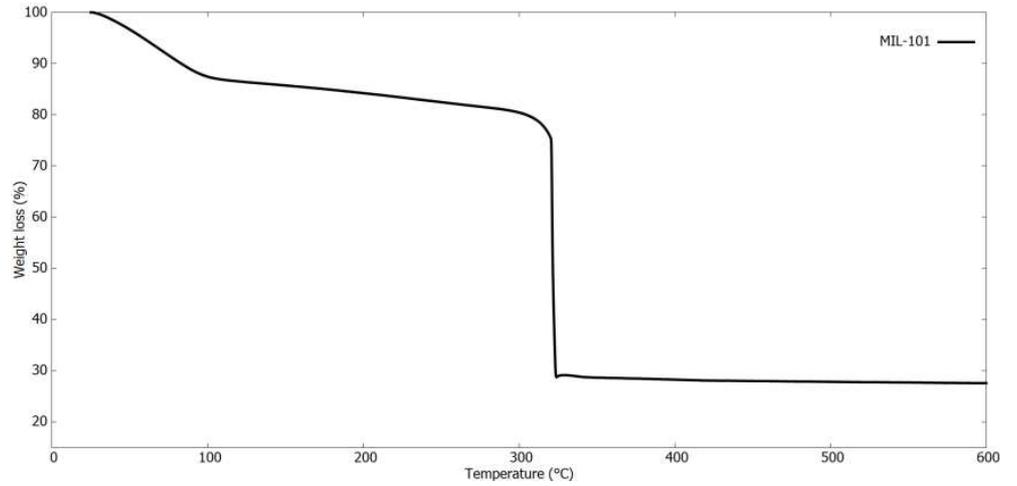
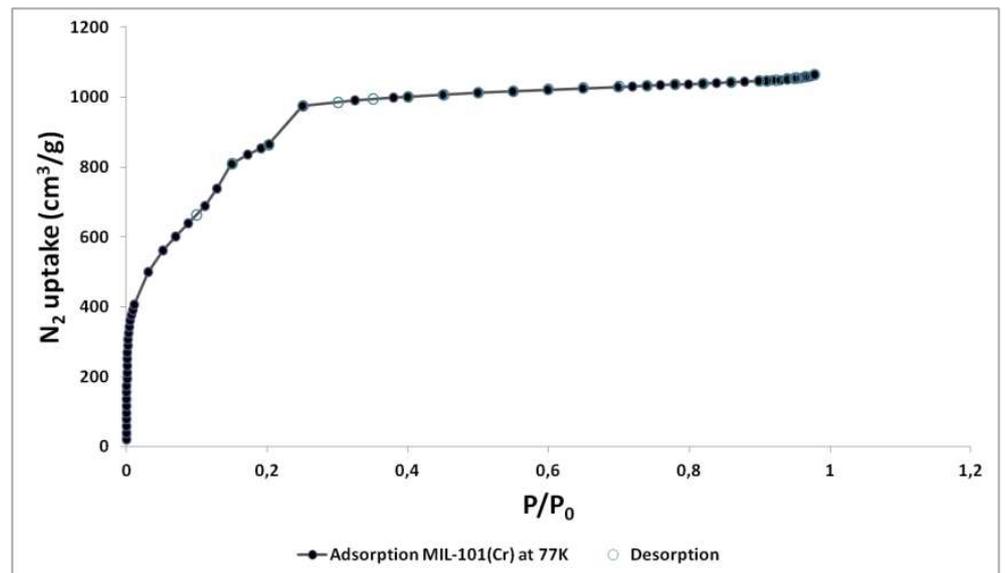


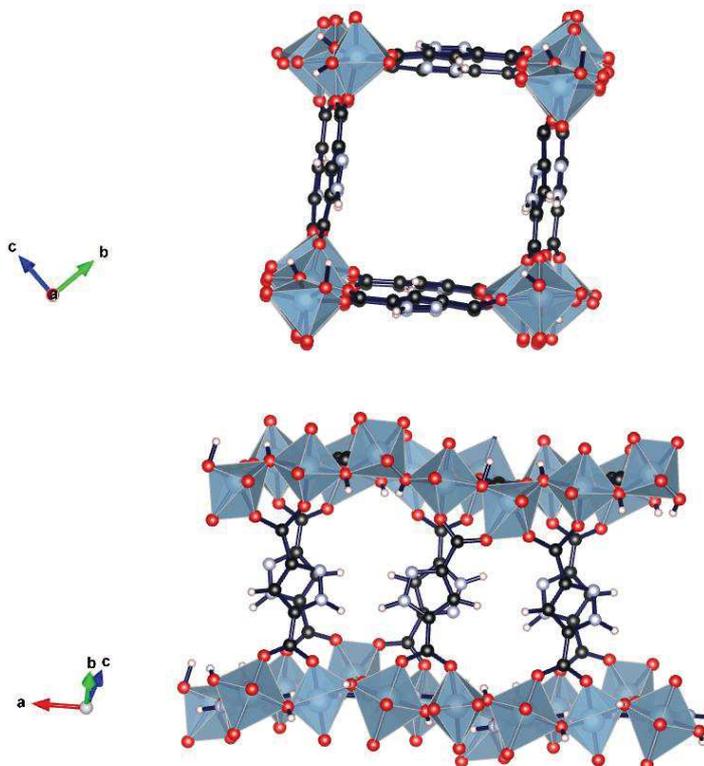
Figure A.30 : Adsorption/désorption de N₂ du MIL-101(Cr).



Annexe 11 : Al-3.5-PDA

Al-3.5-PDA

Formule :	Al(OH)PDA(H ₂ O) [PDA = Pyrazole-3,5-dicarboxylic acid]
Ligand :	Pyrazole-3,5-dicarboxylic acid
Structure :	Monoclinic ; a = 12.294(3) Å, b = 14.978(4) Å, c = 14.600(4) Å ; $\beta = 1238^\circ$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$; GS : P 2 ₁ ; topologie : xhh



Porosité description :	Φ pores = 6 Å
Surface spécifique apparente (m ² /g) (BET) :	1340
Stabilité à l'eau :	Haute
Commentaire propriétés:	1D, tunnels, microporosité. Sites acides de Lewis, sites acides de Brønsted et sites basiques.
Référence :	[17]

Figure A.31 : Analyse par diffraction des rayons X de l'Al-3.5-PDA.

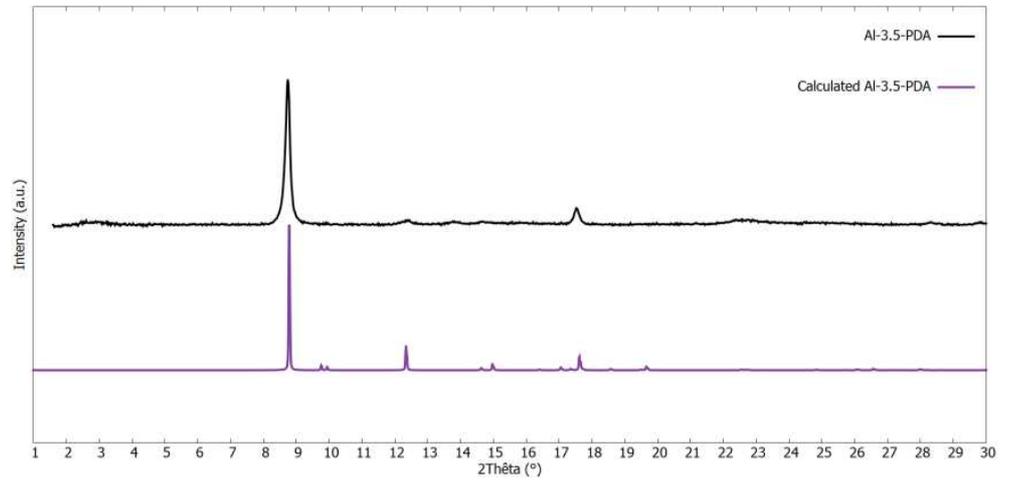


Figure A.32 : Analyse thermogravimétrique de l'Al-3.5-PDA.

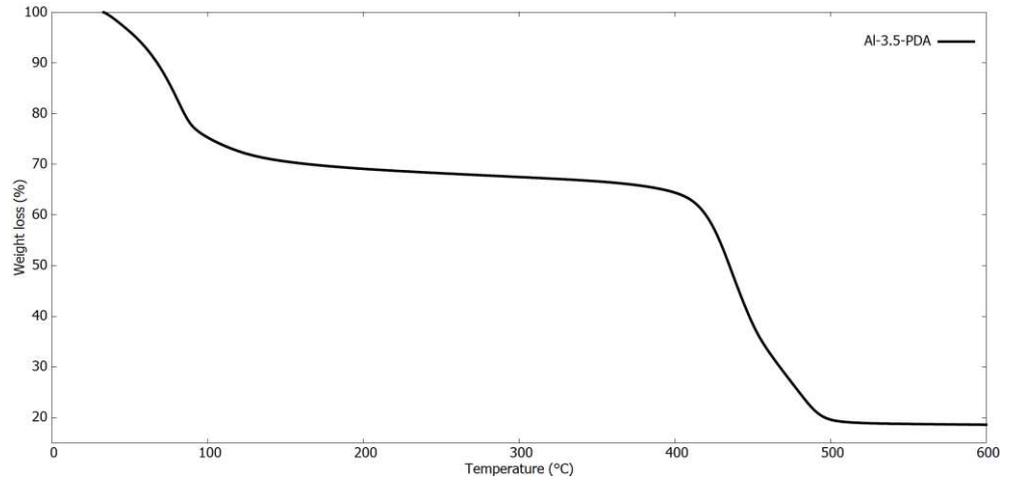
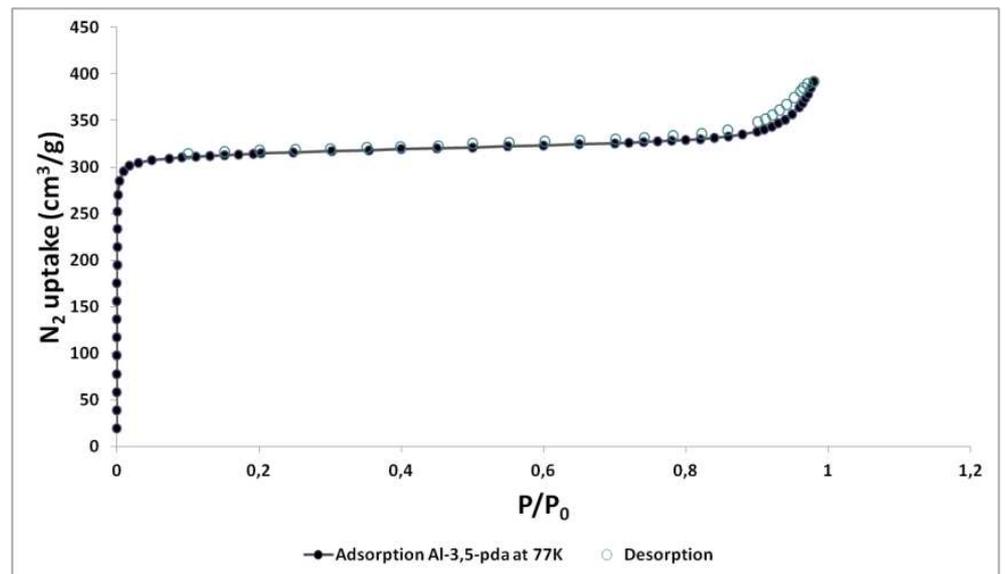


Figure A.33 : Adsorption/désorption de N₂ de l'Al-3.5-PDA.



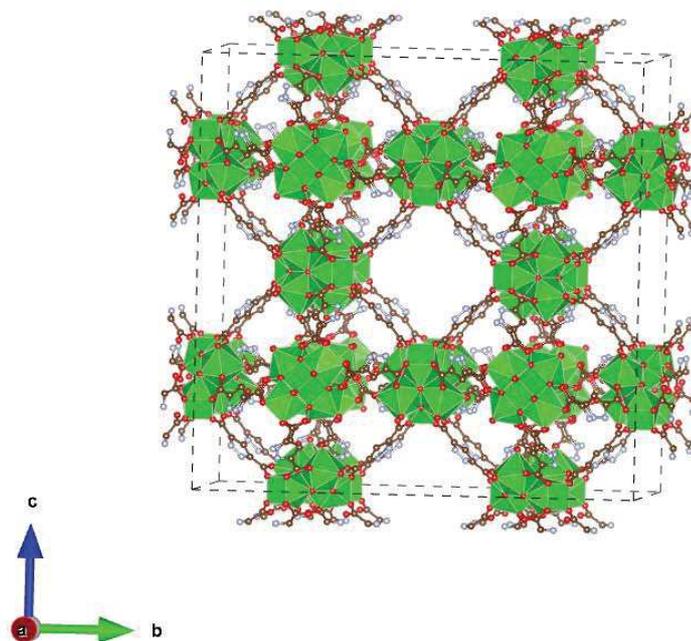
Annexe 12 : Zr-DUT-67-PZDC

(Zr-DUT-67-PZDC) [PZDC = Pyrazole-3,5-dicarboxylic acid] (Dresden University of Technology)

Formule : $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{PZDC})_6(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4$ [PZDC = Pyrazole-3,5-dicarboxylic acid]

Ligand : Pyrazole-3,5-dicarboxylic acid

Structure : Cubique ; $a = 38.280(3)$ Å, GS : $Fm\bar{3}m$; topologie : **reo**



Porosité description : Φ pores = 16.6 Å / 8.8 Å

Surface spécifique apparente (m^2/g) (BET) : 700

Stabilité à l'eau : Bonne / moyenne

Commentaire propriétés : 3D. Sites acides de Lewis, sites acides de Brønsted et sites basiques.

Référence : [18]

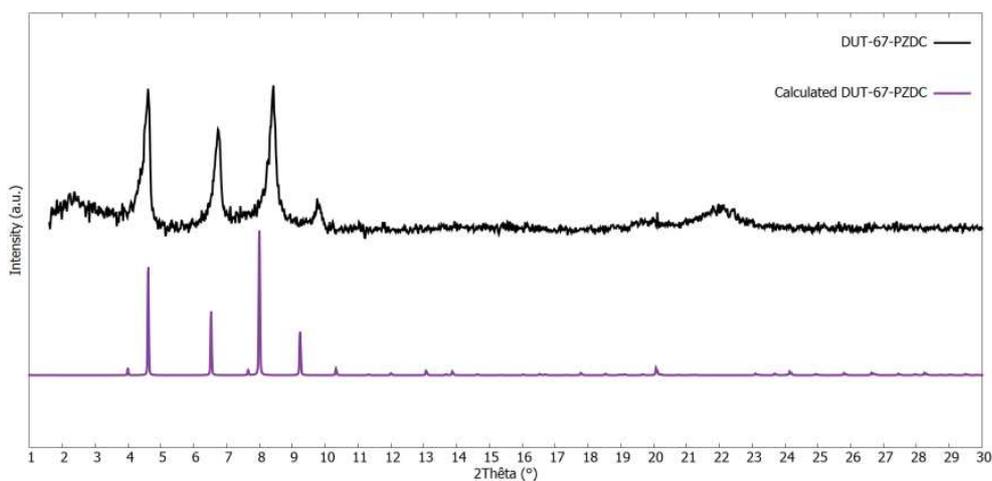


Figure A.34 : Analyse par diffraction des rayons X du Zr-DUT-67-PZDC.

Figure A.35 : Analyse thermogravimétrique du Zr-DUT-67-PZDC.

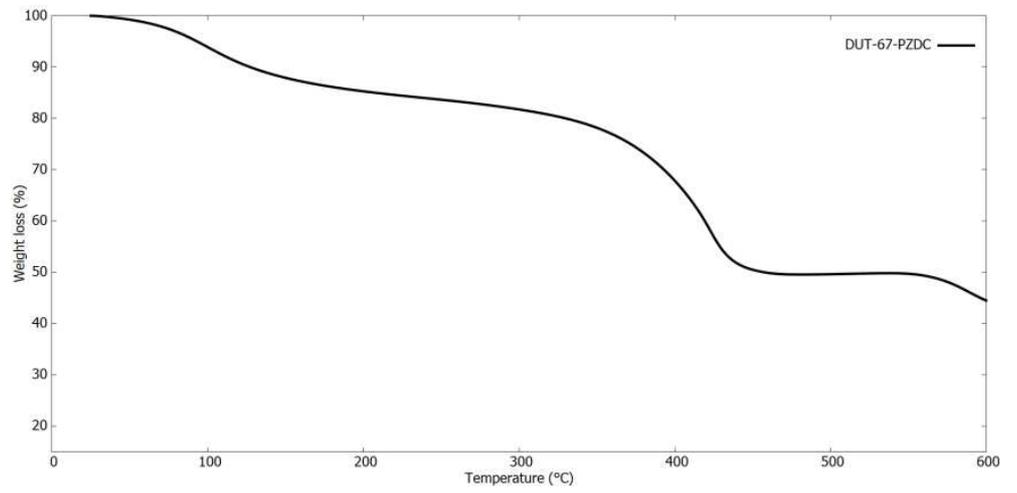
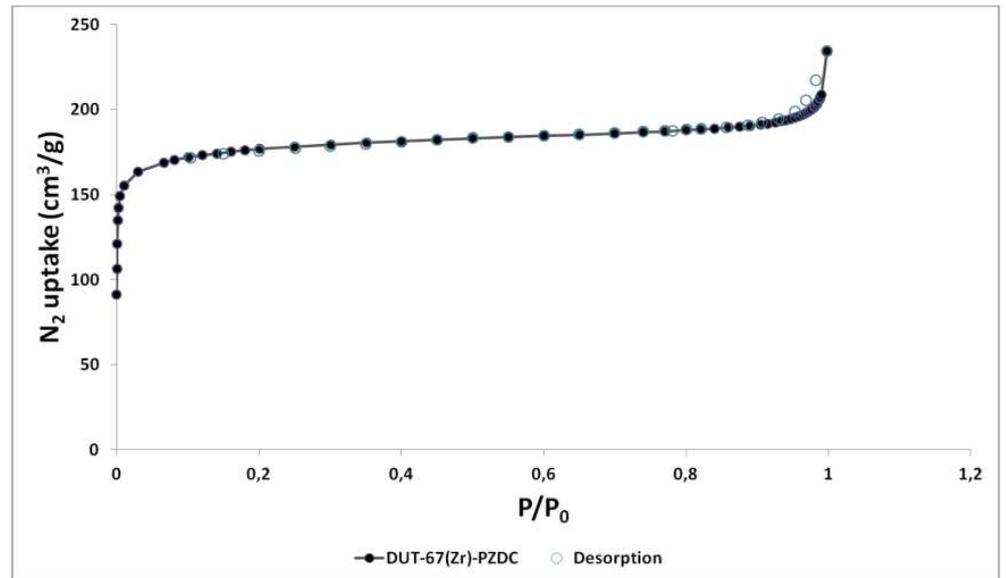


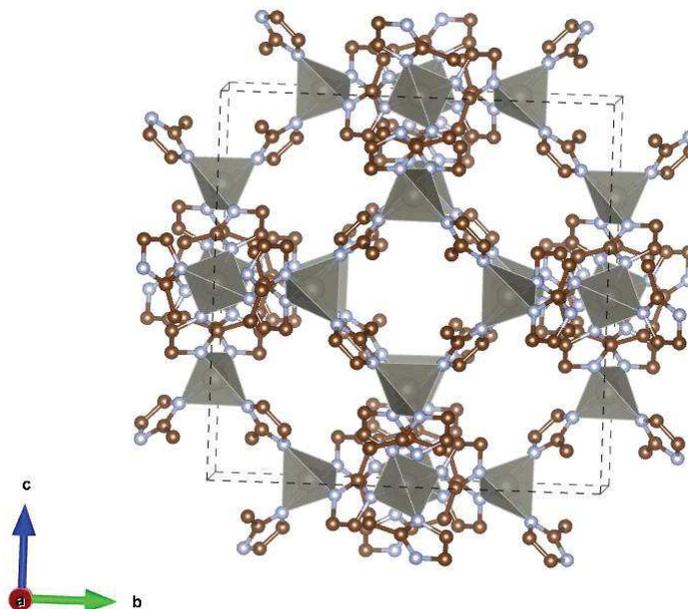
Figure A.36 : Adsorption/désorption de N₂ du Zr-DUT-67-PZDC.



Annexe 13 : ZIF-8

ZIF-8 (Basolite® Z1200) (zeolitic imidazolate framework)

Formule : $C_6H_6N_4Zn$
Ligand : 2-Methyl-1H-imidazole
Structure : Cubique ; $a = 16.991(1) \text{ \AA}$; GS : I -4 3 m ; topology : sod



Porosité description : Φ fenêtres = 5.7 Å
Surface spécifique apparente (m^2/g) (BET) : 1800
Stabilité à l'eau : Instable dans de l'eau liquide [19], stable sous une atmosphère humide
Commentaire propriétés: 3D, cages, microporosité.
Référence : [20]

Figure A.37 : Analyse par diffraction des rayons X du ZIF-8.

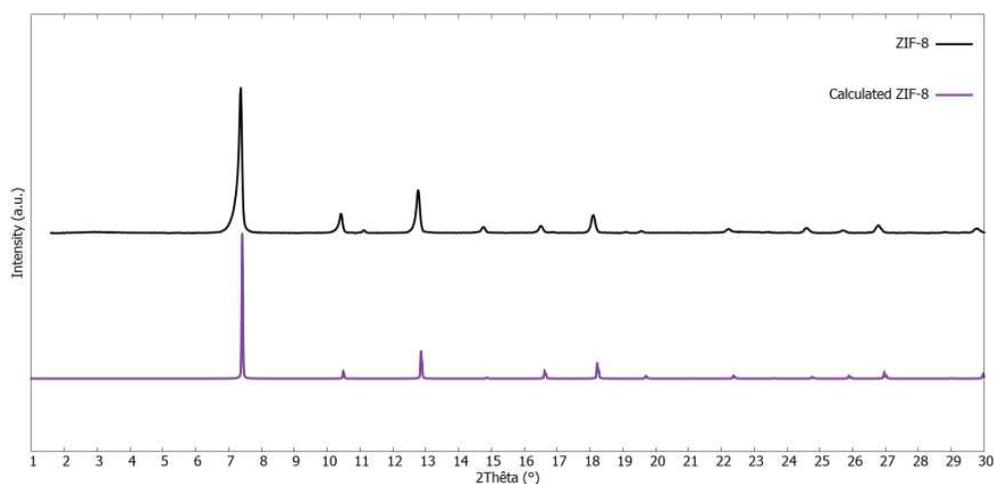


Figure A.38 : Analyse thermogravimétrique du ZIF-8.

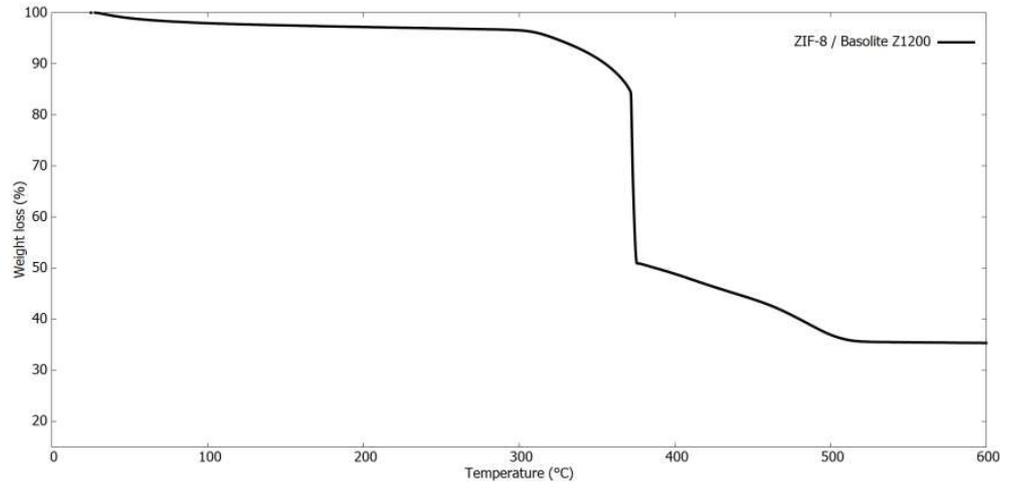
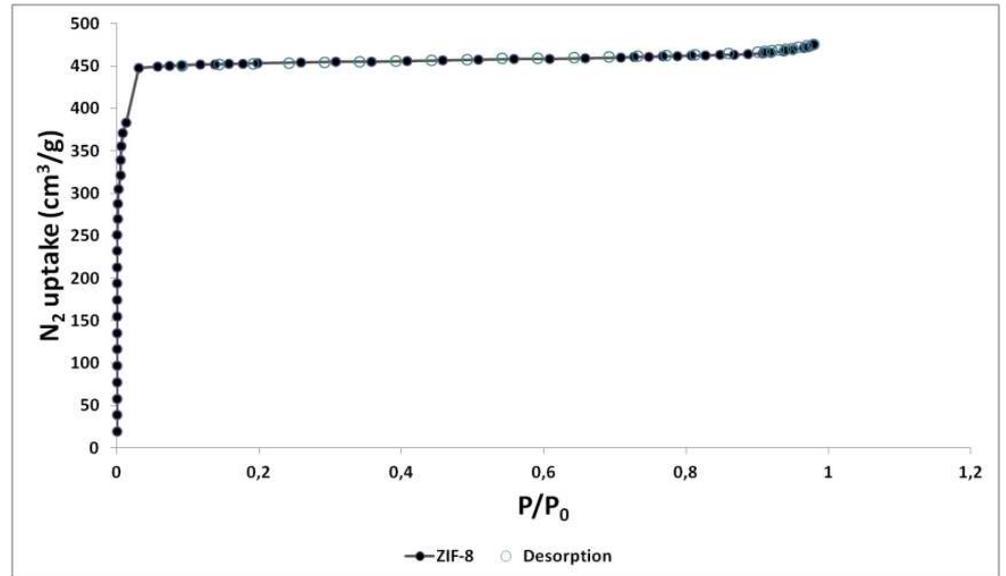


Figure A.39 : Adsorption/désorption de N₂ du ZIF-8.



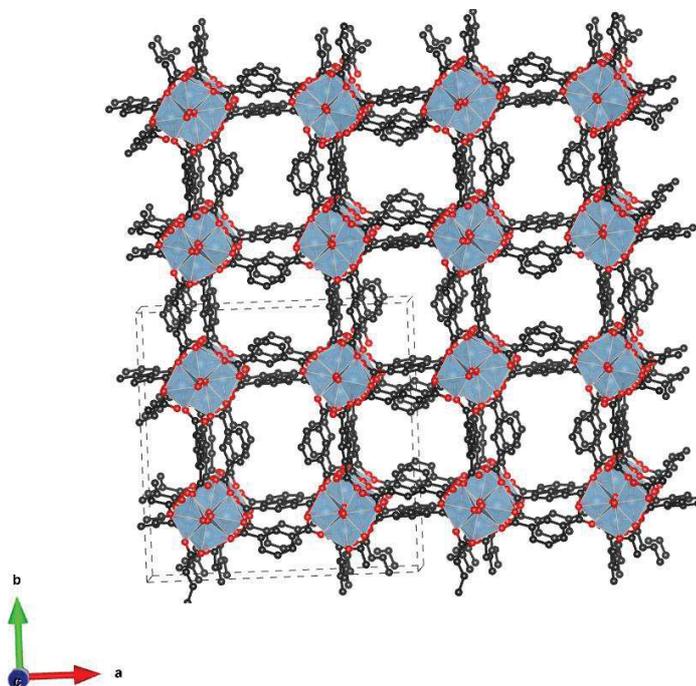
Annexe 14 : CAU-10(Al)-NH₂

CAU-10(Al)-NH₂ (Christian Albrechts Universität)

Formule : $\text{Al(OH)(O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{-CO}_2\text{)}$

Ligand : 5-Aminoisophthalic acid

Structure : Tetragonal ; $a = b = 21.292(8) \text{ \AA}$, $c = 10.730(4) \text{ \AA}$; SG : $I4_1$



Porosité description : Φ pores = 3.4 \AA

Surface spécifique apparente (m^2/g) (BET) : 120 (accessibilité N_2 faible)

Stabilité à l'eau : Haute

Commentaire propriétés: 1D, tunnels, microporosité. Sites acides et basiques de Brønsted.

Référence : [21]

Figure A.40 : Analyse par diffraction des rayons X du CAU-10-NH₂.

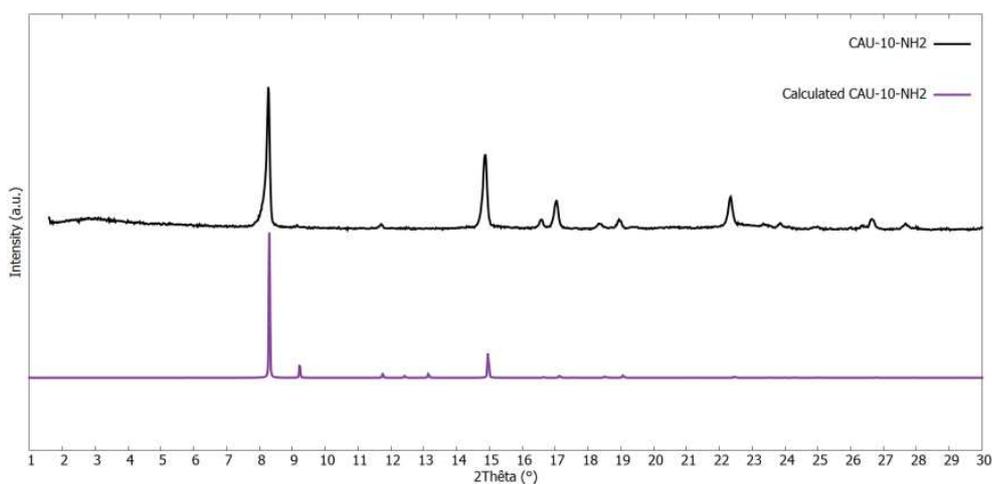


Figure A.41 : Analyse thermogravimétrique du CAU-10-NH₂.

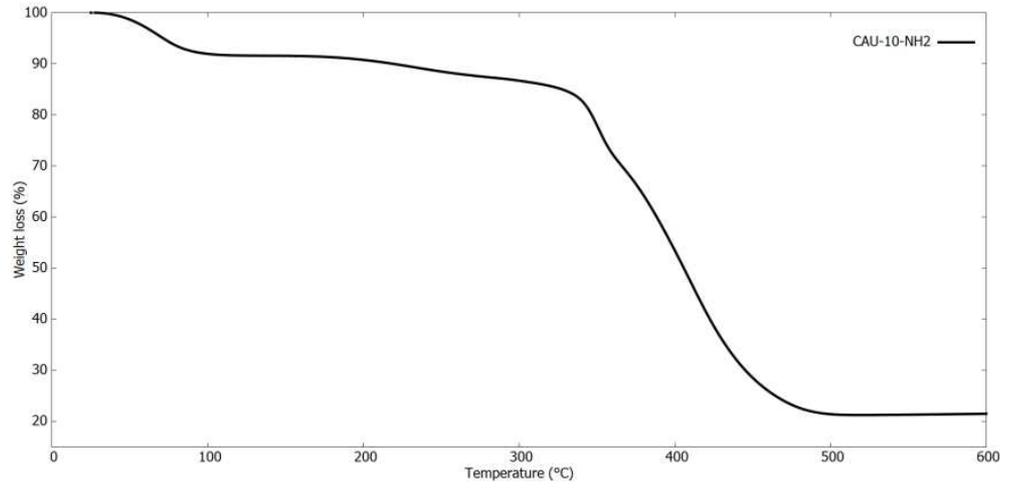
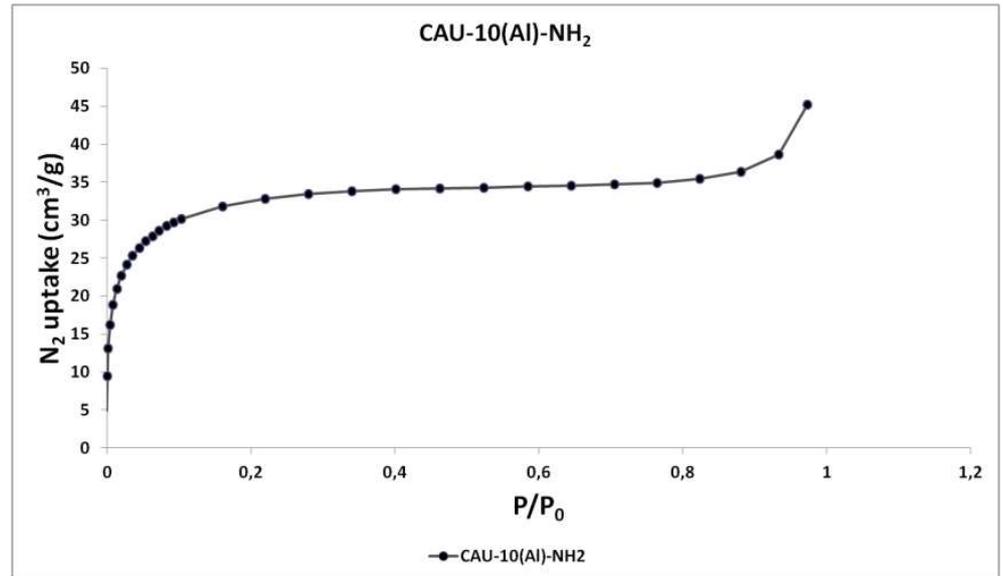


Figure A.42 : Adsorption/désorption de N₂ du CAU-10-NH₂.



Annexe 15 : Charbons actifs

Charbons actifs Blueair® ; Bloow® ; Dyson®

Commentaire propriétés: Charbon actifs Blueair® : dopé au fer/calcium.

Charbon actifs Bloow® : dopé à l'acéto-acétamide efficace pour adsorber le formaldéhyde selon la norme ISO 16000-23.

Charbon actif Dyson® : probablement dopé avec un composant chimique qui bloque la porosité lors de l'activation thermique (150 °C) lors de l'analyse de l'adsorption/désorption de N₂.

Figure A.43 : Analyse par diffraction des rayons X des CA.

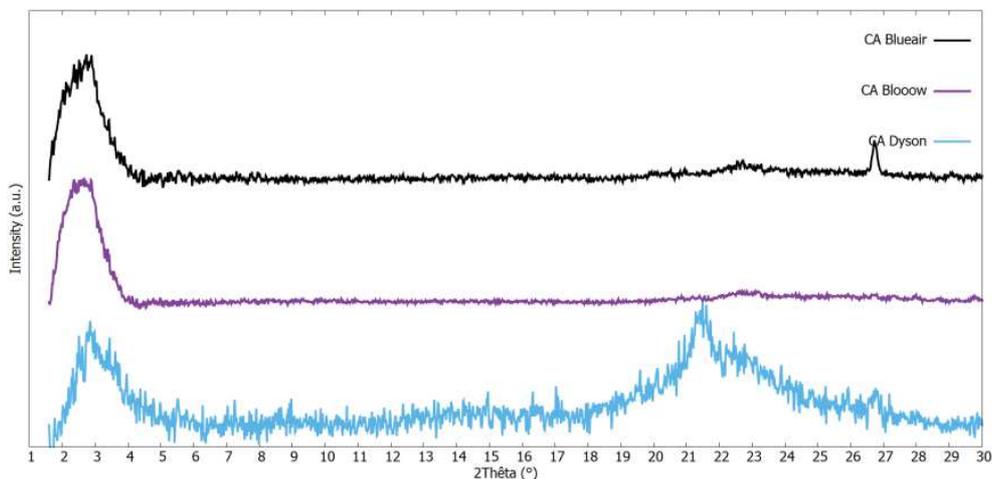
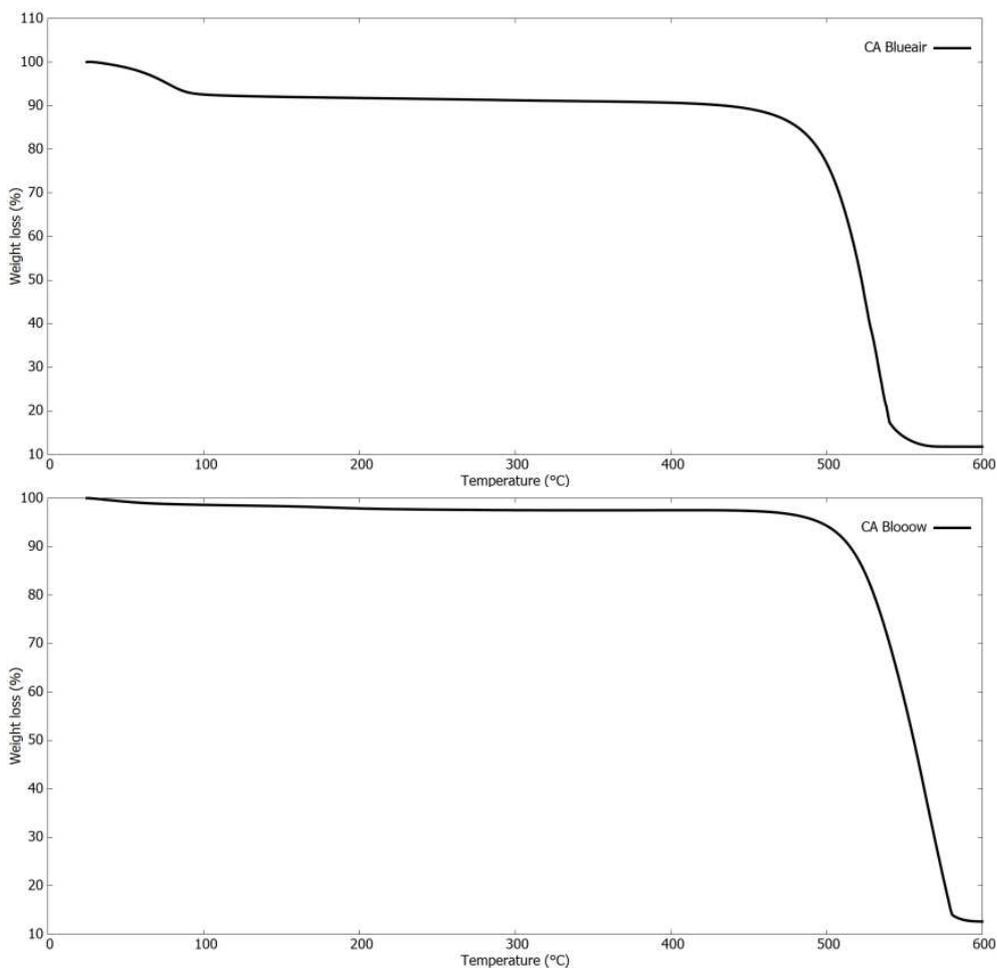


Figure A.44 : Analyse thermogravimétrique des CA.



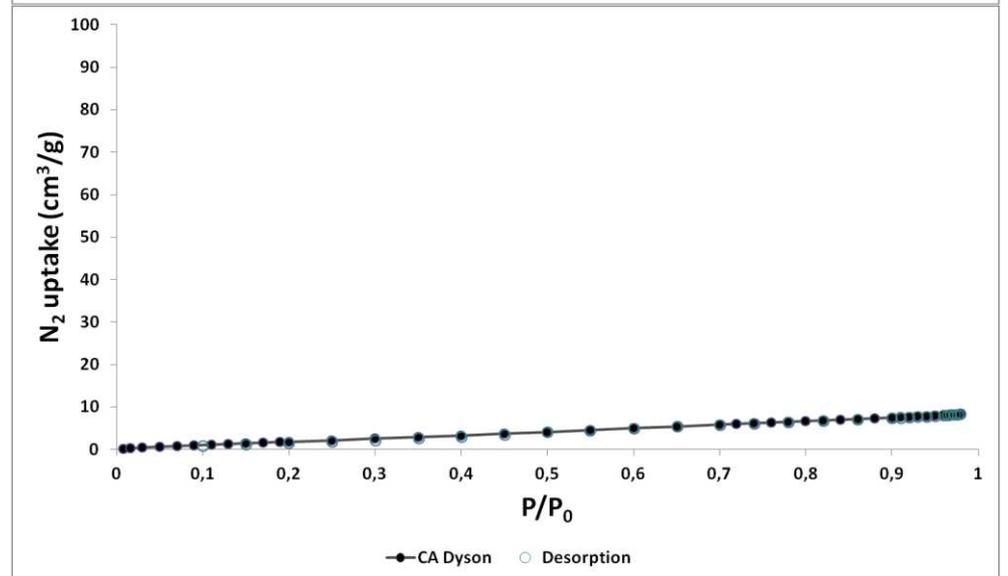
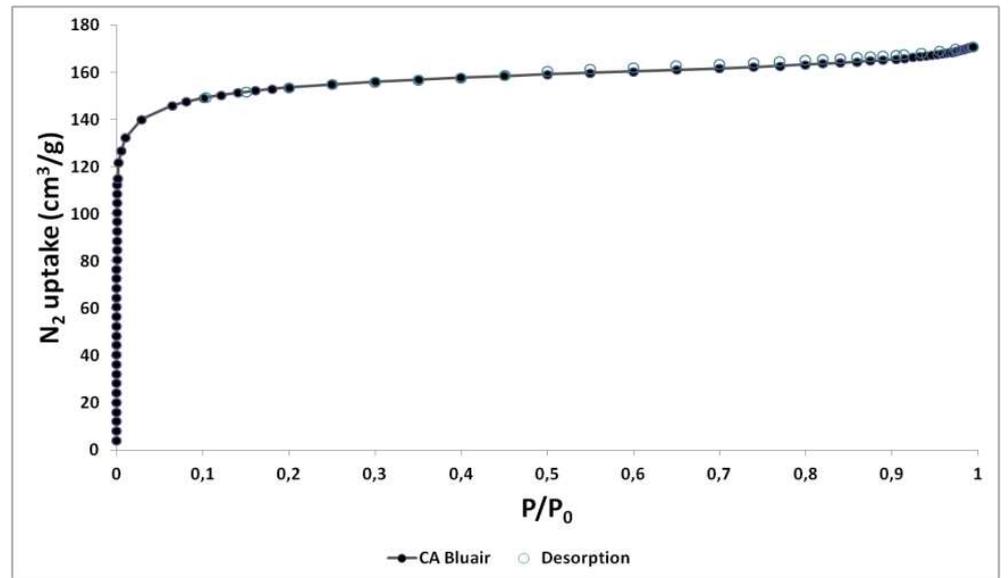
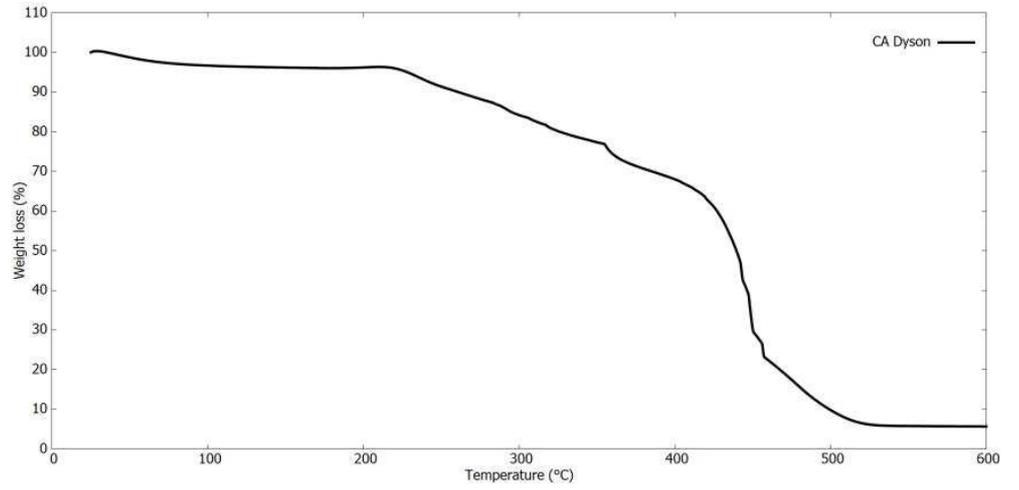


Figure A.45 :
Adsorption/désorption de
N₂ des CA.

Annexe 16 : Analyse de la taille des particules AI-3.5-PDA

(Détermination de la taille des particules, utilisée dans le modèle de Boyd-Reichenberg pour la détermination des coefficients diffusionnels)

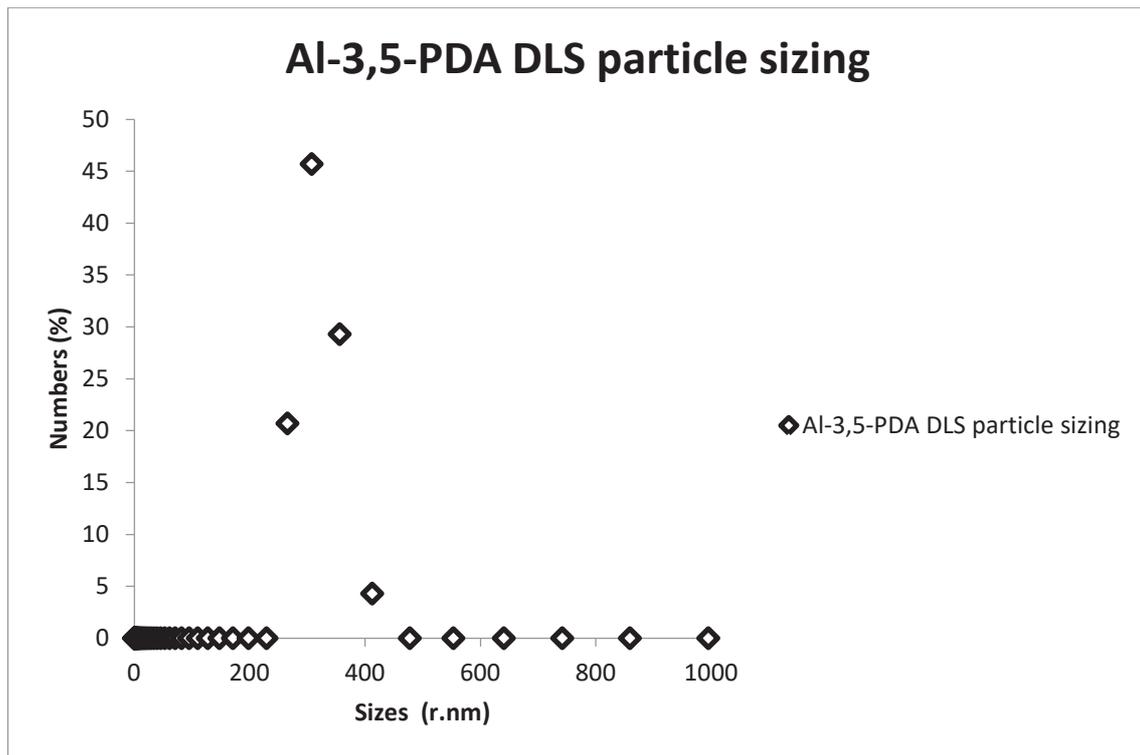


Figure A.46 : Analyse de la taille des particules AI-3.5-PDA par DLS.

Annexe 17 Caractérisation des échantillons Al-3.5-PDA mis en forme.

Liant utilisé	% (masse) de liant	Stabilité de la mise en forme dans l'eau	surface BET (m ² /g)
Al-3,5-PDA	-	-	1160
Silica (SiO ₂)	10	instable	-
Bentonite ((Na,Ca) _{0,33} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (H ₂ O) _n)	5	instable	-
Bentonite ((Na,Ca) _{0,33} (Al,Mg) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (H ₂ O) _n)	10	instable	-
Boehmite γ-AlO(OH)	5	instable	-
Boehmite γ-AlO(OH)	10	instable	-
Polyvinyl butyral (PVB)	10	stable	-
Polyvinyl butyral (PVB)	5	stable	204
Polyvinyl butyral (PVB)	3	stable	980
Polyvinyl butyral (PVB)	2	stable	1070
Polyvinyl butyral (PVB)	1.5	stable	1080
Polyvinyl butyral (PVB)	1	instable	-
Poly(vinyl acetate) (PVAc)	10	stable	-
Poly(vinyl acetate) (PVAc)	5	stable	470
Poly(vinyl acetate) (PVAc)	3	stable	708
Poly(vinyl acetate) (PVAc)	1.5	instable	-

Figure A.46 : Caractérisation des échantillons Al-3.5-PDA mis en forme. (La stabilité de la mise en forme est vérifiée par le placement de l'échantillon dans de l'eau liquide).

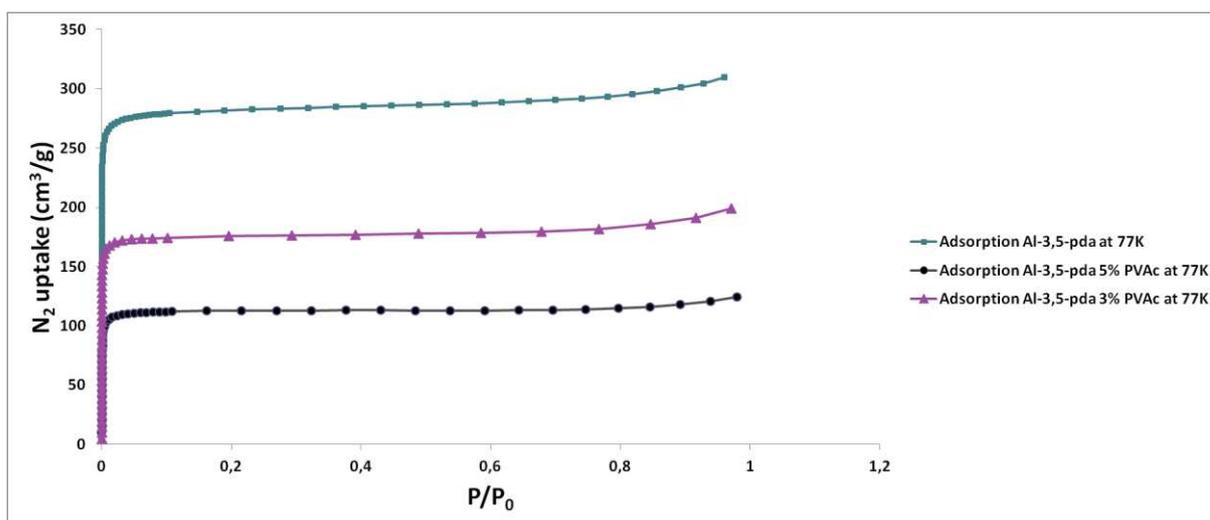


Figure A.47 : Adsorption de N₂ par des échantillons Al-3.5-PDA mis en forme avec différents liants.



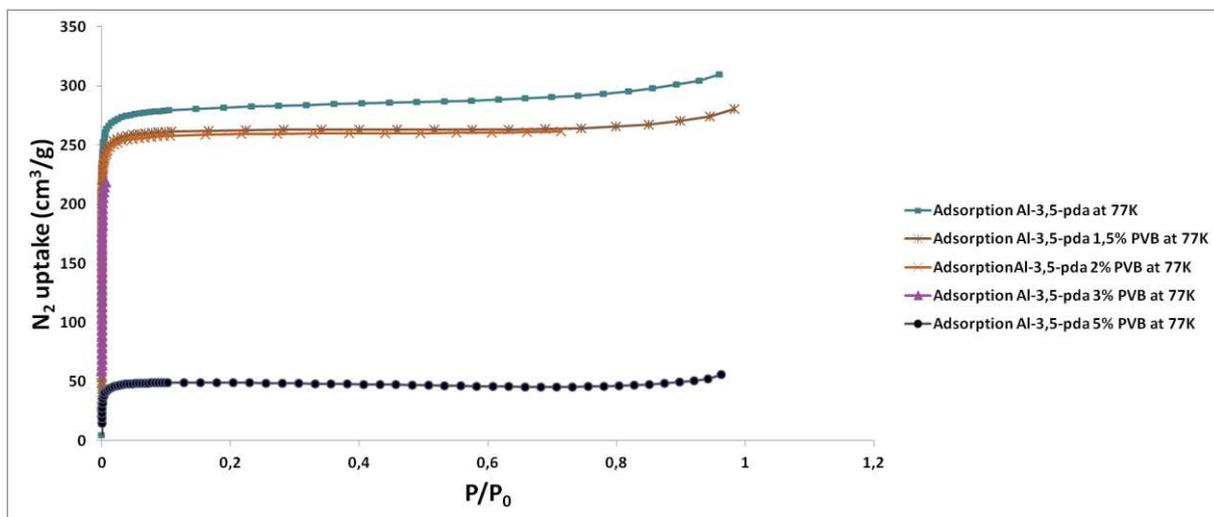


Figure A.48 : Adsorption de N_2 par des échantillons Al-3.5-PDA mis en forme avec différents liants.

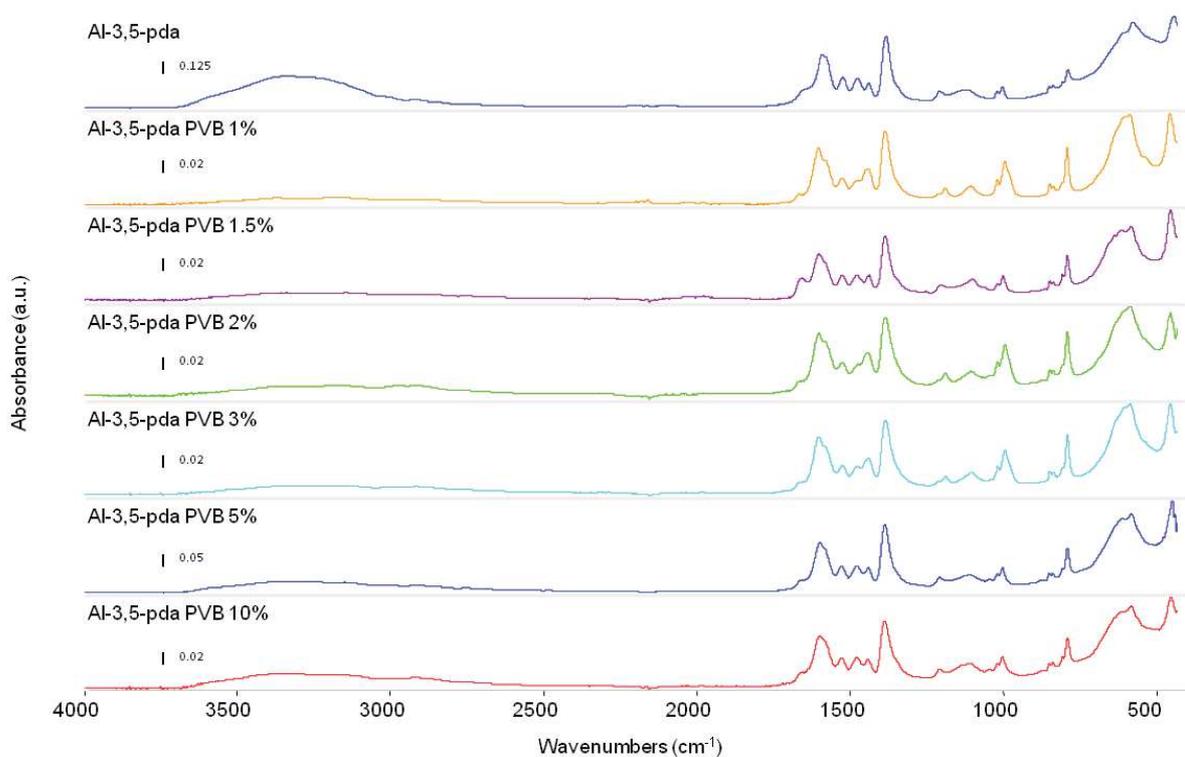


Figure A.49 : Spectres FTIR des échantillons Al-3.5-PDA mis en forme avec différents liants.

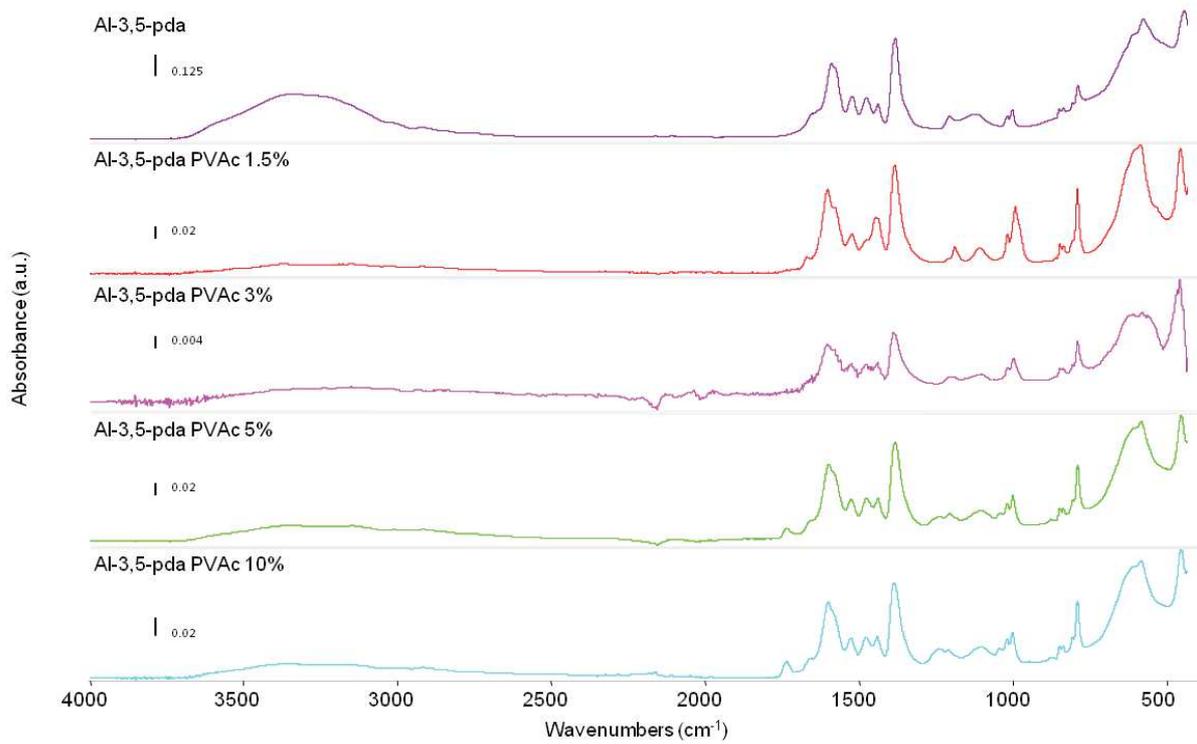


Figure A.50 : Spectres FTIR des échantillons Al-3.5-PDA mis en forme avec différents liants.

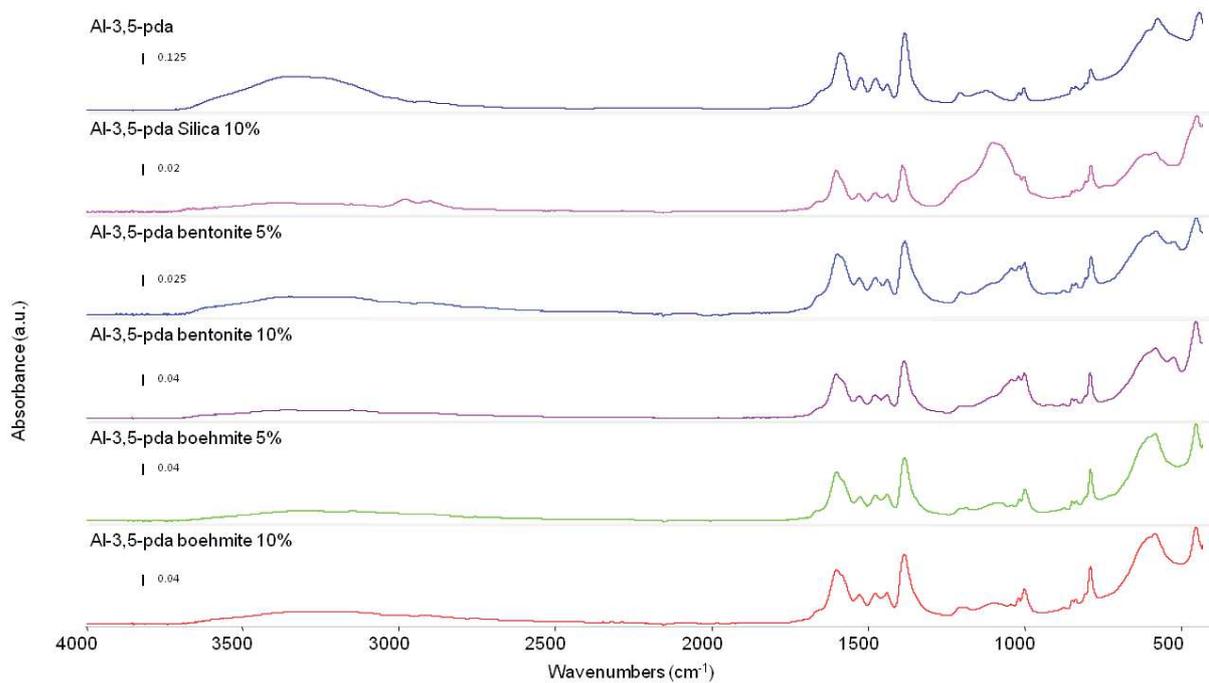


Figure A.51 : Spectres FTIR des échantillons Al-3.5-PDA mis en forme avec différents liants.

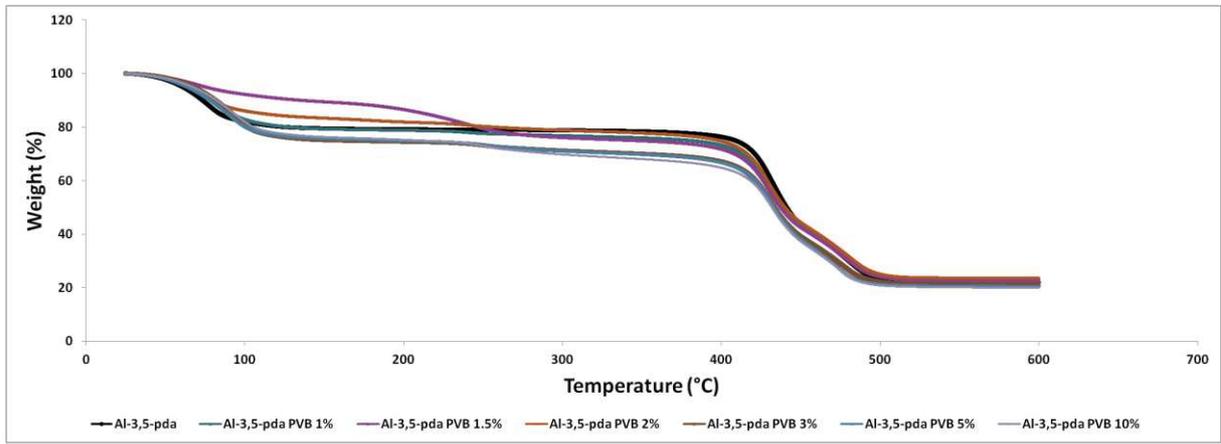


Figure A.52 : Courbes ATG des échantillons Al-3.5-PDA mis en forme avec différents liants.

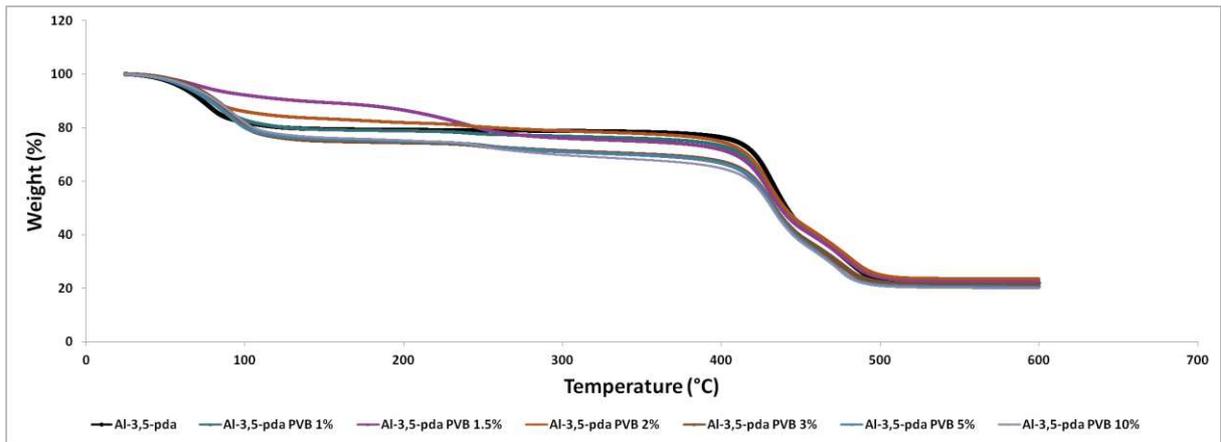


Figure A.53 : Courbes ATG des échantillons Al-3.5-PDA mis en forme avec différents liants.

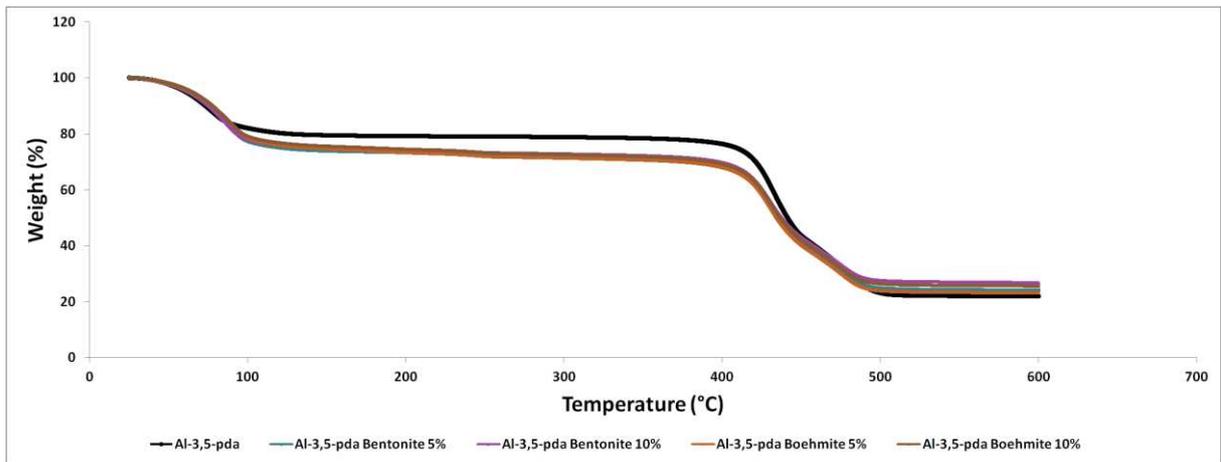


Figure A.54 : Courbes ATG des échantillons Al-3.5-PDA mis en forme avec différents liants.

Annexe 18 : Paramètres des modèles cinétiques de Thomas, Yoon Nelson et d'Adams-Bohart

	$K_{TH} \cdot mL \cdot (mg \cdot min)^{-1}$	q_0 (mmol/g)	R^2	SStot	SSres
AI-3,5-PDA	154	4.37	0.762	6.264	1.487
DUT-67(Zr)-PZDC	132	2.70	0.976	28.01	0.65
CAU-10(Al)-NH ₂	181	1.02	0.974	132	3.469
MIL-125(Ti)-NH ₂	165	3.20	0.781	36.99	8.105
MIL-125(Ti)	169	1.93	0.945	26.10	1.422
MIL-100(Fe)	94.8	2.3	0.809	36.77	7.006
MIL-101(Cr)	73.2	2.27	0.874	26.33	3.331
MIL-127(Fe)	154	1.50	0.70	54.41	16.36
MIL-140B(Zr)	435	0.19	0.944	4.932	0.2778
MIL-160(Al)	328	0.61	0.885	29.95	3.433
MIL-53(Al)-NH ₂	278	0.34	0.996	50.35	0.203
MOF-808(Zr)	252	0.99	0.878	18.97	2.307
UiO-66(Zr)	162	0.81	0.872	17.088	2.185
UiO-66(Zr)-NH ₂	155	1.97	0.982	20.99	0.383
UiO-66(Zr)-COOH	89	0.83	0.933	7.960	0.530
UiO-66(Zr)-(CF ₃) ₂	159	0.14	0.901	1.233	0.121
Basolite F300 Fe-BTC	83	0.93	0.945	19.30	1.054
Basolite A100 MIL-53(Al)	58.5	1.26	0.976	22.15	0.540
Basolite A520 MIL-53(Al)-FA	453	0.66	0.68	6.63	2.06
Basolite Z1200 ZIF-8	479	0.098	0.958	1.576	0.066
CA BlueAir	22.4	1.37	0.991	14.62	0.126
CA Bloow	33.7	0.41	0.997	4.973	0.011
CA Dyson	524	-	0.747	0.614	0.156

Figure A.55 : Paramètres du modèle de Thomas, appliqué à partir de l'expression linéaire du modèle dans le domaine de concentration C/C_0 0.1-0.5.

	$K_{YN} (\text{min}^{-1})$	$t_0 (\text{min})$	R^2	SStot	SSres
AI-3,5-PDA	$5.98 \cdot 10^{-2}$	188.1	0.764	6.264	1.477
DUT-67(Zr)-PZDC	$5.11 \cdot 10^{-2}$	126.5	0.977	28.01	0.629
CAU-10(Al)-NH ₂	$7.04 \cdot 10^{-2}$	51.2	0.973	130.6	3.467
MIL-125(Ti)-NH ₂	$6.39 \cdot 10^{-2}$	177.3	0.781	36.99	8.106
MIL-125(Ti)	$6.56 \cdot 10^{-2}$	111.4	0.945	26.10	1.434
MIL-100(Fe)	$3.68 \cdot 10^{-2}$	101.8	0.890	36.77	6.987
MIL-101(Cr)	$2.84 \cdot 10^{-2}$	105.6	0.873	26.33	3.33
MIL-127(Fe)	$5.98 \cdot 10^{-2}$	82.9	0.518	33.51	16.15
MIL-140B(Zr)	$1.69 \cdot 10^{-2}$	12.3	0.944	4.933	0.278
MIL-160(Al)	$1.27 \cdot 10^{-2}$	33.6	0.885	22.95	3.433
MIL-53(Al)-NH ₂	$1.08 \cdot 10^{-1}$	21.6	0.996	50.36	0.203
MOF-808(Zr)	$9.76 \cdot 10^{-2}$	38.8	0.878	18.98	2.311
UiO-66(Zr)	$6.28 \cdot 10^{-2}$	44.3	0.872	17.08	2.186
UiO-66(Zr)-NH ₂	$6.00 \cdot 10^{-2}$	99.6	0.982	20.99	0.386
UiO-66(Zr)-COOH	$3.47 \cdot 10^{-2}$	51.2	0.933	7.960	0.530
UiO-66(Zr)-(CF ₃) ₂	$6.18 \cdot 10^{-2}$	5.6	0.901	1.233	0.121
Basolite F300 Fe-BTC	$3.23 \cdot 10^{-2}$	67.4	0.944	19.31	1.075
Basolite A100 MIL-53(Al)	$2.27 \cdot 10^{-2}$	84.9	0.976	22.15	0.541
Basolite A520 MIL-53(Al)-FA	$1.76 \cdot 10^{-1}$	36.2	0.68	6.63	2.06
Basolite Z1200 ZIF-8	$1.86 \cdot 10^{-1}$	6.0	0.958	1.576	0.0667
CA BlueAir	$8.70 \cdot 10^{-3}$	121.9	0.988	14.62	0.176
CA Bloow	$1.31 \cdot 10^{-2}$	39.0	0.997	4.973	0.0119
CA Dyson	-	-	-	-	-

Figure A.56 : Paramètres du modèle Yoon-Nelson appliqué à partir de l'expression linéaire du modèle dans le domaine de concentration C/C_0 0.1-0.5.

	K_{AB} (mL/(mg·min))	N_0 (mg/mL)	R^2	SStot	SSres
AI-3,5-PDA	135.6	7.769	0.999	3.28	0.00418
DUT-67(Zr)-PZDC	87.1	5.800	0.991	15.8	0.148
CAU-10(Al)-NH ₂	148.7	2.360	0.999	80.9	0.0686
MIL-125(Ti)-NH ₂	156.4	7.179	0.997	22.5	0.0709
MIL-125(Ti)	134.0	4.818	0.993	16.0	0.119
MIL-100(Fe)	66.0	5.031	0.995	23.9	0.110
MIL-101(Cr)	62.1	4.887	0.984	16.0	0.251
MIL-127(Fe)	135.3	3.568	0.996	19.0	0.0816
MIL-140B(Zr)	264.9	0.782	0.998	3.58	0.00626
MIL-160(Al)	311.3	1.465	0.981	4.46	0.0833
MIL-53(Al)-NH ₂	315.5	0.887	0.999	47.4	0.0661
MOF-808(Zr)	187.6	1.867	0.997	13.2	0.0364
UiO-66(Zr)	123.7	2.237	0.995	11.1	0.0589
UiO-66(Zr)-NH ₂	103.9	4.610	0.991	10.0	0.0939
UiO-66(Zr)-COOH	34.3	4.072	0.974	5.67	0.148
UiO-66(Zr)-(CF ₃) ₂	38.7	1.791	0.781	0.887	0.194
Basolite F300 Fe-BTC	50.0	4.077	0.965	12.3	0.427
Basolite A100 MIL-53(Al)	27.6	6.201	0.965	18.0	0.624
Basolite A520 MIL-53(Al)-FA	387.4	1.553	0.999	17.1	0.0250
Basolite Z1200 ZIF-8	156.7	0.706	0.945	1.17	0.0642
CA BlueAir	11.3	11.177	0.977	14.4	0.324
CA Bloow	13.1	7.005	0.997	11.0	0.0297
CA Dyson	130.2	0.491	0.926	0.494	0.0366

Figure A.57 : Paramètres du modèle Adams-Bohart appliqué à partir de l'expression linéaire du modèle dans le domaine de concentration C/C_0 0.1-0.5.

Annexe 19 : Compléments de spectroscopie

Généralités

Les techniques de caractérisation sont généralement basées sur le même principe : l'excitation d'un échantillon (par variation de température, application d'un champ magnétique, etc.) et l'analyse de la réponse obtenue.

La spectroscopie moléculaire étudie les niveaux vibrationnels et les niveaux rotationnels. La spectroscopie vibrationnelle explore les relations entre atomes liés, vibrant l'un vis-à-vis de l'autre et par rapport à ses voisins. Cette technique permet donc d'identifier un composé ou encore de déterminer la composition chimique de l'échantillon et ses propriétés physico-chimiques. Plus précisément le spectre infrarouge d'une molécule résulte de transitions entre les différents états d'énergie vibrationnelle suite à l'interaction entre l'irradiation électromagnétique du faisceau infrarouge et de l'échantillon. En réalité, en spectroscopie vibrationnelle l'interaction du dipôle électrique avec le champ électrique prédomine et il est possible de négliger le champ magnétique, situation inverse à la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Pour l'étude de ces vibrations, la théorie a recours en première approximation au modèle physique de l'oscillateur harmonique (figure A.58). Il est possible d'assimiler deux atomes à un système de deux corps A et B ayant des masses ponctuelles respectives m_A et m_B reliées par un ressort de raideur k . À partir de ce modèle, il est facile d'établir les relations associant la fréquence des vibrations (ou nombre d'oscillations par unité de temps) du système aux deux grandeurs le caractérisant, c'est-à-dire la masse réduite du système et la raideur du ressort, ou liaison chimique.

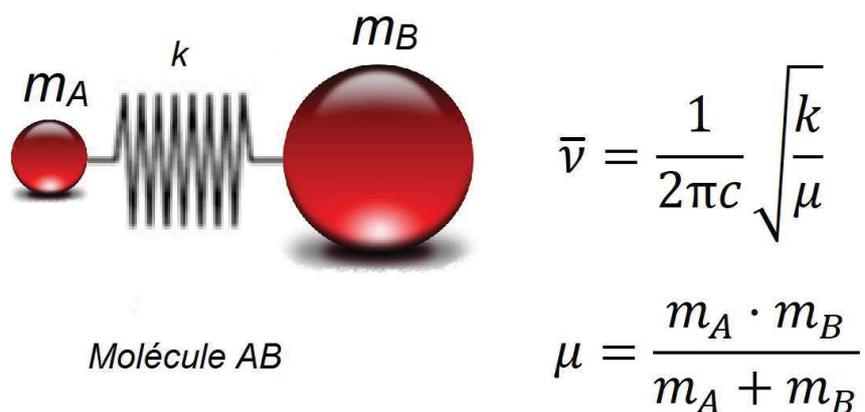


Figure A.58 : Représentation d'un modèle de l'oscillateur harmonique pour deux atomes.

Le modèle est complexifié par la suite par l'utilisation de la théorie de l'oscillateur harmonique quantique, ainsi que par l'application du modèle anharmonique de Morse, que nous pouvons facilement retrouver dans un manuel de spectroscopie [22], [23], [24], [25]...

La spectroscopie infrarouge *in situ*, permet d'étudier quantitativement et qualitativement les propriétés superficielles d'un matériau dans un environnement contrôlé ($1 - 10^{-6}$ mbar) par adsorption de molécules sondes spécifiques, en l'occurrence le formaldéhyde. Pour étudier l'interaction entre le formaldéhyde et le matériau dans l'optique de notre sujet, il n'y a pas de molécule sonde plus spécifique que le formaldéhyde lui-même. La spectroscopie FTIR *in situ*, est une technique spécifique pouvant apporter un certain nombre de réponses d'ordre mécanistique (décrivant surtout un état final de l'interaction).

Loi de Beer-Lambert

La corrélation entre l'intensité d'une bande et la quantité de formaldéhyde adsorbée (ou autre molécule sonde) par un matériau peut être exprimée par la loi de Beer-Lambert de la façon suivante :

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{A-4}$$

Avec ε , le coefficient d'absorption molaire ($\text{cm} \cdot \text{mmol}^{-1}$), A , l'aire de la bande caractéristique de l'espèce adsorbée (u.a. cm^{-1}), l la longueur du chemin optique dans le milieu considéré (cm) et C la concentration de l'espèce adsorbée (mmol/cm^3). En considérant une pastille homogène d'une épaisseur égale au chemin optique et d'une surface S (cm^2), une simplification de la loi de Beer-Lambert peut être faite pour aboutir à l'équation suivante :

$$A = \frac{\varepsilon}{S} \cdot n \quad \text{A-5}$$

Avec n le nombre de moles de l'espèce adsorbée (mmol).

Description du système *in situ* classique

Le système *in situ* utilisé pour ces études peut être divisé en trois parties :

(i) Un bâti, composé d'une ligne en verre connectée à un système de pompes (une pompe à palettes et une pompe turbo-moléculaire) utilisées pour obtenir un vide dynamique de 10^{-6} mbar. Des jauges de pression sont connectées au bâti pour mesurer avec précision le vide du système sur différents secteurs du dispositif et les pressions des gaz introduits (figure A.59).

(ii) Un spectromètre FTIR connecté à un ordinateur pour l'enregistrement et le traitement de données.

(iii) Une cellule IR (figure A.60) composée : d'un porte échantillon en quartz, qui peut être déplacé, à l'aide d'un aimant, entre les positions supérieure (la position du four) et inférieure (la position d'enregistrement des spectres). Un four lié à un programmateur de température. Une partie en verre munie de trois vannes : une de grand calibre (utilisée pour l'évacuation de la cellule) et deux autres, plus petites, utilisées pour introduire des petites quantités connues de gaz. L'étanchéité le long du chemin optique est assurée par des fenêtres en bromure de potassium (KBr).

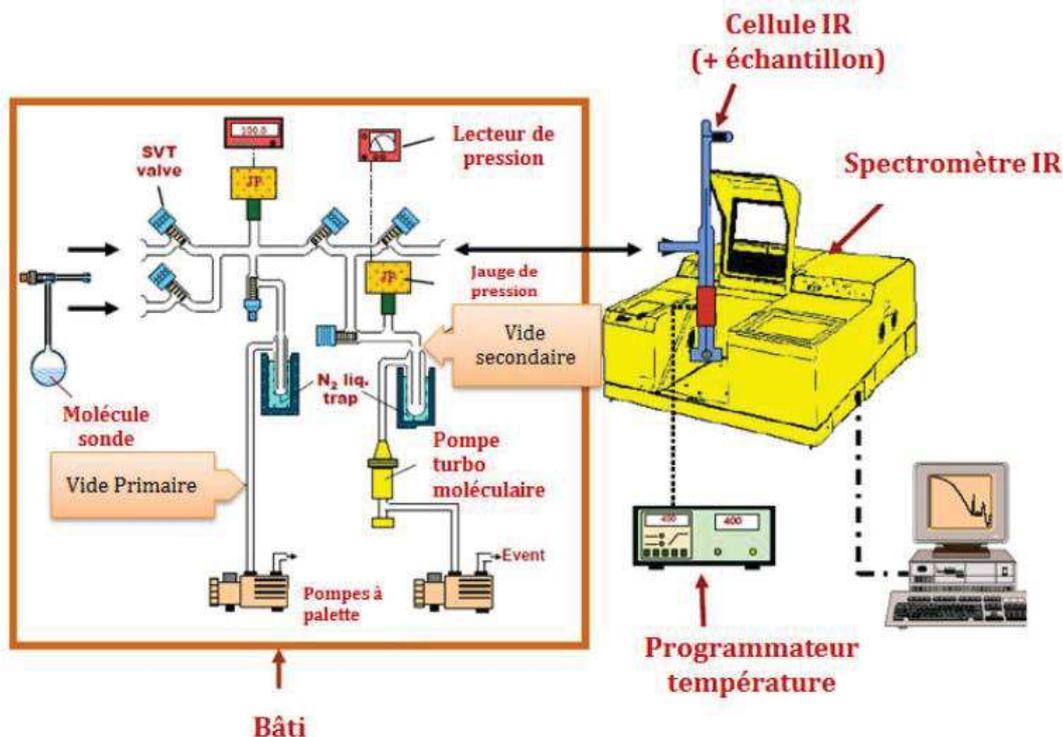


Figure A.59 : Bâti de spectroscopie FTIR in situ.

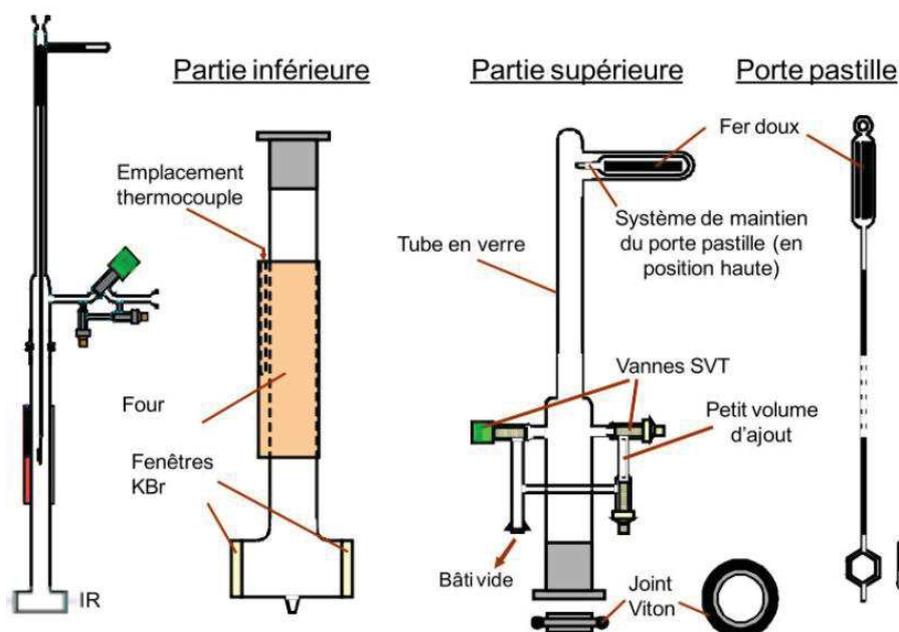


Figure A.60 : Cellule FTIR pour l'adsorption à température ambiante.

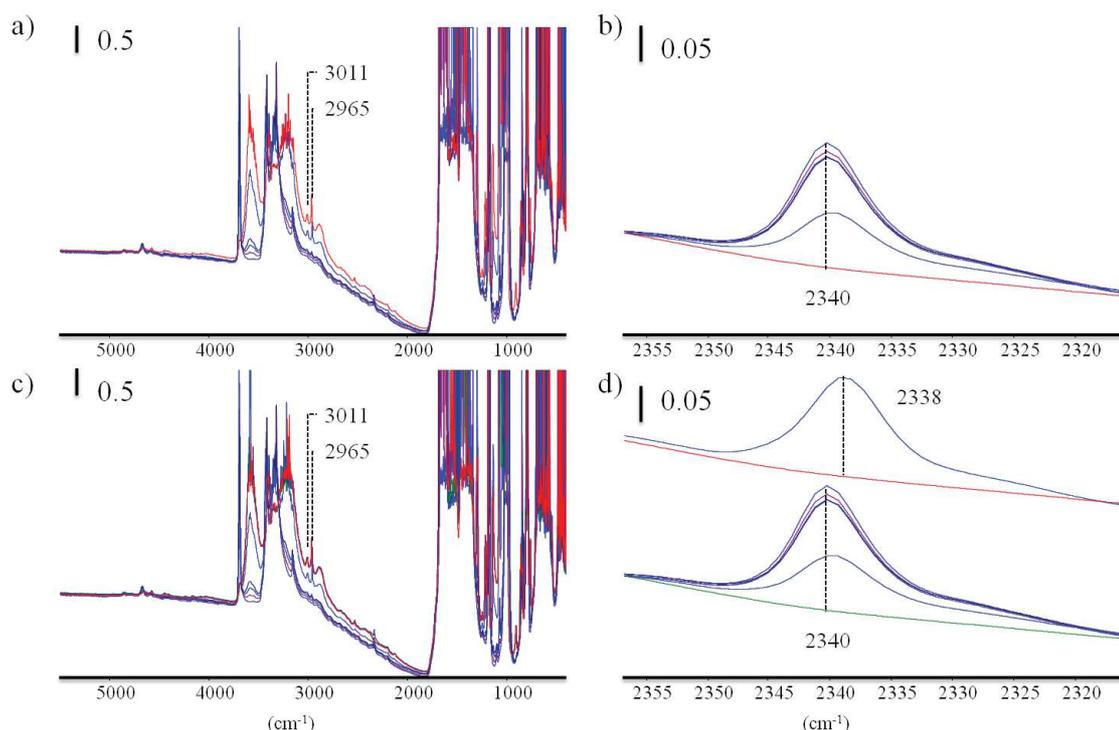
Pour la réalisation des expériences *in situ* classiques, les échantillons sont préparés à partir de matériaux se trouvant sous forme de poudre. Les matériaux sont pastillés en utilisant un moule de 16 mm et une presse (pression maximale 0,5 ton/cm²), résultant en des pastilles autosupportées de 2 cm² de surface géométrique d'épaisseur inférieur au 100 µm et de masse variant entre 11 et 20 mg. La pastille est insérée dans le port-échantillon de la cellule FTIR pour la réalisation de l'expérience.

Caractérisation des interactions lors de la co-adsorption formaldéhyde/CO₂ par un échantillon AI-3.5-PDA

La co-adsorption CO₂/formaldéhyde par un échantillon AI-3.5-PDA a été réalisée comme suit : (i) le matériau a été initialement saturé par le CO₂ gazeux (pression d'équilibre 5 mbar), (ii) le formaldéhyde a été progressivement envoyé dans la cellule *in situ* (figure 3.22 b)) (iii) après avoir atteint la saturation en formaldéhyde (consommation totale des sites acides de Brønsted), la cellule *in situ* a été laissée sous vide pour éliminer la phase gazeuse et enfin (iv) le CO₂ gazeux a été envoyé pour atteindre une pression d'équilibre de 5 mbar.

Succinctement, sur la base des données spectroscopiques (figure A.61), la chimisorption du formaldéhyde provoque la désorption du CO₂ physisorbé (diminution de la bande $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ à 2340 cm⁻¹ (figure A.61 b)) avec l'augmentation progressive de toutes les bandes caractéristiques de groupes oxyméthyle (figure A.61 a)). L'envoi de CO₂ sur un matériau AI-3.5-PDA saturé en formaldéhyde n'influence pas la forme et l'intensité des bandes caractéristiques du formaldéhyde chimisorbé. Cela indique l'absence de désorption du formaldéhyde (figure A.61 c) d) e)). Fait intéressant, la position initiale de la bande $\nu_{as}(\text{CO}_2)$ à 2340 cm⁻¹ est translatée (vers les longueurs d'ondes plus basses) d'environ 2 cm⁻¹ lors de la ré-adsorption de CO₂ par un échantillon AI-3.5-PDA saturé en formaldéhyde) (figure A.61 d)). Cela indique un effet de stabilisation induit par la présence de groupes oxyméthyle lors de l'adsorption de CO₂.

Ces résultats indiquent que le CO₂ n'affecte pas particulièrement la chimisorption du formaldéhyde sur les groupements pyrazoles, ainsi dans le cas d'une utilisation en conditions réelles (cadre d'utilisation domestique), la présence d'une quantité de CO₂ dans l'air ne devrait pas, de façon significative, affecter les performances de filtration du formaldéhyde.



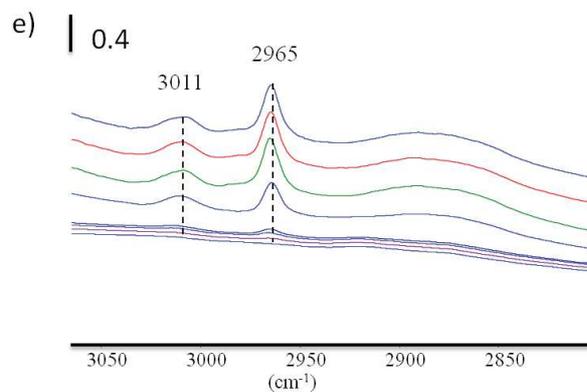


Figure A.61 : a) Spectres FTIR dans la région spectrale de $5500-700\text{ cm}^{-1}$ lors de l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA présaturé avec du CO_2 , de bas en haut : augmentation progressive des bandes caractéristiques du formaldéhyde chimisorbé. b) Spectres FTIR dans la région spectrale de $2355-2320\text{ cm}^{-1}$ lors de l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA présaturé avec du CO_2 , de haut en bas diminution de la bande caractéristique du CO_2 physisorbé (lors de l'augmentation des bandes caractéristique du formaldéhyde chimisorbé). c) Spectres décrits dans les sous-figures d) et e) dans la région spectrale $5500-700\text{ cm}^{-1}$. d) Dans la région spectrale $2355-2320\text{ cm}^{-1}$, (groupe de spectres dans la partie basse) spectres FTIR obtenus lors de l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon AL-3.5-PDA saturé avec du CO_2 ; (groupe de spectres dans la partie haute) adsorption de CO_2 sur un échantillon saturé en formaldéhyde (spectre bleu dans la partie haute) suivie de l'évacuation sous vide dynamique (spectre rouge dans la partie haute). e) De bas en haut : Adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA saturé avec du CO_2 (spectre vert) suivie de l'adsorption de CO_2 par un échantillon Al-3.5-PDA saturé avec du formaldéhyde (spectre bleu dans la partie haute) suivie par l'évacuation sous vide dynamique (spectre rouge dans la partie haute). Dans la région spectrale $3100-2800\text{ cm}^{-1}$ (échelle offset).

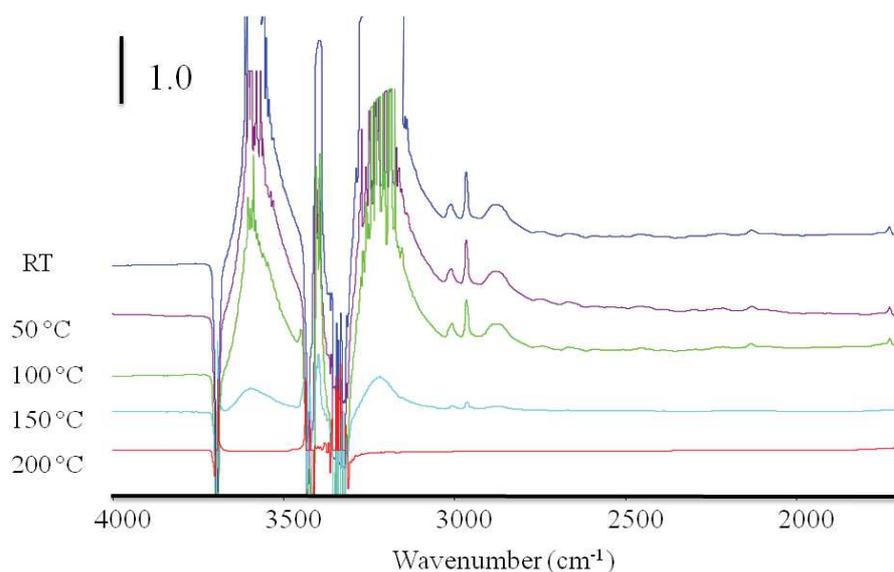


Figure A.62 : Spectres FTIR obtenus lors de la régénération thermique de l'Al-3.5-PDA dans la région spectrale $4000-1700\text{ cm}^{-1}$; de haut en bas : spectres de référence après saturation du formaldéhyde (à RT °C), 50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C (en évacuation) (avec soustraction du spectre de l'échantillon).

Annexe 20 : Estimation de l'énergie de désorption du formaldéhyde dans le cas de l'Al-3.5-PDA (méthode de Redhead)

Dans la partie suivante, nous avons cherché à estimer l'énergie de désorption du formaldéhyde dans le cas de l'Al-3.5-PDA. Une barrière d'activation doit être franchie pour que la molécule désorbe, dans le cas d'une chimisorption, la réaction de surface doit être inversée. Une estimation de l'énergie de désorption peut être effectuée par la méthode de Redhead [26], [27], [28]. Cette méthode consiste à effectuer plusieurs désorptions flash, avec une variation linéaire de la température. L'énergie d'activation de la désorption est déterminée à partir de la température T_m pour laquelle le taux de désorption admet un maximum.

La désorption implique une variation en fonction du temps du nombre de molécules adsorbées N , exprimée de façon algébrique comme $\Delta N/\Delta t$ (variation en fonction du temps du nombre de sites d'adsorption disponibles N_a).

L'expression cinétique du taux de désorption R_d est exprimée par la formule suivante :

$$-\frac{dN}{dt} = R_d = k_d N^x \quad (\text{A-6})$$

Avec k_d la constante cinétique de désorption, N la concentration instantanée (ou nombre) des espèces adsorbées à la surface (le moins pour indiquer une diminution), et x représente l'ordre cinétique. Dans le cas d'une adsorption/désorption non dissociative l'ordre est égal à 1 ($x = 1$). L'ordre de la désorption peut être déterminé à partir de l'analyse de la forme de la courbe du taux de désorption en fonction du temps. Généralement, une désorption du second ordre présente une courbe de la forme d'une gaussienne symétrique, et asymétrique dans le cas d'une désorption du premier ordre [26].

La relation entre une constante cinétique de désorption et l'énergie de désorption est donnée par la loi d'Arrhenius.

$$k_d = A \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (\text{A-7})$$

Avec E_d l'énergie de désorption, A le facteur pré-exponentiel, T la température(K) et R la constante des gaz parfaits. Le produit de RT est l'énergie thermique, E/RT représente un rapport d'énergie ainsi lorsque la valeur de E est supérieure à RT , la probabilité de désorption est faible.

En remplaçant l'expression d'Arrhenius dans l'équation précédente, on abouti à l'équation de Polanyi-Wigner en considérant l'ordre de désorption de 1.

$$R_d = NA \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (\text{A-8})$$

L'expression linéaire de cette formule prend la forme suivante, en regroupant les termes :

$$\ln R_d = \left(-\frac{E_d}{R}\right) \frac{1}{T} + (\ln N + \ln A) \quad (\text{A-9})$$

Un tracé graphique de $\ln(R_d)$ en fonction de $1/T$ permettrait d'extraire l'énergie de désorption E_d . Cependant, les valeurs numériques de R_d n'étant pas disponibles, une dérivation doit être effectuée. L'échantillon étant chauffé de façon linéaire, la température peut être calculée par la relation suivante :

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (\text{A-10})$$

$$\frac{dT(t)}{dt} = \beta \quad (\text{A-11})$$

avec β = la rampe de température en K/min. Une augmentation de la température provoque un changement dans le nombre de molécules désorbées par unité de temps, exprimé par dN/dt . En multipliant dT/dt et $-dN/dt$, on obtient le taux de désorption par rapport au temps (R_d), algébriquement :

$$-\frac{dN}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{dN}{dt} = R_d \quad (\text{A-12})$$

En reprenant l'expression de la rampe de température, on abouti à :

$$-\frac{dN}{dT} \beta = R_d \quad (\text{A-13})$$

En substituant (A-13) dans (A-8) puis en arrangeant les termes, on obtient le taux de désorption dépendant de la température qui décrit le taux de désorption figure A.63.

$$-\frac{dN}{dT} = \frac{NA}{\beta} \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (\text{A-14})$$

Une augmentation de la température conduit à une température T_m pour laquelle le taux de désorption atteint un maximum, et à cette température la dérivée première de l'expression (A-14) s'annule, soit :

$$\frac{d\left(\frac{NA}{\beta} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_m}\right)\right)}{dT} = 0 \quad (\text{A-15})$$

N dépendant de T et l'expression de la formule (A-15) étant de la forme $d(uv)/dT$, la dérivation de cette équation conduit à :

$$\frac{NA}{\beta} \frac{E_d}{RT_m^2} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_m}\right) + \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_m}\right) \frac{dN}{dT} = 0 \quad (\text{A-16})$$

En injectant l'équation (A-14) dans (A-16), cela conduit à l'expression suivante :

$$\frac{NA}{\beta} \frac{E_d}{RT_m^2} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_m}\right) - \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_m}\right) \frac{NA}{\beta} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_m}\right) = 0 \quad (\text{A-17})$$

Après simplification et arrangement, l'expression devient simplement :

$$\frac{E_d}{RT_m^2} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_d}{RT_m}\right) \quad (\text{A-18})$$

En réarrangeant l'expression, on obtient :

$$\frac{T_m^2}{\beta} = \frac{E_d}{AR} \exp\left(\frac{E_d}{RT_m}\right) \quad (\text{A-19})$$

Puis en linéarisant :

$$\ln \frac{T_m^2}{\beta} = \frac{E_d}{RT_m} + \ln \frac{E_d}{AR} \quad (\text{A-20})$$

En traçant $\ln T_m^2/\beta$ en fonction de $1/T_m$ on accède à E_d [26], [27], [28].

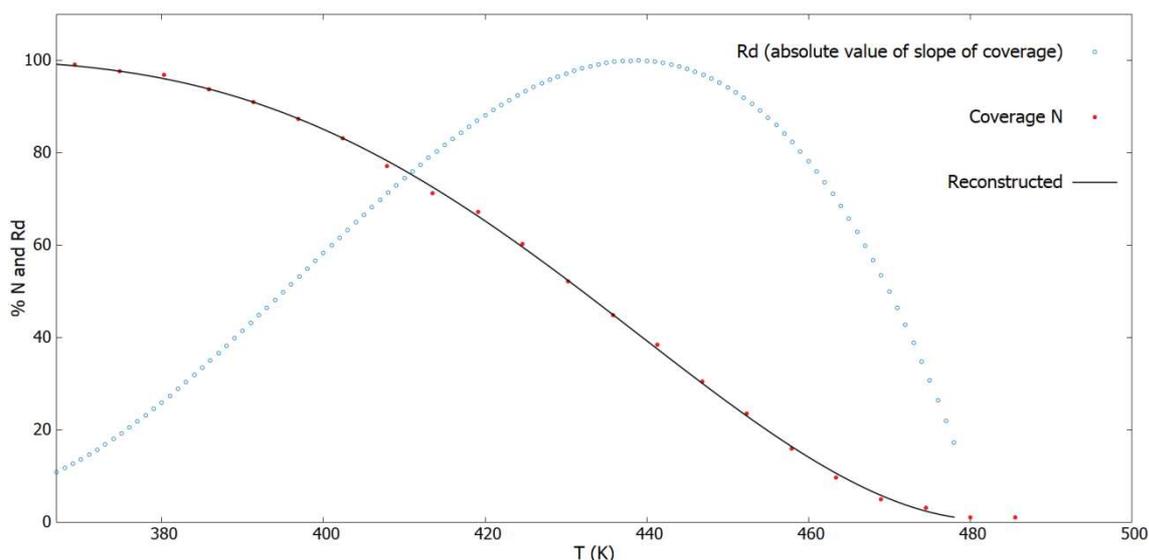


Figure A.63 : Taux de recouvrement (coverage) et valeur absolue du taux de désorption en fonction de la température, obtenus lors de la désorption thermique du formaldéhyde deutéré avec une rampe de 3 K/min. Les données sont exprimées en % pour des raisons d'échelle. Réalisée en utilisant GNU PLOT [29].

La figure suivante présente le taux de recouvrement en fonction de la température lors d'une désorption flash d'une rampe de 1 K/min. Le taux de recouvrement est estimé à partir de l'intégration des spectres FTIR obtenus lors de l'expérience. Les points expérimentaux du taux de recouvrement sont ensuite approximés par une fonction polynomiale de degré 4 (« Reconstructed » dans la figure A.63), à partir de laquelle il est possible de calculer et de tracer la variation du taux de recouvrement. En effet, il s'agit simplement de la valeur absolue de la dérivée première (dT) du taux de recouvrement. À partir de la forme de la courbe R_d , qui présente une dissymétrie, il est possible de justifier une désorption non dissociative d'ordre 1 [26], ainsi que d'estimer T_m (température pour laquelle le taux de désorption atteint un maximum pour la rampe de 1 K/min). Le tableau et la figure suivants (figure A.64 et A.65) présentent les différentes valeurs de T_m obtenues pour différentes rampes, ainsi que le tracé de l'équation (A-20) qui permettent d'estimer l'énergie de désorption (Ed) à 88 kJ/mol.

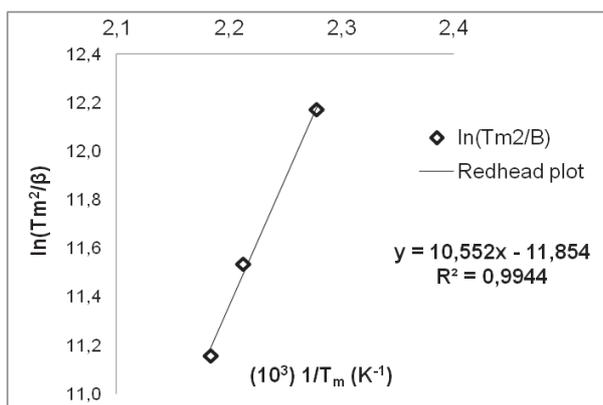


Figure A.64 : Tracé de Redhead (dans le cas d'une désorption d'ordre un, $1/T_m$ en fonction de $\ln(T_m^2/\beta)$), pour la désorption du formaldéhyde (D_2).

Tm (K)	β (K·min ⁻¹)
458	3
452	2
439	1

Figure A.65 : Récapitulatif de la température maximale de désorption pour les différentes valeurs de β (rampe de température).

Annexe 21 Diffusion selon le modèle de Boyd-Reichenberg (HCHO dans l'Al-3.5-PDA dans le cas d'une atmosphère humide)

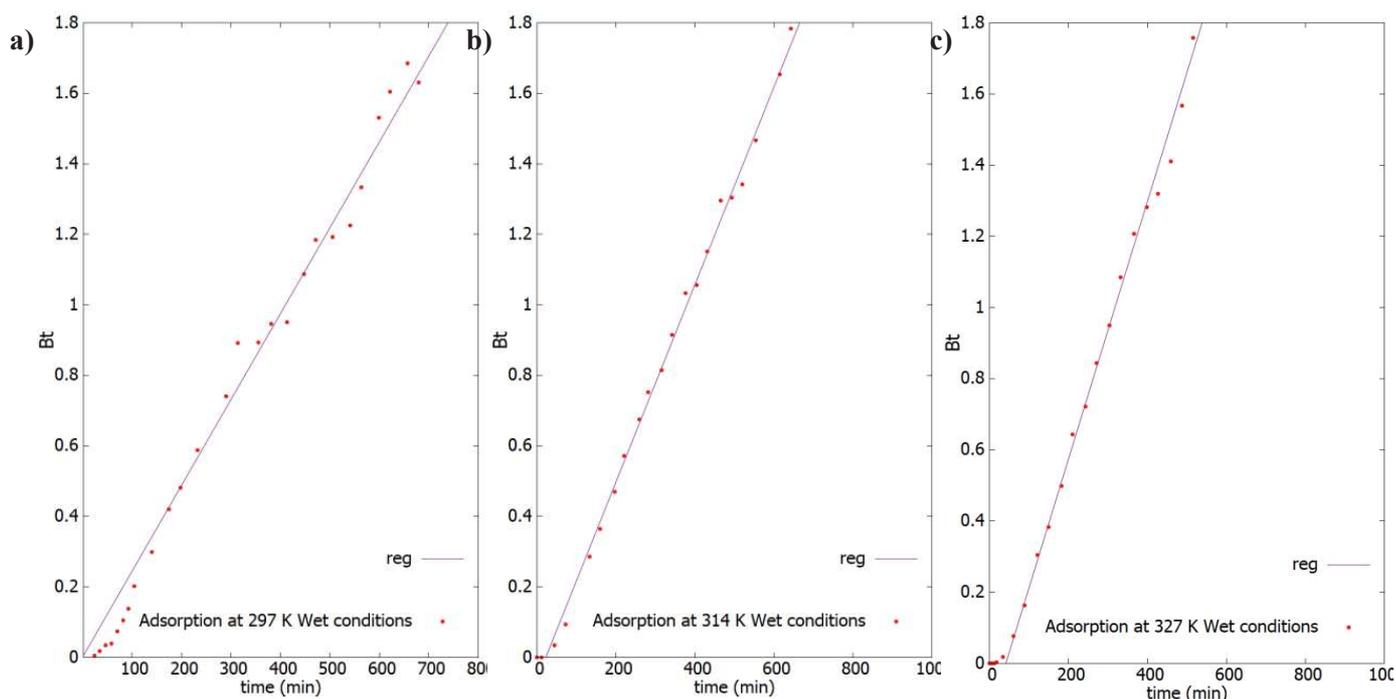


Figure A.66 : Application du modèle de Boyd-Reichenberg lors de l'adsorption du formaldéhyde par un échantillon Al-3.5-PDA, en condition d'atmosphère humide, à différentes températures : a) à 297 K, 314 K, 327 K. Réalisée en utilisant GNU PLOT [29].

Température (K)	D_i (m ² min ⁻¹)
297	$2.48 \cdot 10^{-17}$
314	$2.85 \cdot 10^{-17}$
327	$3.69 \cdot 10^{-17}$

Figure A.67 : Application du modèle de Boyd-Reichenberg lors de l'adsorption du formaldéhyde à différentes températures, détermination des coefficients de diffusion en condition d'atmosphère humide.

Annexe 22 Décroissance des COV en chambre environnementale lors de l'utilisation de différents filtres.

Charbon actif dopé KI, KOH

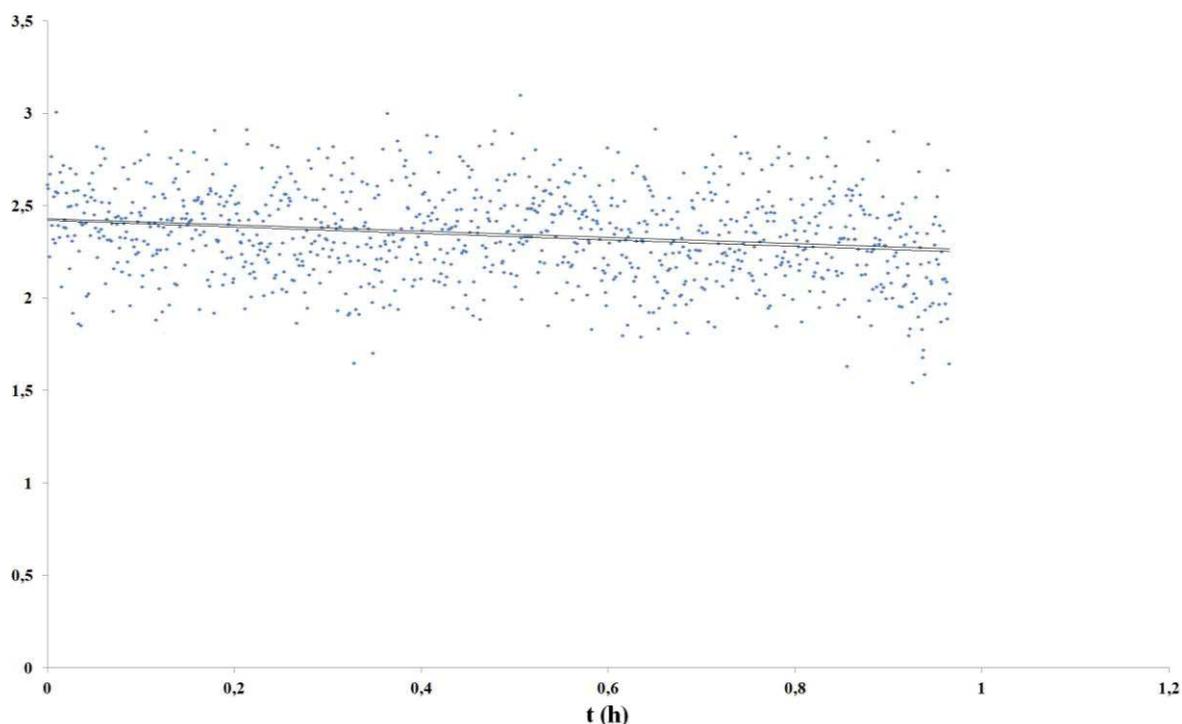


Figure A.68 : Suivi par spectroscopie de masse PTR-MS de l'abatement du formaldéhyde en chambre environnementale dans le cas du charbon actif dopé KI, KOH (axe des abscisses : temps en heures ; axe des ordonnées : intensité relative (m/z 31 caractéristique du formaldéhyde protoné) (u.a.))

	Approximation linéaire	Approximation exponentielle
Formaldéhyde	$y = -0,1683x + 2,4287$ $R^2 = 0,04$	$y = 2,4203e^{-0,075x}$ $R^2 = 0,04$

Figure A.69 : Approximation linéaire et exponentielle décroissante de l'abatement du formaldéhyde après mise en route du système de filtration, après soustraction d'un blanc d'expérience réalisé pendant la même durée.

	Formaldéhyde
M (moyenne)	2.35
$M+3*\text{Var}(X)$	2.53
$M-3*\text{Var}(X)$	2.16
Valeur du signal à la fin de l'expérience à partir de la modélisation (u.a)	2.26

Figure A.70 : Données statistiques dans le cas du charbon actif dopé KI, KOH, avec application de la méthode du 3σ .

Charbon actif non fonctionnalisé ACS

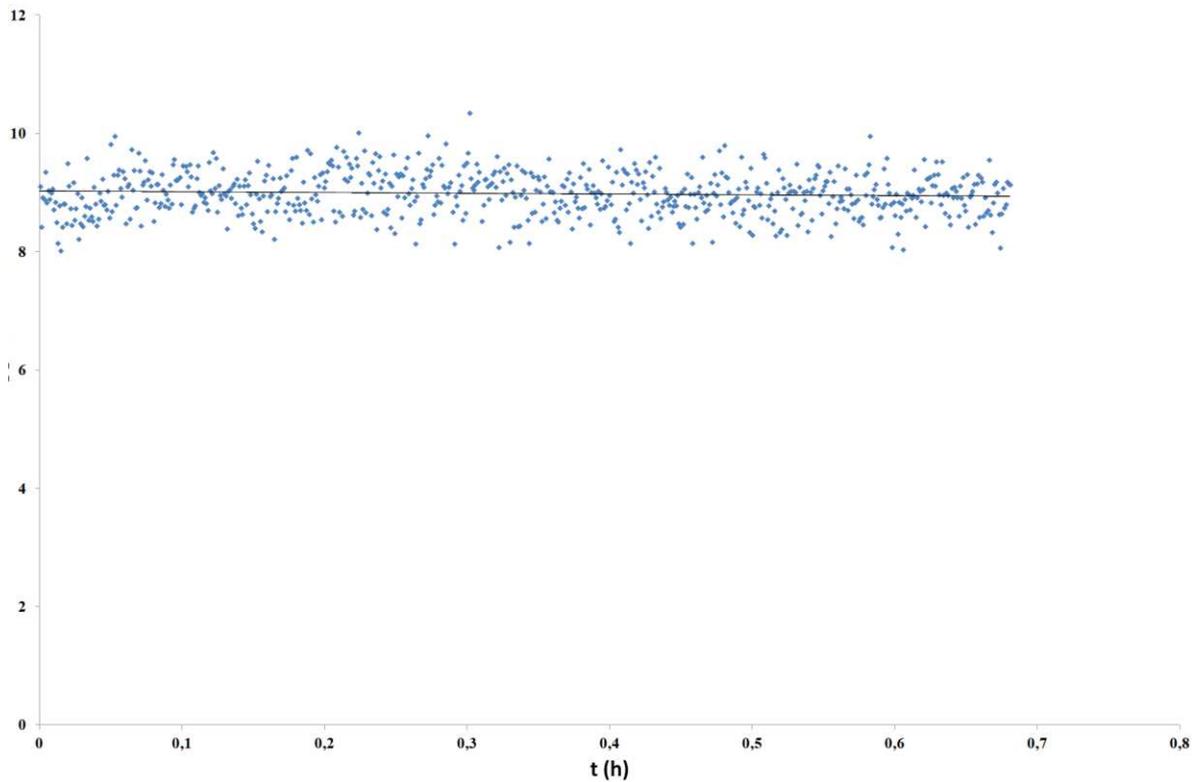


Figure A.71 : Suivi par spectroscopie de masse PTR-MS de l'abattement du formaldéhyde en chambre environnementale dans le cas du charbon actif non fonctionnalisé ACS (axe des abscisses : temps en heures ; axe des ordonnées : intensité relative (m/z 31 caractéristique du formaldéhyde protoné) (u.a.))

	Approximation linéaire	Approximation exponentielle
Formaldéhyde	$y = -0,1353x + 9,0332$ $R^2 = 0,005$	$y = 9,0251e^{-0,015x}$ $R^2 = 0,0052$

Figure A.72 : Approximation linéaire et exponentielle décroissante de l'abattement du formaldéhyde après mise en route du système de filtration après soustraction d'un blanc d'expérience réalisé pendant la même durée.

	Formaldéhyde
M (moyenne)	8.99
$M+3*\text{Var}(X)$	9.38
$M-3*\text{Var}(X)$	8.59
Valeur du signal à la fin de l'expérience à partir de la modélisation (u.a)	8.79

Figure A.73 : Données statistiques dans le cas du charbon actif non fonctionnalisé ACS, avec application de la méthode du 3σ .

AI-3.5-PDA

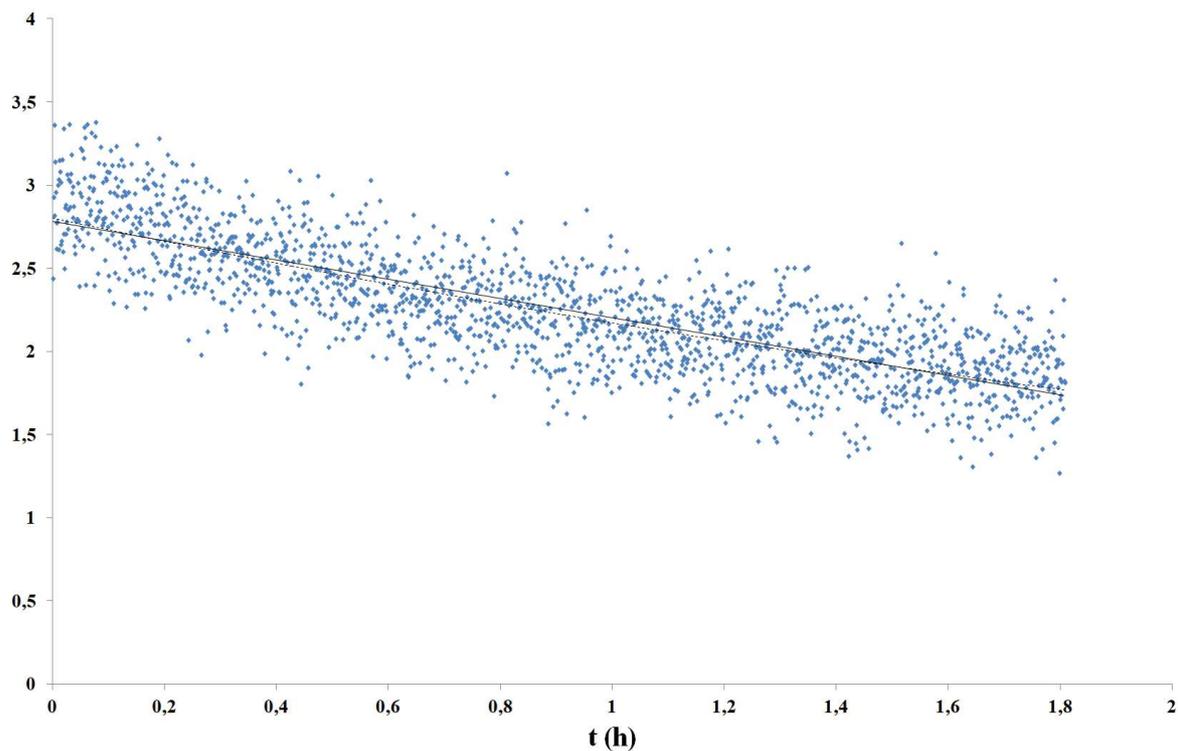


Figure A.74 : Suivi par spectroscopie de masse PTR-MS de l'abattement du formaldéhyde en chambre environnementale dans le cas du MOF AI-3.5-PDA (axe des abscisses : temps en heures ; axe des ordonnées : intensité relative (m/z 31 caractéristique du formaldéhyde protoné) (u.a.)).

	Approximation linéaire	Approximation exponentielle
Formaldéhyde	$y = -0,578x + 2,7792$ $R^2 = 0,6292$	$y = 2,8013e^{-0,255x}$ $R^2 = 0,621$

Figure A.75 : Approximation linéaire et exponentielle décroissante de l'abattement du formaldéhyde après mise en route du système de filtration après soustraction d'un blanc d'expérience réalisé pendant la même durée.

	formaldéhyde
M (moyenne)	2.26
M+3*Var(X)	2.69
M-3*Var(X)	1.82
Valeur du signal à la fin de l'expérience à partir de la modélisation (u.a)	1.74

Figure A.76 : Données statistiques dans le cas de l'AI-PDA, avec application de la méthode du 3σ .

Bibliographie

- [1] M. Turner, "Ball and stick models for organic chemistry," *J. Chem. Educ.*, vol. 48, no. 6, p. 407, 1971.
- [2] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and K. S. W. Sing, *Adsorption by powders and porous solids Principles, methodology, and applications*. Academic Press, 1999.
- [3] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 44, no. 6, pp. 1272–1276, 2011.
- [4] S. Gražulis *et al.*, "Crystallography Open Database (COD): An open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration," *Nucleic Acids Res.*, vol. 40, no. D1, pp. 420–427, 2012.
- [5] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, and S. C. Ward, "The Cambridge structural database," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, vol. 72, no. 2, pp. 171–179, 2016.
- [6] E. Alvarez, "Traitement de l'air par des matériaux hybrides de type Metal Organic Frameworks," Université Paris-Saclay et Université Versailles Saint-Quentin en Yvelines, 2016.
- [7] S. Patra *et al.*, "Design of metal organic framework–enzyme based bioelectrodes as a novel and highly sensitive biosensing platform," *J. Mater. Chem. B*, vol. 3, no. 46, pp. 8983–8992, Nov. 2015.
- [8] J. H. Cavka *et al.*, "A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, no. 42, pp. 13850–13851, 2008.
- [9] S. Biswas *et al.*, "Enhanced selectivity of CO₂ over CH₄ in sulphonate-, carboxylate- and iodo-functionalized UiO-66 frameworks," *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 13, p. 4730, Mar. 2013.
- [10] E. Alvarez *et al.*, "The structure of the aluminum fumarate metal-organic framework A520," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 12, pp. 3664–3668, 2015.
- [11] B. Van de Voorde *et al.*, "Isolation of Renewable Phenolics by Adsorption on Ultrastable Hydrophobic MIL-140 Metal-Organic Frameworks," *ChemSusChem*, vol. 8, no. 18, pp. 3159–3166, Sep. 2015.
- [12] E. Plessers *et al.*, "Zr-Based MOF-808 as Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction Catalyst for Challenging Carbonyl Compounds," *Catalysts*, vol. 6, no. 7, p. 104, Jul. 2016.
- [13] M. Dan-Hardi *et al.*, "A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 31, pp. 10857–10859, Aug. 2009.
- [14] A. Permyakova *et al.*, "Design of salt–metal organic framework composites for seasonal heat storage applications," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 25, pp. 12889–12898, Jun. 2017.
- [15] D. Damasceno Borges *et al.*, "Gas Adsorption and Separation by the Al-Based Metal-Organic Framework MIL-160," *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 48, pp. 26822–26832, 2017.
- [16] C. Serre *et al.*, "Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium (III) -Based Solids: MIL-53," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 45, pp. 13519–13526, 2002.
- [17] F. Fathieh, M. J. Kalmutzki, E. A. Kapustin, P. J. Waller, J. Yang, and O. M. Yaghi, "Practical water production from desert air," *Sci. Adv.*, vol. 4, no. 6, 2018.
- [18] J. Jacobsen, H. Reinsch, and N. Stock, "Systematic Investigations of the Transition between Framework Topologies in Ce/Zr-MOFs," *Inorg. Chem.*, vol. 57, no. 20, pp. 12820–12826, 2018.
- [19] H. Zhang, M. Zhao, and Y. S. Lin, "Stability of ZIF-8 in water under ambient conditions," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 279, pp. 201–210, 2019.
- [20] Y.-R. Lee, M.-S. Jang, H.-Y. Cho, H.-J. Kwon, S. Kim, and W.-S. Ahn, "ZIF-8: A comparison of synthesis methods," *Chem. Eng. J.*, vol. 271, pp. 276–280, Jul. 2015.
- [21] H. Reinsch *et al.*, "Structures, sorption characteristics, and nonlinear optical properties of a new series of highly stable aluminum MOFs," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 1, pp. 17–26, 2013.
- [22] K. P. Huber and G. Herzberg, *MOLECULAR SPECTRA and MOLECULAR STRUCTURE IV. CONSTANTS OF DIATOMIC MOLECULES*. Van Nostrand Reinhold Company, 1978.
- [23] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure II Infrared and Raman of Polyatomic Molecules*. D. VAN NOSTRAND COMPANY, 1945.
- [24] E. Bright Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations. The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra-Dover Publications (1980).pdf*. McGRAW-HILL BOOK COMPANY, 1955.
- [25] J. M. Chalmers, P. R. Griffiths., and (Editors), *Handbook of vibrational spectroscopy*, vol. 1–5. John Wiley & Sons, Chichester, 2002.
- [26] P. A. Redhead, "Thermal desorption of gases," *Vacuum*, vol. 12, no. 5, p. 274, 1962.
- [27] P. A. Webb, "Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis," *MIC Tech. Publ.*, vol. 13, no. January, pp. 1–4, 2003.

- [28] S. Schroeder and M. Gottfried, "Temperature-Programmed Desorption (TPD) Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)," *Adv. Phys. Chem. Lab, FU Berlin*, no. June, pp. 1–22, 2002.
- [29] T. Williams, C. Kelley, and . and many others, "GNU PLOT Version 5.2 patchlevel 8." 2020.

Titre : Élimination du formaldéhyde par adsorbants recyclables de type MOFs

Mots clés : MOFs, COV, formaldéhyde, spectroscopie IR, adsorption, sites actifs.

Résumé : Le formaldéhyde est un composé organique volatil hautement toxique et cancérigène, très présent dans les espaces clos. L'objectif de cette thèse est d'étudier l'efficacité d'une série de matériaux poreux pour éliminer le formaldéhyde gazeux par adsorption, puis d'analyser les modes d'interaction se produisant lors de l'adsorption de cette molécule, afin de développer des procédés anti-pollution dans les espaces de travail, les habitations ou les hôpitaux. Au vu des travaux antérieurs à disposition et de l'efficacité limitée des procédés actuels (adsorption par charbons actifs), notre choix s'est porté sur les MOFs (Metal-Organic Frameworks). Par conséquent, dans cette thèse, les performances de capture du formaldéhyde de MOFs commerciaux ou spécifiquement conçus en laboratoire, en comparaison avec des charbons actifs de référence, ont été étudiées au moyen de tests (i) de percée (adsorption dynamique), (ii) en réacteur fermé, (iii) en chambre environnementale, (iv) de caractérisation (DRX, physisorption du N₂ à 77 K et adsorption *in situ* de formaldéhyde). Des études de compréhension plus poussées ont été effectuées par la suite, à la lumière des premières informations obtenues.

Nos résultats révèlent qu'une catégorie de MOFs spécifique, possédant des groupements pyrazoles libres et des sites acides de Brønsted, est capable d'interagir avec le formaldéhyde par une réaction de chimisorption, rendant ainsi très efficace sa capture (capacité d'adsorption élevée, absence de phénomènes de réémission à des températures proches de l'ambiante), y compris en présence d'humidité, tout en offrant la possibilité d'une régénération au moyen d'un protocole applicable à un usage domestique.

Title: Élimination du formaldéhyde par adsorbants recyclables de type MOFs

Keywords: MOFs, VOC, formaldehyde, IR spectroscopy, adsorption, active sites.

Abstract: Formaldehyde is a highly toxic and carcinogenic volatile organic compound, very present in confined areas. The aim of this thesis is to study the efficiency of a series of porous materials to eliminate gaseous formaldehyde by adsorption, then to analyze interaction modes occurring during the adsorption of this molecule, in order to develop anti-pollution processes in workspaces, homes or hospitals. Based on previous work available and due to the limited efficiency of current processes, our choice fell on MOFs (Metal-Organic Frameworks). Therefore, in this thesis, the formaldehyde removal performance of commercial or specifically designed in laboratory MOFs, in comparison with reference activated carbons, has been investigated using different techniques (i) breakthrough tests (dynamic adsorption), (ii) closed reactor, (iii) environmental chamber, (iv) characterizations (PXRD, N₂ physisorption at 77 K and *in situ* adsorption of formaldehyde). Extensive studies were subsequently carried out, in the light of the first information obtained.

Our results reveal that a category of specific MOFs, owing free pyrazole groups and Brønsted acid sites, are able to interact with formaldehyde through chemisorption, thus ensuring its efficient capture (increased adsorption capacity, absence of re-emission phenomena at temperatures close to ambient), including in the presence of humidity and offering a possibility to be regenerated with a protocol for home use.