الـجمهورية الـجزائرية الـديمقراطية الـشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعــة محمد البشير الإبراهيمي برج بوعريريج
Université Mohammed El Bachir El Ibrahimi B.B.A
كلية علوم الطبيعة والحياة وعلوم الأرض والكون
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie et des Sciences de la Terre et de l'Univers
قسم علــوم التغذية
Département des Sciences Alimentaires

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine des Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences Alimentaires

Spécialité : Qualité des Produits et Sécurité Alimentaire

Intitulé:

TRAITEMENT DES EAUX PAR LES RÉSEAUX ORGANOMETALLIQUES : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE DES TÉCHNIQUES DE SYNTHÈSE, DES PERFORMANCES ET CAS D'APPLICATION.

Soutenu le 29 Juin 2025

Présenté par :

- **DAHILI Adel**
- **GUISSOUS Meriem**

Devant le Jury :

Président : Mr TOUATI Noureddine	MCA	Université de Bordj Bou Arreridj
Encadrant : Mme HAMMA Amel	MCA	Université de Bordj Bou Arreridj
Examinateur : Mr BELHADJ Mohamed Tayeb	MAA	Université de Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire 2024/2025

REMERCIEMENTS

Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux. Louange à Allah qui nous a guidés vers ce chemin. Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre superviseure, Madame Hamma Amel, pour ces conseils et sa bienveillance inégalée. Votre soutien constant a été notre pilier : par vos corrections minutieuses, vos orientations éclairées, vos encouragements sans limites et votre inspiration inépuisable, vous avez transformé ce travail de recherche en un véritable plaisir intellectuel. Qu'Allah vous récompense au-delà de toute mesure pour votre générosité intellectuelle et votre accompagnement personnalisé.

Nos remerciements vont également aux membres de jury : ***Mr TOUATI Noureddine et Mr BELHADJ Mohamed Tayeb*** *pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

Nous voudrions également témoigner notre reconnaissance à l'ensemble des enseignants du Département des Sciences Alimentaires de la Faculté des Sciences Naturelles, ces phares de savoir qui ont illuminé notre chemin, ces trésors vivants de connaissance qui ont enrichi nos esprits, et ces bâtisseurs discrets des générations futures. À vous tous, nous adressons notre respect le plus profond et notre gratitude éternelle pour avoir fait de ce parcours universitaire une expérience si enrichissante. Qu'Allah vous accorde la plus belle des récompenses pour votre engagement sans faille dans la transmission du savoir.

DEDICACES

Au nom d'Allah, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux. Louange à Allah, source de tout accomplissement et de toute bénédiction.

À la mémoire de ma grand-mère bien-aimée, dont l'amour et la sagesse continuent d'éclairer ma vie. Qu'Allah l'accueille dans Son vaste Paradis.

À mon fils chéri, lumière de mes yeux, pour qui chaque effort devient une joie. Que ce travail soit une étape sur le chemin que je trace pour toi.

À mes parents et à ma tante adorée, pour votre amour inconditionnel et vos sacrifices silencieux. Chaque mot de ce mémoire vous est dédié.

À ma famille : frères, sœurs, oncles et à mon grand-père, qu'Allah lui accorde longue vie. Merci pour votre patience, votre présence et votre affection.

À mes professeurs et encadreurs, qui ont fait du savoir une lumière. Qu'Allah vous récompense pour votre dévouement.

Et à tous ceux qui m'ont soutenu, par un mot, une prière ou un sourire : vous êtes une part précieuse de ce parcours.

MERIEM

DEDICACES

Je remercie tout d'abord Dieu Tout-Puissant de m'avoir accordé la force et la volonté nécessaires pour mener à bien ce travail.

Je dédie ce travail, particulièrement, à mon défunt père, sans qui je ne serais pas là où je suis aujourd'hui.

Je tiens également à exprimer mes sincères remerciements à ma mère et à mon frère, que Dieu les protège, ainsi qu'à tous mes proches et amis qui m'ont toujours encouragé tout au long de la rédaction de cette lettre. Merci beaucoup.

Et enfin, je tiens à exprimer mes sincères remerciements et ma gratitude à tous ceux qui ont contribué, directement ou indirectement, à la réalisation de ce travail.

ADEL

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.01 : Caractéristiques de quelques MOFs**……22**

Tableau II.02 : Mécanisme d'action des MOFs vis-à-vis de certains polluants**……24**

LISTE DES FIGURES

Figure II.01 : Représentation d'un réseau organométallique**……19**

Figure II.02 : Structures cristallines de différents MOFs basés sur l'acide Téréphtalique Avec des cations métalliques variés **……..……20**

Figure II.03 : Représentation des étapes delasynthèse hydrothermale**……26**

Figure II.04 : Représentation de la synthèse solvothermale**……27**

Figure II.05 : Représentation de la Synthèse à température ambiante**……28**

Figure II.06 : Représentation de la Synthèse mécanochimique**……...……28**

Figure II.07 : Représentation de la Synthèse assisté**e** par micro-ondes**……...……29**

Figure II.08 : Représentation de la Synthèse électrochimique**……30**

Sommaire

REMERCIEMENTS.....

DEDICACES.....

DEDICACES.....

LISTE DES TABLEAUX.....

LISTE DES FIGURES.....

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : POLLUTION ET TRAITEMENT DES EAUX 6

I.1 INTRODUCTION: 6

I.2 POLLUANTS : 6

I.2.1 Polluants Organiques : 6
I.2.2 Polluants inorganiques : 7
I.2.3 Micro-organismes pathogènes : 7
I.2.4 Les nutriments et l'eutrophisation : 8
I.2.5 Les plastiques et microplastiques : 9
I.2.6 Pollution thermique : 9

I.3 TRAITEMENT DES EAUX : 10

I.3.1 L'Enjeux dans le traitement des eaux : 10
I.3.2 Stratégies conventionnelles de traitement des eaux : 11
I.3.3 Méthode innovante par réseaux organométalliques (avantages par rapport aux techniques conventionnelles) : 12

CHAPITRE II : LES RESEAUX ORGANOMETALLIQUES 15

II.1 PRESENTATION GENERALE DES RESEAUX ORGANOMETALLIQUES (ROMS) : 15

II.1. 1 Historique : 15
II.1. 2 Définition et Aperçu structurel : 15
II.2.1 Porosité élevée : 17
II.2.2 Surface spécifique : 17
II.2.3. Stabilité chimique et thermique : 18

II.3 MECANISMES D'INTERACTION DES MOFS AVEC LES POLLUANTS : 19

II.3.1Adsorption : 19
II.3.2 Échange ionique : 19
II.3.3 Liaison chimique : 19
II.3.4 Sélectivité envers certains composés : 20
II.3.5 Libération d'ions métalliques: 20

II.4 METHODES DE SYNTHESE DES MOFS POUR LE TRAITEMENT DES EAUX : 21

II.4.1 Méthodes classiques: 21
II.4.1.1 Synthèse hydrothermale**:** 21
II.4.1.2 Synthèse solvothermale**:** 22

II.4.1.3 Synthèse à température ambiante: 23
II.4.1.4 Synthèse mécanochimique**:** 24
II.4.1.5 Synthèse assistée par micro-ondes**:** 25
Grâce à la maîtrise de l'épaisseur et de l'adhérence des films, cette technique offre un potentiel prometteur, notamment pour les dispositifs miniaturisés.....26
II.4.2 Méthodes innovantes: 26
II.4.2 .1 Mécanosynthèse: 26
II.4.2.2 Synthèse à l'aide de solvants verts :.....27
I.4.3 Facteurs influençant la synthèse des MOFs :..... 27
II.4.3.1 Choix des précurseurs (métalliques et organiques)**:** 27
II.4.3.2 Conditions de synthèse :.....28
II.5 AVANTAGES DES MOFS PAR RAPPORT AUX TECHNOLOGIES CONVENTIONNELLES :..... 28
II.5.1 Performance d'adsorption :..... 29
II.5.2 Rapidité d'action :..... 29
II.5.3 Sélectivité :..... 29
II.5.4 Faible impact environnemental :..... 29
II.5.5 Polyvalence d'application :..... 30
II.5.6 Modularité :..... 30
II.5.7 Réutilisabilité :..... 30
CHAPITRE III : APPLICATION DES RESEAUX ORGANOMETALLIQUES AU TRAITEMENT DES EAUX 32
III.1 LES EXPERIENCES DES CHERCHEURS SUR LE MOFS :..... 32
III.1.1 Élimination des métaux lourds :..... 32
III.1.2 Élimination des polluants organiques :..... 32
III.1.3. Élimination des agents pathogènes :..... 33
III.1.4 Élimination des contaminants mixtes :..... 33
III.1.5 Élimination des colorants :..... 34
III.1.6 MOFs comme agents antibactériens pour la désinfection :..... 34
III.1.7 Élimination des solvants organiques :..... 34
III.1.8. Traitement des eaux industrielles :..... 34
III.2 IMPORTANCE DES MOFS DANS L'AVENIR DU TRAITEMENT DES EAUX :..... 34
III.3 PERSPECTIVES DE RECHERCHE FUTURE :..... 35
III.3.1Stabilité en milieu aqueux :..... 35
III.3.2 Membranes composites :..... 36
III.3.3 Dégradation photocatalytique :..... 36
III.3.4 Production verte :..... 36
CONCLUSION GÉNÉRALE 47
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... 48

Résumé : Ce mémoire met en lumière l'émergence prometteuse des réseaux organométalliques (ROMs) comme solution innovante, pour le traitement des eaux contaminées par divers polluants, qu'ils soient organiques, inorganiques, microbiologiques ou plastiques. Ceci grâce à leurs propriétés exceptionnelles telles que la porosité élevée, la grande surface spécifique et la stabilité chimique, qui leur confèrent une capacité remarquable d'adsorption et d'élimination ciblée des contaminants. Après une présentation détaillée des ROMs et de leurs mécanismes d'action, la synthèse des différents procédés classiques et modernes de fabrication est analysée, en tenant compte des avantages et inconvénients de chacun, ainsi que des facteurs influençant la qualité des matériaux obtenus. Enfin, à travers une revue bibliographique des applications concrètes des ROMs — notamment MIL-101(Cr), UiO-66, ZIF-8 et autres — dans l'élimination des métaux lourds, polluants organiques et agents pathogènes, cette étude démontre leur potentiel significatif dans l'avenir du traitement durable des eaux. Les perspectives de recherche future sont orientées vers l'amélioration de la stabilité, la réduction des coûts et le développement de procédés plus écologiques, consolidant ainsi le rôle essentiel des ROMs dans la protection des ressources en eau.

Mots clés : réseau organométallique, polluant de l'eau, remédiation de l'eau, élimination sélective.

ملخص: تناقش هذه المذكرة القضية المهمة المتعلقة بمعالجة المياه الملوثة بأنواع مختلفة من الملوثات سواء كانت عضوية أو غير عضوية أو ميكروبية أو بلاستيكية، مع إبراز حدود الطرق التقليدية. كما تبرز ظهور الشبكات العضوية المعدنية (MOFs) كحل مبتكر وواعد بفضل خصائصها الاستثنائية مثل المسامية العالية، والمساحة السطحية الكبيرة، والاستقرار الكيميائي، التي تمنحها قدرة فائقة على الامتزاز والإزالة المستهدفة للملوثات. وبعد عرض مفصل لهذه المواد وآليات عملها، يتم تحليل طرق تصنيعها الكلاسيكية والحديثة مع دراسة مزايا وعيوب كل منها، بالإضافة إلى العوامل المؤثرة على جودة المواد المنتجة. وأخيرًا، ومن خلال مراجعة أدبية لتطبيقاتMOFsالعملية، مثلMIL-101(Cr) ، UiO-66، ZIF-8وغيرها في إزالة المعادن الثقيلة، الملوثات العضوية، والكائنات الممرضة، تثبت الدراسة إمكانياتها الكبيرة في مستقبل معالجة المياه المستدامة. وتُوجه آفاق البحث المستقبلية نحو تحسين الاستقرار، تقليل التكلفة، وتطوير طرق تصنيع أكثر صداقة للبيئة، مما يعزز الدور الحيوي لـMOFs في حماية موارد المياه.

الكلمات المفتاحية: إطار عضوي معدني، ملوثات المياه، معالجة المياه، الإزالة الانتقائية

Abstract: This thesis addresses the critical issue of treating water contaminated by various pollutants, including organic, inorganic, microbial, and plastic contaminants, highlighting the limitations of conventional methods. It emphasizes the promising emergence of Metal-Organic Frameworks (MOFs) as an innovative solution due to their exceptional properties such as high porosity, large surface area, and chemical stability, which provide remarkable adsorption capacity and targeted removal of contaminants. After a detailed presentation of MOFs and their mechanisms of action, the study analyzes classical and modern synthesis methods, discussing the advantages and disadvantages of each, as well as factors influencing material quality. Finally, through a bibliographic review of practical applications of MOFs—such as MIL-101(Cr), UiO-66, ZIF-8, and others—in removing heavy metals, organic pollutants, and pathogens, the research demonstrates their significant potential in the future of sustainable water treatment. Future research perspectives focus on improving stability, reducing costs, and developing more environmentally friendly synthesis processes, thereby reinforcing the essential role of MOFs in water resource protection.

Keywords: metal-organic framework, water pollutant, water remediation, selective removal.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est essentielle à la vie, ce qui fait de la gestion des ressources hydriques et du traitement des eaux polluées des défis environnementaux majeurs (**Schwarzenbach *et al.*, 2006 ; Smith *et al.*, 1999**). La contamination de l'eau par des métaux lourds, des produits chimiques organiques et des agents pathogènes constitue une grave menace pour la santé publique et l'environnement (**Tchounwou *et al.*, 2012 ; Cabral, 2010).**

Les réseaux organométalliques (ROMs) ont émergé comme une solution prometteuse pour le traitement de l'eau grâce à leurs propriétés uniques, comme leur haute porosité et leur capacité à adsorber et détecter efficacement les polluants (**Furukawa *et al.*, 2013 ; Li et al., 2018**). Ces matériaux sont utilisés pour éliminer les métaux lourds (plomb, cadmium, mercure), les composés organiques toxiques (hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides) (**Li *et al.*, 2018 ; Zhang *et al.*, 2018)**, ainsi que les polluants émergents (médicaments, microplastiques) **(Wang et al., 2020).**

Les propriétés des ROMs dépendent de plusieurs facteurs, notamment leur méthode de synthèse, le type de ligands et le métal utilisé (**Zhou *et al.*, 2012** ; **Horike *et al.*, 2009**). Cependant, leur application rencontre des défis comme une stabilité limitée dans des milieux aqueux complexes et des difficultés de production à grande échelle (**Li *et al.*, 2018** ; **Rosi *et al.*, 2003**).

Cette étude vise à examiner les avancées récentes dans l'utilisation des ROMs pour le traitement de l'eau, à évaluer leur performance dans la détection et l'élimination des polluants, et à identifier les défis et opportunités pour leur application industrielle (**Furukawa et al., 2013 ; Li et al., 2018**).

Ce mémoire est réparti en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la pollution de l'eau, entre autres, il énumère les divers polluants de l'eau et les traitements classiques adoptés pour les éliminé.

- Le second chapitre traite des réseaux organométalliques, leur désignation et techniques de synthèse. Dans ce chapitre également, sont données les caractéristiques de ces matériaux ainsi que leurs performances.

- Dans le troisième chapitre est donnée une synthèse bibliographique des récents travaux de recherches concernant l'application des réseaux organométalliques dans l'élimination des polluants dans l'eau.

- Enfin une conclusion générale qui résume les points essentiels vus dans les trois chapitres.

CHAPITRE I :

POLLUTION ET TRAITEMENT DES EAUX

CHAPITRE I : POLLUTION ET TRAITEMENT DES EAUX

I.1 Introduction :

Les ressources en eau sont essentielles à la vie, à la santé et au développement socio-économique. L'eau douce, qui représente une fraction infime des réserves mondiales d'eau, provient principalement de sources naturelles telles que les rivières, les lacs, les nappes phréatiques et les réservoirs **(Schwarzenbach et al., 2006 ; Smith et al., 1999**). Ces ressources constituent le principal approvisionnement en eau pour la consommation humaine, l'agriculture, l'industrie et les écosystèmes. Cependant, malgré leur importance vitale, ces ressources sont de plus en plus menacées par la pollution (**Tchounwou et al., 2012 ; Cabral, 2010**).

En effet, cette pollution peut provenir de diverses sources, notamment des activités agricoles, urbaines et industrielles (**Schwarzenbach et al., 2006 ; Smith et al., 1999**). La présence de polluants tels que les solvants, les métaux lourds ou encore les substances organiques complexes est particulièrement nocive pour la qualité de l'eau (**Tchounwou et al., 2012 ; Wang et al., 2020**). Ces effluents, parfois rejetés sans traitement préalable ou même traités, induisent l'accumulation des polluants au fil du temps, notamment ceux persistants aux phénomènes de dégradation naturelle (**Jones & de Voogt, 1999 ; Van Sebille et al., 2015**). En conséquence, la contamination des rivières, des lacs et des nappes phréatiques met en danger à la fois la santé publique et la biodiversité aquatique (**Cabral, 2010 ; Smith et al., 1999**). De plus, l'eutrophisation causée par un excès de nutriments provenant des engrais agricoles et des déchets organiques constitue également une menace majeure, entraînant une prolifération d'algues et une dégradation des écosystèmes aquatiques (**Smith et al., 1999 ; Wang et al., 2020**).

I.2 Polluants :

I.2.1 Polluants Organiques :

Les polluants organiques comprennent principalement les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les solvants chlorés, les pesticides, les produits pharmaceutiques et les perturbateurs endocriniens. Ces substances proviennent majoritairement des rejets industriels, agricoles et domestiques **(Li et al., 2021 ; Wang et al., 2020).**

L'impact environnemental de ces polluants est multiple. D'une part, leur toxicité peut provoquer des effets aigus ou chroniques sur la faune aquatique, affectant la reproduction, la

croissance ou le comportement des organismes **(Zhang et al., 2019).** D'autre part, ces composés sont souvent bioaccumulables et persistants, favorisant leur transfert le long de la chaîne trophique, menaçant ainsi les prédateurs supérieurs, y compris l'être humain **(Chen et al., 2022).** De plus, la dégradation de certaines substances organiques entraîne une consommation accrue de l'oxygène dissous, réduisant ainsi la disponibilité en oxygène pour les organismes aquatiques (**Smith et al., 2018**).

I.2.2 Polluants inorganiques :

Les polluants inorganiques incluent principalement les métaux lourds (plomb, mercure, arsenic, cadmium), les nitrates, les phosphates, ainsi que divers sels dissous (**Elnazer et al., 2024).** Ces contaminants proviennent de sources agricoles, industrielles et minières (**Zhang & Liu, 2023).** Les métaux lourds sont particulièrement préoccupants en raison de leur toxicité élevée, même à faibles concentrations **(Ali, 2019).** Ils interfèrent avec le métabolisme cellulaire des organismes aquatiques, provoquant des effets létaux ou sublétaux **(Mehouel & Fowler, 2022).** De plus, leur caractère non biodégradable favorise leur bioaccumulation dans les organismes vivants **(Ali, 2019).** Les nutriments tels que les nitrates et les phosphates sont à l'origine de l'eutrophisation des milieux aquatiques, un processus qui se traduit par la prolifération excessive d'algues. Cette prolifération induit une baisse de l'oxygène dissous, entraînant une mortalité massive des poissons et une altération de l'écosystème **(Elnazer et al., 2024).**

I.2.3 Micro-organismes pathogènes :

Les micro-organismes pathogènes, tels que les bactéries (E. coli, Salmonelle), les virus (hépatite A, norovirus) et les protozoaires (Giardia, Cryptosporidium), représentent une menace majeure pour la qualité de l'eau potable. Ces agents pathogènes proviennent principalement des eaux usées non traitées ou mal traitées, des rejets agricoles et des déchets d'animaux. Par exemple, des concentrations de 10 à 1000 unités formant colonie (UFC) de E. coli par 100 ml peuvent être trouvées dans des eaux de surface contaminées **(Cabral, 2010).** Les bactéries pathogènes, comme E. coli et Salmonella, peuvent causer des infections gastro-intestinales sévères, notamment des diarrhées, des crampes abdominales et des vomissements. Les virus, tels que le virus de l'hépatite A et le norovirus, sont responsables de maladies hépatiques et de gastro-entérites aiguës. Les protozoaires, comme Giardia et Cryptosporidium, provoquent des maladies diarrhéiques chroniques et peuvent être particulièrement dangereux pour les personnes immunodéprimées.

La contamination microbiologique des ressources hydriques survient principalement par cinq voies clairement identifiées. Premièrement, les eaux usées non traitées constituent une source majeure, avec des études montrant que 65% des puits situés à moins de 50 mètres de sources polluées contiennent des niveaux dangereux de bactéries fécales comme E. coli (**Zhang et al., 2022).** Deuxièmement, le ruissellement agricole transporte d'importantes quantités de pathogènes, chaque hectare cultivé générant environ 100 milliards de bactéries pathogènes annuellement **(Thompson et al., 2021).** Troisièmement, les infrastructures défectueuses sont responsables de 40% des contaminations en milieu urbain selon l'OMS (2023). Quatrièmement, les événements climatiques extrêmes exacerbent le problème, avec des augmentations allant jusqu'à 400% des coliformes fécaux après inondations **(BRGM, 2022).** Enfin, les activités récréatives contribuent significativement, représentant 28% des épidémies hydriques dans les pays développés (**OMS, 2022**). Ces contaminations ont des conséquences sanitaires graves, causant environ 1,4 million de décès annuels selon l'ONU-Eau (2023), principalement par diarrhées et hépatites.

Face à ce défi, des solutions comme la filtration membranaire (efficace à 99,99%) et la désinfection UV se révèlent particulièrement prometteuses (**CNRS, 2023 ; Water Research, 2023**). Ces données soulignent l'urgence d'une gestion intégrée des ressources hydriques combinant surveillance, prévention et traitement adapté. De plus, des méthodes avancées telles que l'ozonation et l'utilisation des rayons ultraviolets (UV) ont montré une efficacité croissante pour éliminer ces agents pathogènes de manière durable (**WHO, 2017).** Les nouvelles avancées en matière de recherche sur les traitements de l'eau, notamment dans les zones rurales et périurbaines, soulignent l'importance d'une approche intégrée pour réduire les risques sanitaires liés à la contamination microbiologique de l'eau.

I.2.4 Les nutriments et l'eutrophisation :

Les nutriments, principalement l'azote (sous forme de nitrates et d'ammonium) et le phosphore (sous forme de phosphates), jouent un rôle crucial dans les écosystèmes aquatiques. Toutefois, leur apport excessif, dû aux activités anthropiques comme l'agriculture intensive (engrais chimiques, effluents d'élevage), les rejets d'eaux usées domestiques et industrielles, le ruissellement urbain, et les dépôts atmosphériques liés à la combustion des énergies fossiles, perturbe cet équilibre **(Carpenter et al., 1998 ; Paerl et al., 2016).**

Cette accumulation déclenche **l'eutrophisation**, un phénomène marqué par une prolifération accélérée d'algues et de cyanobactéries, réduisant la lumière et l'oxygène dissous, ce qui entraîne l'asphyxie des écosystèmes **(Smith et al., 1999).** Selon une étude récente publiée

dans Nature **(Sinha et al., 2022)**, les concentrations de phosphates dépassant 0,05 mg/L (et non 0,1 mg/L) suffisent à induire ce processus dans les eaux douces, en raison de la sensibilité accrue des systèmes aquatiques aux perturbations modernes.

Les conséquences sont globales : la mer Baltique et le golfe du Mexique comptent parmi les zones les plus touchées, avec des « zones mortes » où le taux d'oxygène est inférieur à 2 mg/L, rendant ces habitats invivables pour la plupart des espèces **(Diaz et Rosenberg, 2008).** En 2021, plus de 700 zones mortes ont été recensées worldwide (**Breitburg et al., 2018**), illustrant l'urgence d'une gestion durable des nutriments.

I.2.5 Les plastiques et microplastiques :

Les plastiques et microplastiques (particules de moins de 5 mm) constituent une menace croissante pour les écosystèmes aquatiques à l'échelle mondiale. Ces polluants proviennent principalement de la fragmentation des déchets plastiques, des rejets de fibres synthétiques (issues des lavages textiles), des microbilles présentes dans les produits cosmétiques et des résidus industriels **(Rochman et al., 2019).** Leur persistance dans l'environnement, combinée à leur capacité à absorber des polluants hydrophobes (comme les PCB et les pesticides), en fait des vecteurs de contamination pour la faune aquatique **(Alimi et al., 2021)**.

Les études récentes montrent que les microplastiques sont ingérés par un large éventail d'organismes, du zooplancton aux mammifères marins, provoquant des lésions physiques (obstructions digestives), des perturbations métaboliques et des dysfonctionnements endocriniens **(Wright et al., 2020).** Par exemple, des concentrations dépassant 1000 particules/m³ ont été enregistrées dans le vortex subtropical du Pacifique Nord **(Van Sebille et al., 2015**), tandis qu'en Méditerranée, les taux moyens atteignent 1,25 million de fragments/km² **(Cózar et al., 2021).**

Le risque de bioaccumulation dans la chaîne alimentaire est particulièrement préoccupant : jusqu'à 30 % des poissons commerciaux contiennent des microplastiques **(Barboza et al., 2020),** exposant les humains à des toxines comme les phtalates via la consommation de produits de la mer. L'OMS (2022) souligne que les effets à long terme sur la santé humaine restent mal compris, mais pourraient inclure des inflammations chroniques et des risques cancérigènes.

I.2.6 Pollution thermique :

La pollution thermique des écosystèmes aquatiques résulte principalement du rejet d'eaux chaudes par les centrales électriques (thermiques et nucléaires) et les industries. Cette élévation

de température, même modeste (2-3°C), entraîne une diminution de la solubilité de l'oxygène dans l'eau (réduction de 10-20%) et accélère le métabolisme des organismes aquatiques, augmentant ainsi leurs besoins en oxygène **(Pörtner& Peck, 2010)**. Les impacts écologiques sont multiples : perturbation des cycles de reproduction (décalage des périodes de frai), modification des aires de répartition des espèces, et favorisation d'espèces thermophiles au détriment des espèces sensibles au réchauffement **(Daufresne et al., 2007).**

Les écosystèmes les plus vulnérables incluent :

- Les récifs coralliens (blanchiment à partir de +1°C au-dessus des normales saisonnières)
- Les zones de frayères (mortalité embryonnaire pouvant atteindre 30% chez les salmonidés)
- Les écosystèmes d'eau froide (disparition d'espèces endémiques)

I.3 Traitement des eaux :

I.3.1 L'Enjeux dans le traitement des eaux :

La gestion de la pollution des eaux est une question cruciale non seulement d'un point de vue environnemental et sécuritaire, mais aussi économique et social. En effet, le traitement des eaux permet la réduction de la pollution chimique et organique, protégeant ainsi les écosystèmes aquatiques et prévenant des phénomènes comme l'eutrophisation, qui dégrade la qualité de l'eau. Par exemple, des concentrations de nutriments comme le phosphore et l'azote sont responsables de l'eutrophisation dans de nombreux lacs et rivières, entraînant une baisse de la biodiversité aquatique **(Smith, 2016).** Selon une étude de la Banque mondiale, les coûts mondiaux liés à la pollution de l'eau (incluant les traitements de santé publique et les pertes agricoles) s'élèvent à environ 260 milliards de dollars par an **(World Bank, 2016).** De plus, l'élimination des agents pathogènes responsables de nombreuses maladies hydriques, telles que le choléra et la dysenterie, permet de sauver des millions de vies humaines. Selon l'OMS, chaque année, 1,8 million de personnes meurent de maladies liées à l'eau **(OMS, 2020)**.

Dans un contexte économique, l'absence de traitement ou un traitement inefficace peut causer une baisse de la productivité agricole de 2 à 3 % par an, ce qui peut avoir un impact direct sur la sécurité alimentaire **(Tchobanoglous, 2014).** Une inversion de cette tendance grâce à des technologies de traitement permet donc de réduire les coûts à long terme. En Inde, par exemple, l'implantation de technologies de traitement de l'eau a permis de réduire les coûts liés aux maladies hydriques de 200 millions de dollars par an **(Sharma et al., 2018).** Par rapport à une vision sociétale, l'accès à l'eau potable est un droit fondamental. Environ 785 millions de

personnes dans le monde n'ont pas accès à une source d'eau potable gérée de manière sûre, ce qui souligne l'importance des investissements dans le traitement des eaux pour garantir un approvisionnement en eau propre pour les communautés vulnérables (**Liu et al., 2020).**

I.3.2 Stratégies conventionnelles de traitement des eaux :

Les stratégies conventionnelles de traitement des eaux reposent sur une combinaison de procédés physiques, chimiques et biologiques visant à améliorer la qualité de l'eau pour différents usages. Ces méthodes sont appliquées de manière séquentielle dans les stations d'épuration pour optimiser l'élimination des polluants.

Parmi les procédés physiques, la sédimentation permet de séparer par gravité les particules solides en suspension **(Metcalfe & Eddy, 2014)**. Toutefois, elle est inefficace pour les particules très fines ou colloïdales, nécessite de grandes surfaces pour les bassins, et engendre un temps de traitement relativement long ainsi qu'une production de boues nécessitant un traitement ultérieur. La filtration, quant à elle, retient les particules plus fines à travers des milieux poreux comme le sable ou le charbon actif **(Tchobanoglous et al., 2003).** Cependant, elle souffre d'un colmatage fréquent nécessitant un nettoyage régulier, présente un coût élevé d'entretien des médias filtrants, et demeure inefficace contre les polluants dissous ou certains micro-organismes. Les membranes polymères (PES, PVDF) ou céramiques (zirconium, alumine) sont largement utilisées en microfiltration et ultrafiltration, bien qu'elles soient sujettes au colmatage **(Meng et al., 2017 ; Judd, 2011).**

Sur le plan biologique, les boues activées et les lits bactériens dégradent les polluants organiques via l'activité microbienne. Cependant, leur efficacité varie selon la charge organique et la température **(Rittmann & McCarty, 2020).** De plus, les boues activées sont énergivores du fait de l'aération continue, génèrent une quantité importante de boues résiduelles, et nécessitent une main-d'œuvre qualifiée. Les lits bactériens, quant à eux, sont moins efficaces en cas de charges organiques élevées, peuvent engendrer des odeurs désagréables, et sont sensibles aux conditions climatiques, avec des risques de colmatage ou d'invasions biologiques.

Les traitements chimiques incluent l'échange d'ions pour éliminer le calcium et le magnésium, bien que cette méthode présente des limites en termes de colmatage et de régénération **(Crini & Lichtfouse, 2019).** Par ailleurs, ces procédés sont associés à des coûts élevés d'acquisition et de stockage des produits chimiques, nécessitent un dosage précis pour éviter la surconsommation, et peuvent générer des sous-produits toxiques présentant des risques pour la santé des opérateurs.

Les solutions naturelles comme les lagunages ou les filtres plantés sont efficaces pour l'élimination des nutriments, mais nécessitent de grandes surfaces **(Kadlec et Wallace, 2009)**. Leur efficacité est également variable selon les saisons, les conditions climatiques, et elles présentent un temps de traitement relativement long. Elles sont en outre moins performantes pour certains polluants spécifiques comme les métaux lourds ou les composés toxiques.

La désinfection finale utilise le chlore, l'ozone ou les UV. Le chlore peut générer des sous-produits toxiques tels que les trihalométhanes, tandis que l'ozone est énergivore et nécessite des générateurs spécifiques **(vonGunten, 2018)**. Les rayons UV, quant à eux, sont inefficaces en présence de matières en suspension et exigent un prétraitement pour assurer une efficacité optimale.

Les limites de ces méthodes (coûts d'exploitation et de maintenance élevés, production de déchets secondaires comme les boues ou les sous-produits chimiques, nécessité de grandes surfaces, consommation énergétique, vulnérabilité aux fluctuations de la qualité de l'eau brute, nécessité de combiner plusieurs méthodes pour une efficacité complète, faible efficacité contre certains polluants tels que les métaux lourds, les composés toxiques, les micro-organismes…) ont motivé la recherche sur des matériaux innovants comme les MOFs (Metal-Organic Frameworks), prometteurs pour l'adsorption des métaux lourds et polluants émergents **(Furukawa et al., 2013).** Leur application à grande échelle reste néanmoins limitée par des défis de stabilité et de coût (**Li et al., 2021**).

I.3.3 Méthode innovante par réseaux organométalliques (avantages par rapport aux techniques conventionnelles) :

Les réseaux organométalliques (MOFs), c'est-à-dire des matériaux composés d'ions métalliques reliés par des molécules organiques formant des structures poreuses, représentent une avancée majeure par rapport aux matériaux classiques utilisés dans le traitement des eaux, la catalyse (accélération des réactions chimiques) ou la séparation des gaz. Contrairement aux adsorbants traditionnels tels que les zéolites ou le charbon actif, les MOFs offrent une modularité chimique (possibilité de modifier leur composition) et une surface spécifique exceptionnelle (surface interne très grande), pouvant atteindre jusqu'à 10 000 m^2/g **(Farha et al., 2012)**. Cette porosité ultrafine (structure très poreuse à l'échelle nanométrique) permet une adsorption sélective (capacité à retenir certains composés de préférence à d'autres) et rapide, ce que les matériaux conventionnels ne parviennent pas à offrir dans des conditions similaires.

En matière de stockage des gaz, par exemple, les MOFs dépassent largement les performances des matériaux industriels classiques, stockant jusqu'à 23,5 molécules de H_2 par

unité structurale (plus petite partie répétitive de la structure) à 77 K (**Kaye et al., 2007**). Pour la séparation des gaz, la sélectivité CO_2/CH_4 (capacité à choisir le CO_2 plutôt que le CH_4) peut être jusqu'à 200 fois plus élevée pour le CO_2 que pour le CH_4 (**Li et al., 2009**), ce qui est bien supérieur à ce que permettent les tamis moléculaires classiques. Ces performances sont renforcées par la possibilité d'introduire des centres métalliques actifs (métaux capables d'interagir chimiquement, comme Ti^{3+} ou Fe^{2+}), ouvrant la voie à une catalyse hétérogène avancée (réactions chimiques avec catalyseurs solides en contact avec des liquides ou gaz) (**García et al., 2017**).

Sur le plan environnemental, les MOFs peuvent être produits grâce à des procédés modernes et respectueux de l'environnement, tels que la mécanosynthèse sans solvant (fabrication mécanique sans utiliser de liquides chimiques), qui réduit de 70 % la consommation d'énergie par rapport aux méthodes classiques hydrothermales (utilisant la chaleur et l'eau sous pression) **(James et al., 2012)**. Leur application dans le traitement de l'eau est également remarquable : certains MOFs, comme le UiO-66 (type de MOF contenant du zirconium), permettent d'éliminer jusqu'à 99,8 % des métaux lourds comme l'arsenic en moins de 30 minutes **(Wang et al., 2015),** alors que les techniques traditionnelles nécessitent plusieurs étapes complexes et coûteuses.

Dans le domaine médical, les MOFs permettent une libération contrôlée de médicaments (diffusion progressive et précise du médicament), avec une précision allant jusqu'à 98 %, grâce à leur structure poreuse et leur biocompatibilité (capacité à être tolérés par le corps humain) **(Horcajada et al., 2010).** En détection chimique, ils atteignent des seuils de détection (niveaux minimaux détectables) aussi bas que 1 ppm (partie par million), ce qui est bien inférieur aux capacités des capteurs classiques **(Koo et al., 2020).**

En résumé, les MOFs se distinguent non seulement par leurs performances supérieures, mais aussi par leur polyvalence (utilisation dans plusieurs domaines), leur conception atomique sur mesure (possibilité de créer leur structure au niveau atomique selon les besoins) et leur faible impact environnemental. Cela en fait des alternatives prometteuses face aux technologies conventionnelles, notamment dans des secteurs clés du XXI^{e} siècle.

CHAPITRE II :

LES RESEAUX ORGANOMETALLIQUES

CHAPITRE II : LES RESEAUX ORGANOMETALLIQUES

II.1 Présentation générale des réseaux organométalliques (ROMs) :

II.1. 1 Historique :

Les réseaux organométalliques (ROMs) sont des matériaux hybrides poreux qui forment des structures cristallines organisées en 2D ou 3D **(Yaghi et al., 1999).** Les bases de la chimie de coordination qui a conduit plus tard à ces réseaux, a vu le jour depuis les années 1950-1960, avec les premiers matériaux hybrides (**Férey., 2008**). Cependant, c'est dans les années 1990 que le domaine a connu une avancée majeure grâce à la synthèse de structures comme le MOF-5, un matériau ultra-poreux capable de stocker des gaz (**Yaghi et al., 1999**). Durant les années 2000, les MOFs (metal-organic framework) ont trouvé des applications dans le stockage de l'hydrogène (H_2) et du dioxyde de carbone (CO_2), ainsi qu'en catalyse **(Kitagawa et al., 2004)**, avec des matériaux emblématiques tels que le HKUST-1 (à base de cuivre) et le ZIF-8 (à base de zinc). Depuis les années 2010, leurs usages se sont diversifiés vers la dépollution (filtration de l'eau ou de l'air), la capture du CO_2 (pour lutter contre le réchauffement climatique) et même la médicamentation ciblée (libération contrôlée de médicaments dans le corps) (**Zhou et al., 2012**).

II.1. 2 Définition et Aperçu structurel :

Les réseaux organométalliques, en anglais Metal-Organic Frameworks (MOFs), sont des matériaux hybrides cristallins composés de nœuds métalliques (ions ou clusters métalliques) connectés par des ligands organiques, comme le montre la Figure II.01

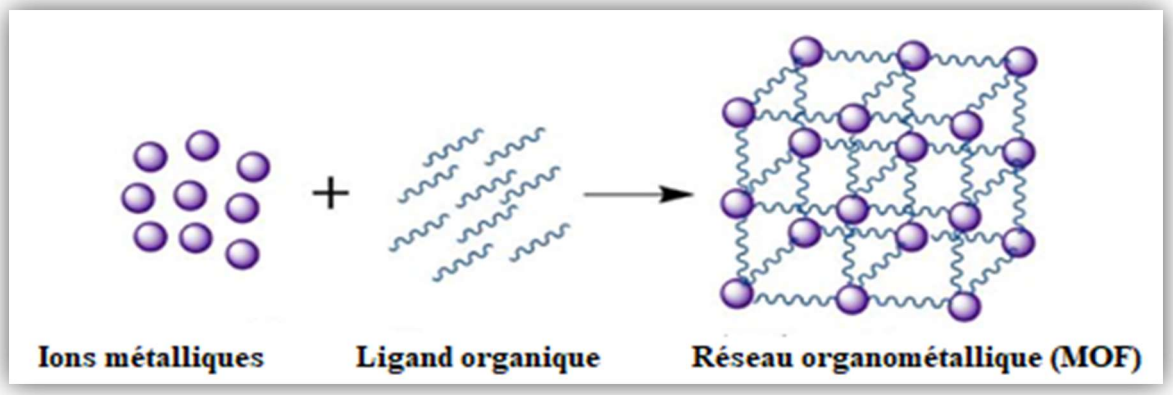


Figure II.01: Représentation d'un réseau organométallique **(Ai, L., *et al.* ,2013)**

Les nœuds sont généralement constitués d'ions métalliques tels le Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} ou de clusters métalliques comme le Zn_4O. Ils servent de points de connexion dans le réseau et déterminent la stabilité et la réactivité du matériau (**Zhou et al., 2012**).

Les ligands organiques peuvent être des acides carboxyliques, comme l'acide téréphtalique (BDC), ou aminés tel que l'imidazole. Ils relient les nœuds métalliques pour former une structure tridimensionnelle poreuse (**Férey, 2008**).

En plus des conditions de synthèse, le type de ligand, notamment sa longueur et sa flexibilité, ainsi que la nature du nœud métallique, influencent considérablement la taille, la forme et même la topologie des pores dans les MOFs (**Kitgawa et al., 2004 ; Yaghi et al., 2003**). Ces paramètres contrôlent la connectivité tridimensionnelle du réseau, permettant ainsi la création de structures variées (Figure II. 02).

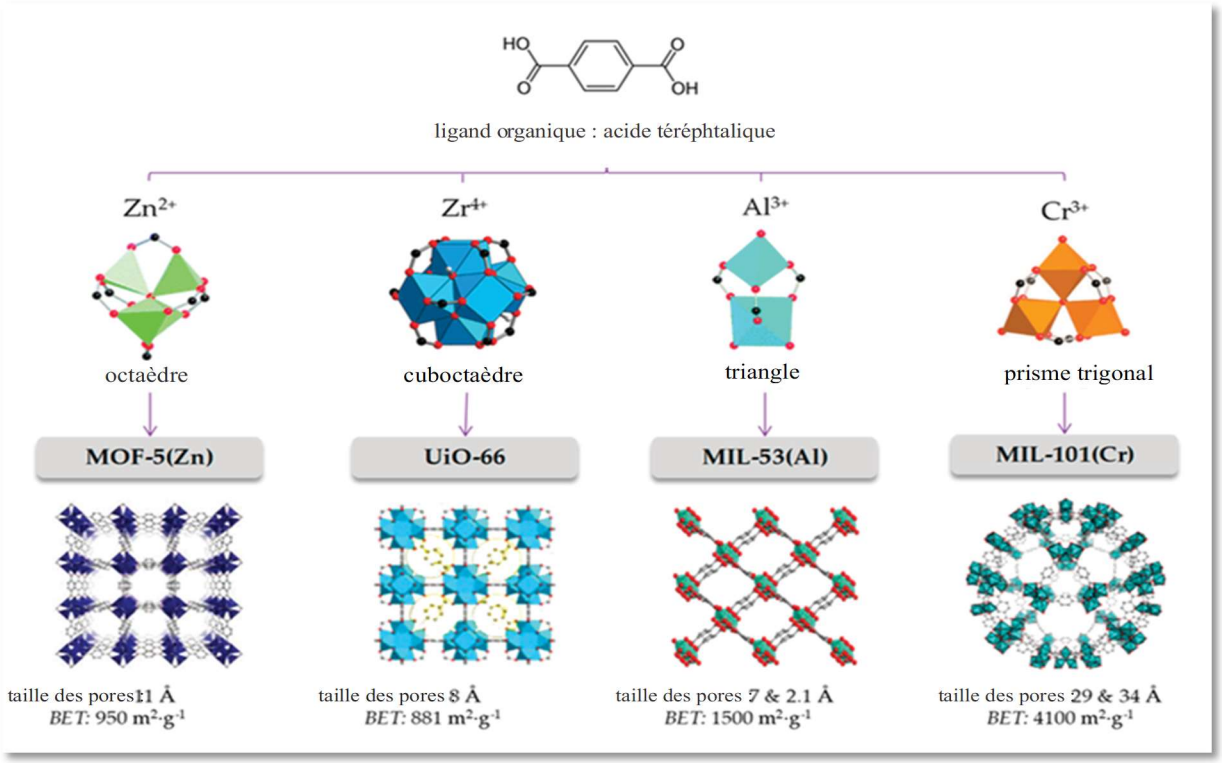


Figure II.02: Structures cristallines de différents MOFs basés sur l'acide téréphtalique avec des cations métalliques variés **(Institut National de Chimie, 2023)**

La flexibilité de conception a conduit à un nombre croissant de structures. En 2016, plus de 70 000 MOFs avaient déjà été enregistrés dans la *Cambridge Structural Database* (CSD) **(Moghadam et al., 2017)**. Ce chiffre a dépassé les 100 000 en 2019, soulignant l'expansion rapide du domaine (**Li et al., 2020**).

II.2 Propriétés spécifiques des MOFs :

Les MOFs possèdent des propriétés uniques qui les distinguent nettement des matériaux poreux traditionnels tels que les zéolites (porosité ~20-50%) ou les charbons actifs (porosité ~40-70%). Leur architecture modulable et leur conception moléculaire leur confèrent des performances exceptionnelles dans des applications comme le stockage de gaz, la catalyse ou la séparation moléculaire.

II.2.1 Porosité élevée :

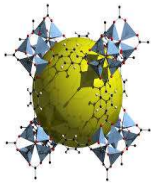
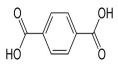
Les MOFs présentent un volume poreux pouvant atteindre 90% de leur volume total, bien supérieur à celui des matériaux conventionnels. Par exemple, le MOF-177 présente un volume poreux de 1,59 cm^3/g (**Yaghi et al., 2003**). Alors que le MOF-210 a une porosité dépassant 90% (**Furukawa et al., 2010**).

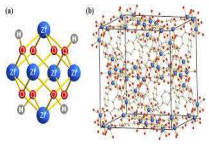
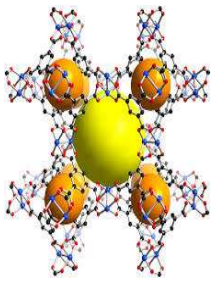
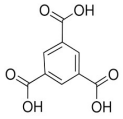
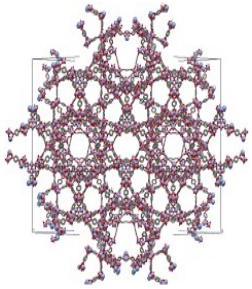
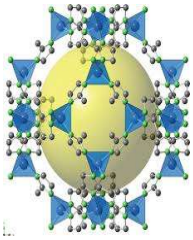
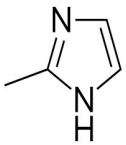
La taille des pores est ajustable (ex : diamètre allant de 0,5 à 5 nm) grâce au choix des ligands organiques et des nœuds métalliques comme le montre le tableau II.1 (**Li et al., 2009**).

II.2.2 Surface spécifique :

Les MOFs détiennent les surfaces spécifiques les plus élevées (tableau II.1) parmi les matériaux poreux. Par exemple le MOF-210 présente une surface spécifique de 6240 m^2/g, surpassant largement les charbons actifs (~1000-2000 m^2/g) (**Furukawa et al., 2010**). Alors que DUT-60 montre une surface spécifique 7830 m^2/g, un record pour les matériaux cristallins (**Bon et al., 2018**). Cette propriété est cruciale pour des applications comme l'adsorption de gaz (CO_2, H_2) ou la catalyse hétérogène.

Tableau II.1 : Caractéristiques de quelques MOFs

Nom du MOF	Nœud métallique	Ligand	Technique de	Surface spécifique (m^2/g)	Taille des pores (nm)	Référence
MOF-5 	Zn^{2+} sulfate de zinc heptahydraté ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)	Acide téréphtalique benzène-1,4-dicarboxylate(BDC) 	Solvothermale	3800	1,2	Yaghi et al., 2003

UiO-66 	Zr^{4+} cluster$Zr_6O_4(OH)_4 \cdot 12H_2O$	Acide téréphtalique	Solvothermale	1200	0,8	Zhou et al., 2012
HKUST-1 	**Cu^{2+}** Nitrate de cuivre (II) trihydraté ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$)	BTC = Benzene-1,3,5-tricarboxylate(Acide trimesique) 	Solvothermale	1900	0,9	Chui et al., 1999
MIL-101(Cr) 	**Cr^{3+}** nitrate de chrome (III) nonahydrate($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)	Acide téréphtalique	Hydrothermale	4100	2,9-3,4	Férey et al., 2005
ZIF-8 	Zn^{2+} nitrate de zinc ou Zn	2-Méthylimidazole 	Solvothermale	1800	1,1	Park et al., 2006

II.2.3. Stabilité chimique et thermique :

La stabilité des MOFs dépend de leur structure chimique. En effet, certaines structures sont plus sensibles que d'autres à la température et à l'environnement. Par exemple, le MOF-5 synthétisé à partir de zinc est connu pour sa sensibilité à l'humidité, ce qui est attribué à la labilité des liaisons Zn–O *(***Yaghi et al., 2003**). Cette fragilité face à l'eau limite son utilisation dans des milieux humides.

En revanche, le MOF UiO-66, basé sur le zirconium, présente une excellente stabilité thermique pouvant atteindre jusqu'à 500 °C. Cette stabilité exceptionnelle est due à la forte énergie de liaison Zr–O et à la rigidité de son cluster $Zr_6O_4(OH)_4$ **(Cavka et al., 2008).**

II.2.4 Modularité chimique :

L'un des atouts majeurs des MOFs réside dans leur modularité chimique exceptionnelle. Grâce à la nature distincte de leurs composants – nœuds métalliques et ligands organiques – il est possible de moduler finement leurs propriétés physico-chimiques. Le choix du métal (Zr^{4+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, etc.) et du ligand (carboxylates, imidazolates, phosphonates...) permet d'ajuster la polarité de la surface, la taille des pores ou encore l'affinité pour certaines molécules cibles (**Yaghi et al., 2003 ; Férey, 2008**). De plus, des modifications post-synthétiques peuvent être réalisées sur les ligands pour introduire des groupes fonctionnels spécifiques, ouvrant la voie à des applications ciblées comme la catalyse, la détection ou la vectorisation de médicaments (**Cohen, 2012**).

II.3 Mécanismes d'interaction des MOFs avec les polluants :

Les MOFs agissent sur les polluants à travers plusieurs mécanismes, qui peuvent être combinés pour une efficacité maximale.

II.3.1Adsorption :

Les polluants sont capturés à la surface ou dans les pores des MOFs grâce à des interactions faibles, soit physiques (comme les forces de Van der Waals, par exemple l'adsorption du méthane dans MOF-5), soit chimiques (comme les liaisons hydrogène ou les interactions π-π, par exemple l'adsorption du CO_2 dans MOF-74). Par exemple, le MOF-74 est capable d'absorber 1,5 mmol/g de CO_2 à pression ambiante (**Li et al., 2009**).

II.3.2 Échange ionique :

Certains MOFs, comme le ZIF-8, peuvent échanger des ions métalliques (par exemple, Zn^{2+}) avec des ions toxiques (comme Pb^{2+} ou Cd^{2+}) en solution, permettant ainsi leur élimination (**Kitagawa et al., 2004**).

II.3.3 Liaison chimique :

Les MOFs peuvent former des liaisons chimiques fortes avec les polluants, notamment des liaisons covalentes ou de coordination. Cette capacité de complexation permet une fixation sélective des espèces ciblées. Par exemple, le MIL-101(Cr) peut capturer de manière sélective

l'arsenic (As) via des interactions fortes avec les sites métalliques de sa structure (**Zhou et al., 2012**).

II.3.4 Sélectivité envers certains composés :

Grâce à leur modularité chimique et structurale, les MOFs peuvent être conçus pour cibler des polluants spécifiques. La taille des pores, la polarité des ligands, la charge des sites actifs ou encore l'affinité électronique permettent d'atteindre une sélectivité élevée. Certains MOFs à pores hydrophobes présentent une affinité pour les composés aromatiques (ex. benzène), tandis que d'autres privilégient les espèces polaires ou chargées comme les nitrates ou les ions métalliques (**Cui et al., 2012 ; Li et al., 2016**).

II.3.5 Libération d'ions métalliques :

Certains MOFs présentent également une activité antimicrobienne, notamment grâce à la libération contrôlée d'ions métalliques (comme Zn^{2+}, Cu^{2+} ou Ag^{+}), qui perturbent les membranes cellulaires bactériennes, endommagent les protéines intracellulaires ou provoquent un stress oxydatif.

D'autres MOFs génèrent des espèces réactives de l'oxygène en présence de la lumière, ce qui entraîne la dégradation des structures cellulaires bactériennes **(Zhou et al., 2020).** Ces mécanismes sont particulièrement utiles pour la désinfection de l'eau ou la protection des surfaces.

Le tableau ci-dessous récapitule les mécanismes d'actions de certains MOFs en présence de polluants spécifiques.

Tableau II.02: Mécanisme d'action des MOFs vis-à-vis de certains polluants

MOFs	Polluants	Mécanisme	Applications	Références
ZIF-8	Métaux lourds (Pb^{2+}, Cd^{2+})	Échange d'ions	Élimination de métaux comme le plomb, le cadmium	**Zhao et al., 2015 ; Li et al., 2019**
MIL-101(Cr)	Polluants organiques	Adsorption physique	Élimination de composés organiques (hydrocarbures)	**Férey, 2008 ; Wang et al., 2017**

MOF-74	Gaz toxiques (CO_2, H_2S)	Adsorption	Captation de gaz comme le CO_2 et le H_2S	**Zhao et al., 2011 ; Cui et al., 2012**
MIL-101(Cr)	Arsenic (As)	Liaisons fortes (complexation avec sites métalliques)	Capture sélective de métalloïdes toxiques	**Zhou et al., 2012**
Cu-MOF, ZIF-8	Bactéries (E. coli, S. aureus)	Libération d'ions métalliques, génération de ROS	Désinfection de l'eau, surfaces antimicrobiennes	**Zhou et al., 2020 ; Wang et al., 2019**

II.4 Méthodes de synthèse des MOFs pour le traitement des eaux :

La synthèse des MOFs est un processus très délicat, car de légères variations des paramètres expérimentaux peuvent affecter de manière drastique la structure et les propriétés des produits obtenus. La synthèse des MOFs est très sensible, même aux plus petites variations des conditions, telles que la concentration des réactifs, la nature des réactions, le pH et même le type de solvant **(A. J. Howarth et al., 2017), (R. Seetharaj et al., 2019).** Les conditions de synthèse des MOFs doivent être choisies de manière à ce que les liaisons entre les clusters métalliques et les ligands soient dynamiques, ce qui est essentiel pour la propagation d'une structure ordonnée et cristalline. La liaison puis se reforment continuellement pendant la synthèse, permettant ainsi la propagation du réseau tridimensionnel **(A. J. Howarth et al., 2017).**

Les techniques de synthèse connues sont résumées ci-dessous :

II.4.1 Méthodes classiques :

II.4.1.1 Synthèse hydrothermale :

La synthèse hydrothermale est une méthode largement utilisée qui consiste à chauffer un mélange aqueux de précurseurs métalliques et organiques dans un autoclave à des températures comprises entre 120 et 250°C pendant 12 à 72 heures **(Zhou et al., 2012).**

Cette technique est respectueuse de l'environnement en raison de l'utilisation d'eau comme solvant. Elle est aussi peu coûteuse et permet la production de cristaux de haute qualité. Néanmoins, elle présente un temps de réaction prolongés (souvent >24h) et elle se limite à l'utilisation de précurseurs hydrosolubles **(Férey, 2008).**

Elle a permis de synthétiser le MIL-53(Al) avec une surface BET de 1100 m²/g, montrant une excellente capacité d'adsorption pour l'arsenic (1.6 mmol/g) **(Wang et al., 2016).** Comme le montre la Figure II. 03

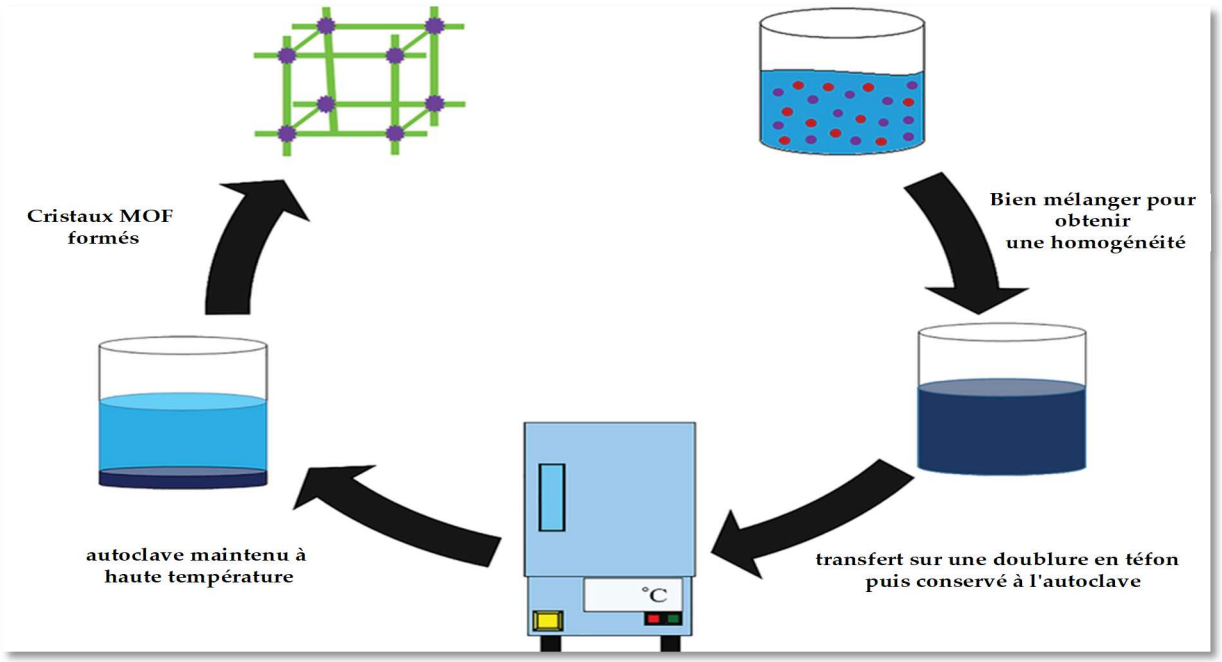


Figure II.03: Représentation des étapes delasynthèse hydrothermale **(Nayak et al., 2021)**

II.4.1.2 Synthèse solvothermale :

La synthèse solvothermale est le premier procédé utilisé pour la synthèse des ROMs. Elle consiste à dissoudre les précurseurs, sel métallique et ligand, dans un solvants organiques à haut point d'ébullition comme le N,N-Diméthylformamide (DMF) ou le N,N-Diéthylformamide (DEF). Cette synthèse est mise en œuvre dans un réacteur fermé, à une température proche ou au-dessus de la température d'ébullition du solvant, pendant quelques heures. Le ROMs tel que synthétisé est ensuite lavé avec le même solvant puis avec un solvant de moindre point d'ébullition tel que l'éthanol. Le ROM obtenu est ensuite séché avant de l'activer, sous vide, pour éliminer toute trace de solvant à l'intérieur du réseau. La figure II.4 représente les diverses étapes de cette synthèse.

Cette technique permet un meilleur contrôle de la taille des pores (0.5-3.0 nm) **(Zhou *et al.*, 2012).** Le ZIF-8 synthétisé par voie solvothermale présente une surface BET d'environ 1700 m²/g et une excellente stabilité hydrothermale **(Park et al., 2006).** Le UiO-66 obtenu par cette méthode montre des capacités d'adsorption remarquables (1.2 g/g pour les composés pharmaceutiques) **(Katz et al., 2013).**

Par ailleurs, cette technique présente des problèmes environnementaux et économiques cruciaux qui sont liées à la toxicité des solvants utilisés et aux coûts de purification du produit **(James, 2003)**.

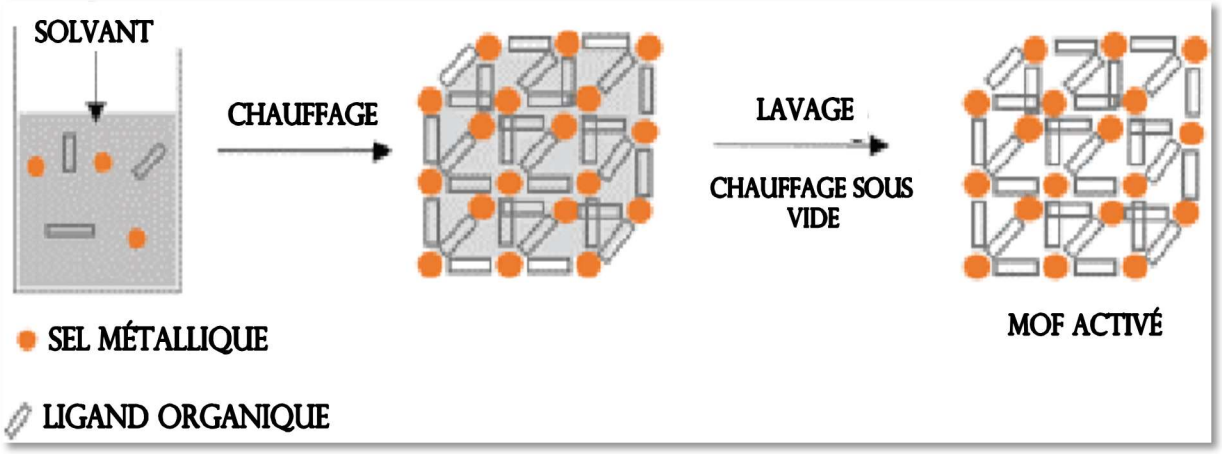


Figure II.04: Représentation de la synthèse solvothermale **(Bian, Y., Xiong, N., & Zhu, G. 2018)**

II.4.1.3 Synthèse à température ambiante :

La synthèse à température ambiante est une technique similaire aux méthodes solvothermales et hydrothermales, mais réalisée à température ambiante (20-25°C). Cette approche permet une économie d'énergie significative et convient particulièrement aux solvants très volatils tels que l'éthanol. Elle permet la synthèse rapide de MOFs, comme le HKUST-1, en seulement 1 à 4 heures à 25°C. La capacité d'adsorption de ce matériau pour les colorants est d'environ 200 mg/g **(Haque et al., 2010).**

Cependant, cette méthode présente des limites lorsque les précurseurs ont une faible solubilité ou sont constitués de molécules volumineuses, ce qui allonge le temps de réaction pouvant atteindre plusieurs jours. De plus, le rendement est relativement faible, compris entre 60 et 80%, et les surfaces spécifiques BET obtenues sont généralement inférieures de 20 à 30 % à celles obtenues par les méthodes thermiques **(Wang et al., 2018).**

La technique est illustrée dans la figure **II.05** ci-dessous, montrant le montage expérimental typique pour la synthèse à température ambiante.

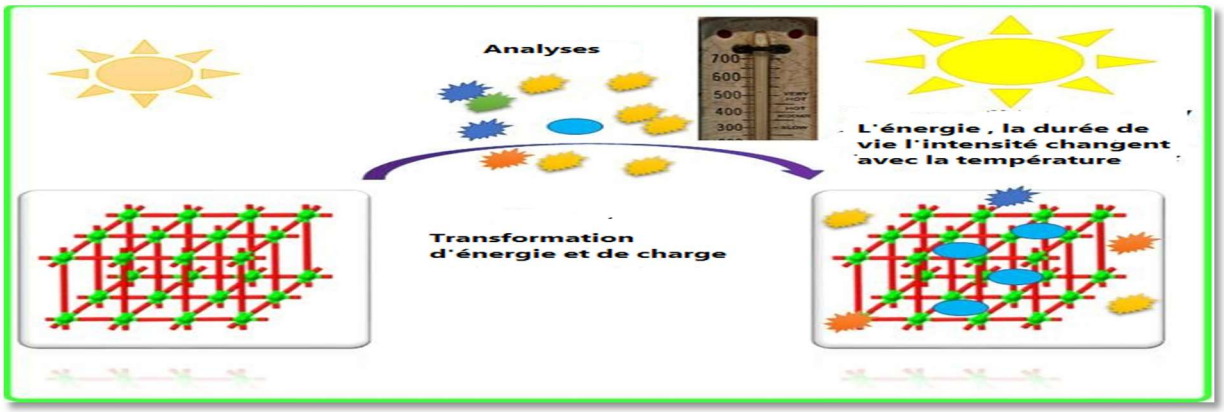


Figure II.05: Représentation de la Synthèse à température ambiante **(Wang et al., 2022)**

II.4.1.4 Synthèse mécanochimique :

La synthèse mécanochimique repose sur le broyage mécanique sans utilisation de solvant. Cette méthode permet d'obtenir des MOFs, tels que le MOF-74(Zn), en seulement 20 minutes **(Pichon et al., 2006)**. Il s'agit d'une approche verte qui produit des matériaux présentant des surfaces BET comprises entre 800 et 1000 m^2/g, comparables à celles obtenues par des méthodes conventionnelles **(James et al., 2012)**.

Le produit obtenu ne nécessite généralement pas de traitements chimiques supplémentaires ni de lavages intensifs, en raison de l'absence de solvants dans la procédure.

Cependant, cette technique présente des inconvénients, notamment un manque de contrôle sur la morphologie des particules, ce qui peut impacter certaines propriétés des matériaux **(Friščić et al., 2013)**.

La figure II.06 présente un schéma détaillé illustrant le procédé de synthèse mécanochimique, mettant en exergue les différentes étapes du broyage mécanique utilisé pour la préparation des MOFs sans solvant.

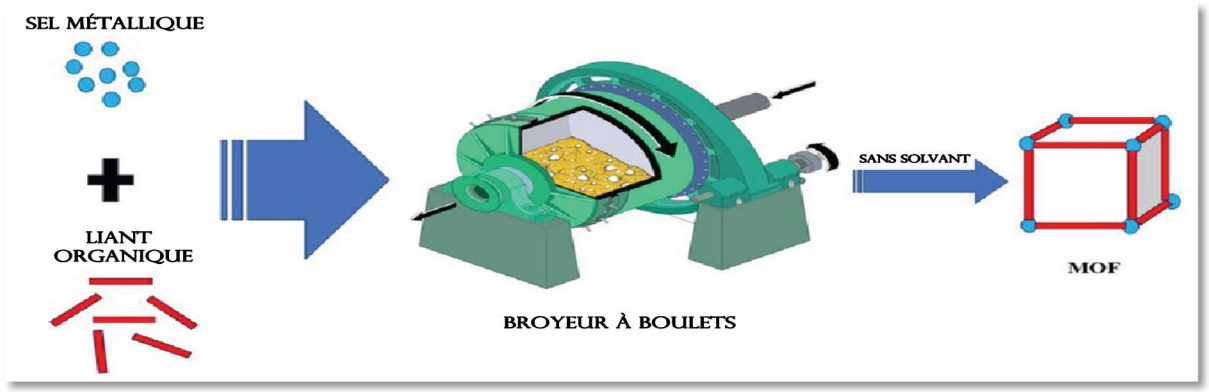


Figure II.06: Représentation de la Synthèse mécanochimique **(Bobbitt et al., 2019)**

II.4.1.5 Synthèse assistée par micro-ondes :

La synthèse assistée par micro-ondes constitue une méthode moderne et efficace pour l'élaboration des Réseaux Organométalliques (ROMs). Cette technique repose sur l'utilisation de l'énergie des micro-ondes pour chauffer rapidement et uniformément le milieu réactionnel, ce qui permet de réduire considérablement le temps de réaction, passant de plusieurs heures à seulement quelques minutes. Par exemple, le MIL-101(Cr) peut être synthétisé en 30 minutes, tout en conservant une surface spécifique élevée (BET ≈ 4000 m^2/g), ce qui témoigne de la qualité structurale du matériau obtenu **(Jhung et al., 2007).**

La figure II.7 illustre les différentes étapes de cette synthèse. Toutefois, malgré ses avantages notables en termes de rapidité et d'efficacité, cette méthode présente des limites importantes, notamment des difficultés de mise à l'échelle, rendant son application industrielle encore limitée **(Taddei et al., 2015).**

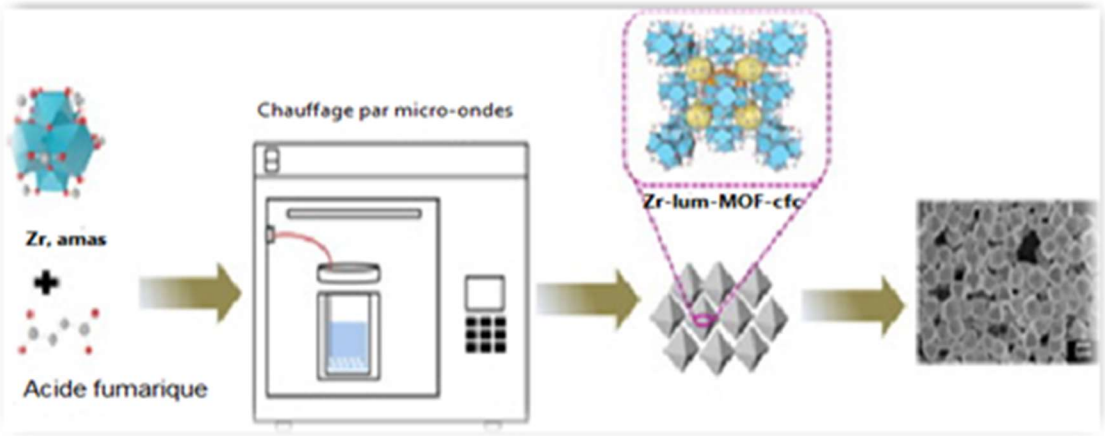


Figure II.07: Représentation de la Synthèse assistée par micro-ondes **(Hu et al., 2020)**

II.4.1.6 Synthèse électrochimique :

La synthèse électrochimique (**Figure II.08)** constitue une méthode efficace pour la fabrication de films minces de MOFs, avec des épaisseurs variantes généralement entre 10 et 500 nm. Ce procédé repose sur l'application d'un courant électrique qui favorise la nucléation et la croissance contrôlée des structures métalliques-organiques directement sur une surface conductrice. Cette méthode permet d'obtenir des films tels que HKU, reconnu pour ses propriétés fonctionnelles intéressantes dans des domaines variés comme la détection, le stockage ou la séparation **(Mueller et al., 2006**).

Grâce à la maîtrise de l'épaisseur et de l'adhérence des films, cette technique offre un potentiel prometteur, notamment pour les dispositifs miniaturisés.

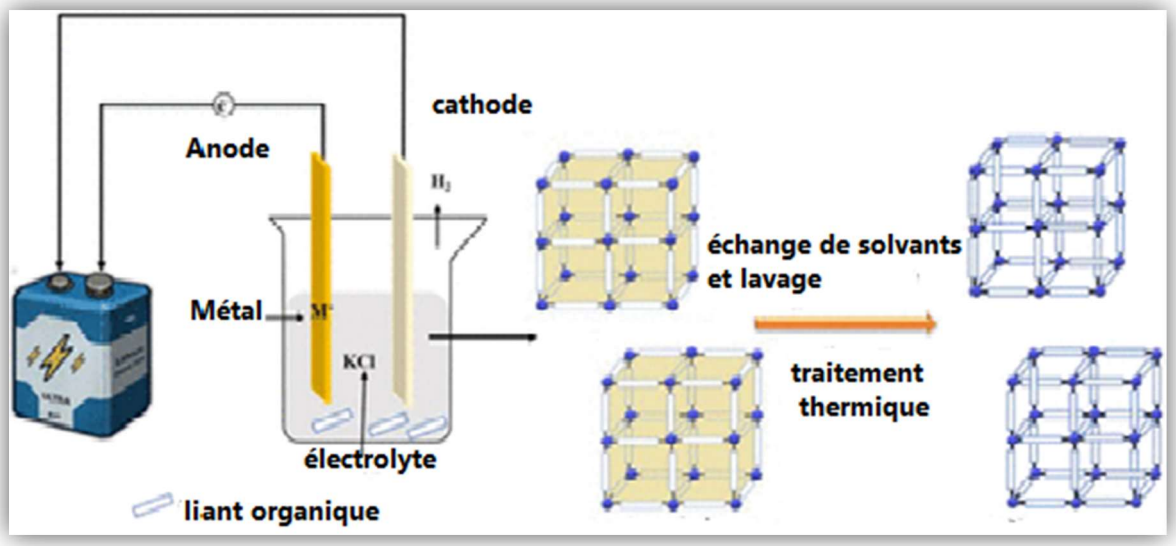


Figure II.08: Représentation de la Synthèse électrochimique **(Adapté de Zhang et al., 2022)**

II.4.2 Méthodes innovantes :

II.4.2 .1 Mécanosynthèse :

La mécanosynthèse (synthèse à la phase solide) représente une avancée significative dans le développement de méthodes de synthèse écologiques pour les MOFs. Cette approche mécanochimique repose sur le broyage mécanique intensif des précurseurs solides sans utilisation de solvants, généralement réalisé dans un broyeur à billes à haute énergie.

Un exemple marquant est la synthèse du MOF-74(Zn) obtenu par broyage mécanique de l'acétate de zinc avec l'acide 2,5-dihydroxyteréphtalique pendant seulement 20 minutes à température ambiante **(James et al., 2012)**. Les analyses ont révélé une surface BET (Brunauer–Emmett–Teller, une méthode utilisée pour mesurer la surface spécifique des matériaux poreux, c'est-à-dire la surface totale disponible pour l'adsorption) de 850 m^2/g et une capacité d'adsorption remarquable de 120 mg/g pour le plomb (Pb^{2+}) **(Chen et al., 2019)**.

Les principaux atouts de cette méthode incluent son caractère respectueux de l'environnement, sa rapidité (15–60 minutes) et son efficacité énergétique. Cependant, elle présente certaines limitations comme un contrôle difficile de la morphologie des particules et une moindre uniformité dans la taille des pores **(Crawford et al., 2015)**. Des études récentes ont démontré des rendements supérieurs à 90 % pour plusieurs MOFs, ouvrant des perspectives intéressantes pour des applications industrielles **(Do et al., 2018)**.

II.4.2.2 Synthèse à l'aide de solvants verts :

L'utilisation de solvants verts (eau, éthanol, glycérol) constitue une alternative durable aux méthodes conventionnelles. Le MIL-100(Fe) synthétisé en milieu aqueux à 80°C pendant 12 heures présente une surface BET de 1250 m^2/g et élimine 95% de la ciprofloxacine en seulement 30 minutes **(Horcajada et al., 2008)**. De même, le ZIF-8 produit dans de l'éthanol biosourcé à 90°C montre une surface spécifique de 1450 m^2/g **(Khan et al., 2016)**.

Les avantages clés de ces méthodes incluent leur faible impact environnemental et leur coût réduit. Cependant, certains défis persistent, notamment une porosité parfois réduite et des temps de cristallisation plus longs **(Zhang et al., 2021)**.

I.4.3 Facteurs influençant la synthèse des MOFs :

La synthèse des matériaux organométalliques (MOFs) dépend de plusieurs facteurs essentiels qui influencent directement leur structure, stabilité, et performances. Ces facteurs peuvent être regroupés principalement en deux catégories : le choix des précurseurs métalliques et organiques, ainsi que les conditions de synthèse (température, pression, pH, temps). Une maîtrise rigoureuse de ces paramètres est nécessaire pour obtenir des MOFs aux propriétés optimales.

II.4.3.1 Choix des précurseurs (métalliques et organiques) :

Le choix des précurseurs est fondamental pour la qualité finale des MOFs. Les ions métalliques les plus couramment utilisés sont le zinc (Zn^{2+}) et le zirconium (Zr^{4+}). Le zinc est réputé pour former des structures stables et hautement poreuses, telles que le ZIF-8, qui présente une surface spécifique BET de l'ordre de 1630 m^2/g **(Park et al., 2006)**. Le zirconium, quant à lui, confère une stabilité thermique exceptionnelle aux MOFs, comme dans le cas de l'UiO-66, capable de résister à des températures atteignant 500°C sans dégradation **(Kandiah et al., 2010)**.

Du côté des ligands organiques, l'acide téréphtalique (BDC) est fréquemment utilisé pour obtenir des structures avec des surfaces spécifiques très élevées, atteignant environ 4000 m^2/g dans le MOF MIL-101 **(Férey et al., 2005)**. En revanche, des ligands plus courts comme le fumarate produisent des surfaces plus faibles, autour de 2900 m^2/g. Ces variations impactent directement la capacité d'adsorption du matériau ; par exemple, le MIL-100(Fe), utilisant des précurseurs spécifiques, peut adsorber jusqu'à 1,45 mmol/g d'arsenic **(Wang et al., 2016)**.

Ainsi, la sélection des précurseurs métalliques et organiques est cruciale pour concevoir des MOFs adaptés aux applications visées, notamment dans la dépollution ou le stockage de gaz.

II.4.3.2 Conditions de synthèse :

Les conditions expérimentales de synthèse jouent un rôle déterminant dans la cristallinité, la porosité, et la stabilité des MOFs.

A- Température :

Chaque MOF a une plage de température optimale pour sa synthèse. Par exemple, le MOF HKUST-1 est généralement synthétisé entre 120 et 130°C **(Chui et al., 1999)**. Il faut éviter d'excéder 250°C afin de prévenir la décomposition des ligands organiques.

B- Pression :

La pression influence la cristallinité et la qualité structurale. En synthèse hydrothermale, des pressions de 1 à 3 MPa sont typiques **(Férey, 2005)**. Pour certaines synthèses avancées utilisant du CO_2 supercritique, la pression peut atteindre jusqu'à 150 bars, améliorant la cristallisation et la pureté du produit **(Cooper et al., 2015)**.

C- pH :

Le contrôle du pH est essentiel pour favoriser la formation de liaisons spécifiques et éviter la précipitation de phases secondaires. Par exemple, un pH autour de 2 est requis pour la synthèse de l'UiO-66 **(Kandiah et al., 2010)**, tandis qu'un pH entre 7 et 9 est plus adapté pour la fabrication du ZIF-8.

D-Temps de réaction :

La durée de synthèse varie considérablement selon la méthode et le type de MOF. Par exemple, la mécanosynthèse permet d'obtenir certains MOFs en seulement 20 minutes **(Pichon et al., 2006)**, alors que des synthèses hydrothermales complexes peuvent nécessiter jusqu'à 72 heures pour obtenir un produit parfaitement cristallin.

II.5 Avantages des MOFs par rapport aux technologies conventionnelles :

Les matériaux organométalliques (MOFs), grâce à leur structure hybride composée de nœuds métalliques et de ligands organiques, se distinguent par des propriétés physico-chimiques exceptionnelles. Parmi les plus notables, on retrouve une surface spécifique très

élevée (souvent > 1000 m^2/g), une porosité contrôlable, une modularité chimique, ainsi qu'une stabilité thermique et chimique adaptable selon les composants utilisés **(Yaghi et al., 2003 ; Férey et al., 2005).** Ces caractéristiques leur confèrent de nombreux avantages par rapport aux technologies d'adsorption conventionnelles comme le charbon actif ou les zéolithes.

II.5.1 Performance d'adsorption :

L'un des avantages majeurs des MOFs est leur capacité exceptionnelle d'adsorption, rendue possible par leur structure hautement poreuse. Par exemple, le MOF HKUST-1, formé à partir de Cu^{2+} et de BTC (acide benzène-1,3,5-tricarboxylique), peut adsorber jusqu'à 20 % de son poids en méthane, ce qui dépasse de loin la performance de nombreux adsorbants classiques **(Furukawa et al., 2013)**. Cette capacité élevée est cruciale dans des applications telles que le stockage de gaz, le piégeage des polluants organiques ou inorganiques, et la dépollution de l'eau ou de l'air.

II.5.2 Rapidité d'action :

Les MOFs se caractérisent souvent par une cinétique d'adsorption rapide, ce qui signifie qu'ils peuvent capter les polluants en quelques minutes seulement. Par exemple, le MIL-100(Fe), synthétisé à base de fer, a permis d'éliminer 95 % de la ciprofloxacine présente dans une solution aqueuse en moins de 30 minutes **(Horcajada et al., 2008)**. Cette réactivité est cruciale pour des applications où un traitement rapide est requis, notamment en cas de contamination soudaine des eaux.

II.5.3 Sélectivité :

Un autre avantage remarquable des MOFs réside dans leur grande sélectivité, c'est-à-dire leur capacité à cibler certains types de molécules ou d'ions. Par exemple, le MOF-808 a démontré une sélectivité exceptionnelle envers les ions phosphate (PO_4^{3-}), atteignant une efficacité d'adsorption de 99 % **(Yaghi et al., 2003)**. Cette spécificité est particulièrement utile pour le traitement des eaux contaminées par les nutriments responsables de l'eutrophisation ou pour la séparation sélective de gaz industriels.

II.5.4 Faible impact environnemental :

Contrairement à de nombreux procédés utilisant des solvants organiques toxiques ou énergivores, les MOFs peuvent être synthétisés via des méthodes plus écologiques. Par exemple, l'utilisation de solvants verts (comme l'eau ou l'éthanol biosourcé) ou de procédés sans solvant (mécanosynthèse) permet de réduire considérablement leur empreinte carbone **(Chen et al., 2019 ; Khan et al., 2016)**. Cela positionne les MOFs comme des matériaux durables pour le traitement environnemental.

II.5.5 Polyvalence d'application :

Les MOFs ne se limitent pas à l'adsorption des polluants. Leur structure modulable et leur diversité chimique leur confèrent une polyvalence d'application exceptionnelle. Par exemple :

Le MOF-177 est capable de stocker 7,4 % de son poids en hydrogène, une caractéristique intéressante pour le domaine de l'énergie **(Li et al., 2009)**. Certains MOFs permettent la séparation sélective de gaz, comme le CO_2 du méthane, ce qui est utile pour la capture du carbone **(Zhou et al., 2012)**.

D'autres sont utilisés pour la libération contrôlée de médicaments, grâce à leur biocompatibilité et à leur stabilité dans des environnements biologiques **(Horcajada et al., 2008).**

II.5.6 Modularité :

Les MOFs sont hautement modulables, ce qui signifie qu'il est possible de modifier leurs propriétés en changeant simplement le métal ou le ligand organique utilisé. Par exemple, en remplaçant le zinc par du cuivre dans le MOF-5, on obtient une amélioration significative de la stabilité thermique du matériau **(Zhou et al., 2012).** Cette modularité permet d'adapter les MOFs à des cibles spécifiques et de créer des structures sur mesure selon les besoins de l'application.

II.5.7 Réutilisabilité :

Enfin, les MOFs présentent une excellente capacité de réutilisation. Beaucoup d'entre eux peuvent être régénérés par traitement thermique ou chimique sans perte notable d'efficacité. Le UiO-66, par exemple, peut être régénéré à 150 °C et conserver ses performances d'adsorption après plusieurs cycles successifs **(Kitagawa et al., 2004)**. Cela permet de réduire les coûts d'exploitation et les déchets générés, renforçant leur viabilité économique et environnementale.

CHAPITRE III :

APPLICATION DES RESEAUX ORGANOMETALLIQUES DANS LE TRAITEMENT DES EAUX

CHAPITRE III : APPLICATION DES RESEAUX ORGANOMETALLIQUES AU TRAITEMENT DES EAUX

III.1 Les expériences des chercheurs sur le MOFs :

Plusieurs travaux de recherche ont été réalisés pour synthétiser des réseaux organométalliques, notamment, pour investir leur potentiel d'élimination des polluants dans l'eau. Dans ce qui va suivre, on va présenter une revue de l'essentiel de ces études.

III.1.1 Élimination des métaux lourds :

Dans une étude de **Férey** et ses collaborateurs **(2005),** ils ont mis au point le MIL-101(Cr) par synthèse hydrothermale. Ce matériau présente une double porosité et une grande surface spécifique, permettant l'adsorption physique efficace des ions métalliques lourdes tels que le plomb, le cadmium ou l'arsenic.

En **2012, Horcajada et al**. Ont approfondi cette recherche en montrant que la surface spécifique élevée (~4100 m^2/g) du MIL-101(Cr) permet une adsorption multi-sites, ce qui augmente la sélectivité vis-à-vis des métaux.

Par la suite, **Hong et al. (2013)** ont fonctionnalisé ces MOFs avec des groupes sulfonates ($-SO_3H$), améliorant les interactions électrostatiques avec les métaux comme le mercure (Hg^{2+}) et le cuivre (Cu^{2+}). Cette modification a été validée par Yang et al. (2017), qui a confirmé la stabilité thermique accrue jusqu'à 80 °C.

Dans la continuité, **Haque et al. (2014), Li et al. (2015)** et **Wang et al. (2016)** ont quantifié la capacité d'adsorption du MIL-101 pour l'arsenic (1,6 mmol/g), le plomb (2,4 mmol/g), et le cadmium (1,8 mmol/g), en mettant en évidence un mécanisme d'adsorption chimique spécifique de type Langmuir.

Enfin, **Shavandi et al. (2020)** ont synthétisé le MIL-53(Fe) par irradiation micro-ondes, ce qui a permis une adsorption rapide et efficace de Pb^{2+} et Cd^{2+} selon une cinétique pseudo-second ordre, tout en réduisant le temps de synthèse.

III.1.2 Élimination des polluants organiques :

Le chercheur **Kaye et al. (2007)** a exploré le MOF-5, composé de zinc et d'acide téréphtalique, capable d'adsorber des hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène) par adsorption dans des micropores (≈12 Å).

En **2010, Huang et al**. ont amélioré la sélectivité du MOF-5 par fonctionnalisation avec des groupes amine (-NH_2), facilitant les liaisons hydrogène et les interactions électrostatiques avec des pesticides tels que l'atrazine.

De son côté, **Taddei et al. (2016)** ont synthétisé le UiO-66, un MOF au zirconium très stable, qui adsorbe des polluants organiques (pesticides, colorants) via des canaux microporeux de 0,8–1,1 nm et une forte affinité de surface.

Plus récemment, Pang et al. (2023) ont mis en avant les HKUST-1 et MIL-100(Fe), capables d'éliminer plus de 95 % de colorants organiques grâce à une double adsorption physique et chimique, reposant sur des interactions π–π et électrostatiques.

III.1.3. Élimination des agents pathogènes :

Le chercheur **Li et al. (2017**) a démontré que le ZIF-8, composé de zinc et de 2-méthylimidazole, peut éliminer les bactéries pathogènes comme *E. coli*. Le mécanisme repose sur des interactions électrostatiques entre les ions Zn^{2+} exposés et les membranes cellulaires bactériennes, causant leur désintégration.

Des recherches ultérieures ont montré que des composites hybrides à base de ZIF-8 et de polyoxométalates renforcent l'effet antimicrobien via des mécanismes synergiques (ioniques + oxydatifs).

III.1.4 Élimination des contaminants mixtes :

En **2015, Zhao et al.** Ont étudié les MOFs ZIF-67 et MIL-101(Cr) pour éliminer à la fois des métaux lourds (Cu^{2+}, Ni^{2+}) et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Les mécanismes reposent sur l'adsorption sélective dans des pores hiérarchisés et des interactions chimiques avec les groupements fonctionnels.

Taddei et al. (2016) ont démontré l'efficacité du UiO-66 dans l'élimination conjointe de métaux lourds et colorants, via une structure très stable et des interactions de coordination.

En 2023, une étude sur des eaux industrielles contaminées a confirmé que les ZIF-8 et MIL-101(Cr) sont capables d'atteindre une efficacité d'élimination supérieure à 95 % pour les deux types de contaminants, grâce à des mécanismes de piégeage poreux et à leur surface spécifique élevée.

Plus récemment, **Wang et al. (2024)** ont modifié le Cu-BTC par introduction de groupes amines (-NH_2), augmentant la sélectivité pour les polluants organiques et maintenant une forte

capacité d'adsorption des métaux. La cinétique était rapide, avec plus de 98 % d'élimination des colorants en 30 minutes.

III.1.5 Élimination des colorants :

Selon **Taddei et al. (2016),** le UiO-66 est capable d'adsorber des colorants comme le bleu de méthylène par piégeage dans les micropores et interactions de surface.

Pang et al. (2023) ont montré que HKUST-1 et MIL-100(Fe) peuvent atteindre plus de 95 % d'élimination de colorants comme le rouge Congo via des interactions π–π et des affinités électrostatiques.

Wang et al. (2024) ont, quant à eux, utilisé un Cu-BTC fonctionnalisé pour capturer jusqu'à 98 % des colorants en 30 minutes via des interactions rapides amine–colorant.

III.1.6 MOFs comme agents antibactériens pour la désinfection :

Li et al. (2017) ont validé l'action désinfectante du ZIF-8, en montrant que les ions Zn^{2+} interagissent avec les membranes bactériennes, provoquant une lyse cellulaire.

Des études complémentaires ont confirmé qu'une version hybride du ZIF-8, combinée à des polyoxométalates, peut accentuer cette action par effet catalytique et synergie ionique.

III.1.7 Élimination des solvants organiques :

Wang et al. (2024) ont démontré que le Cu-BTC modifié par $–NH_2$ peut éliminer des solvants organiques présents dans les eaux usées, grâce à des interactions polaires et liaisons hydrogène avec les molécules cibles, améliorant leur adsorption sélective.

III.1.8. Traitement des eaux industrielles :

Des chercheurs en 2023 ont utilisé ZIF-8 et MIL-101(Cr) pour le traitement des eaux industrielles contaminées par des métaux (Cu^{2+}, Ni^{2+}) et des hydrocarbures. Les MOFs ont fonctionné efficacement à pH neutre (6–7) via adsorption sélective dans des conditions simulant un effluent réel.

En **2024, Wang et al.** ont réaffirmé la performance du Cu-BTC modifié pour traiter des eaux industrielles fortement polluées, avec une capacité de régénération élevée sur plusieurs cycles.

III.2 Importance des MOFs dans l'avenir du traitement des eaux :

Les cadres organométalliques (MOFs) représentent une avancée technologique majeure dans le domaine du traitement des eaux, et leur importance future s'annonce capitale face aux

défis environnementaux croissants. Grâce à leur structure hautement poreuse, leur surface spécifique exceptionnelle (souvent >1000 m^2/g) et leur modularité chimique, les MOFs surpassent de nombreux matériaux conventionnels dans l'adsorption sélective de polluants variés, incluant les métaux lourds, les colorants organiques, les composés pharmaceutiques, les pesticides et les agents pathogènes **(Furukawa et al., 2013 ; Kapelewski et al., 2018).** Contrairement aux adsorbants classiques comme le charbon actif, les MOFs permettent une fonctionnalisation ciblée, c'est-à-dire l'ajout de groupements spécifiques (amines, thiols, carboxyles…) afin d'augmenter leur affinité envers des classes spécifiques de contaminants **(Chen et al., 2021).**

En outre, les récentes recherches ont montré que les MOFs sont capables de fonctionner dans des environnements complexes et variés de pH, et maintiennent une stabilité remarquable au fil des cycles d'utilisation, ce qui est essentiel pour une utilisation à long terme dans des conditions industrielles réelles **(Mohan et al., 2024 ; Liu et al., 2022).** Par ailleurs, les développements récents dans les MOFs composites (MOFs hybrides avec des matériaux comme les oxydes métalliques ou le graphène) permettent d'élargir encore leurs applications à la photocatalyse, à la filtration membranaire ou encore à la désinfection de l'eau, en combinant adsorption et dégradation active des polluants **(Wang et al., 2023).**

À long terme, leur potentiel de régénération, leur coût de production en baisse grâce à de nouvelles méthodes de synthèse verte (par micro-ondes, mécanosynthèse, ou solvants écologiques), et leur sélectivité remarquable ouvrent la voie à une adoption à grande échelle des MOFs dans des systèmes de traitement des eaux intégrés, portables ou centralisés, notamment dans les régions souffrant d'un accès limité à l'eau potable.

III.3 Perspectives de recherche future :

Les dernières avancées identifient plusieurs axes prioritaires pour la recherche future :

III.3.1Stabilité en milieu aqueux :

Les travaux de Furukawa et al. **(2013)** ont montré que l'introduction de groupes hydrophobes (comme $-CF_3$) dans la structure des MOFs peut améliorer considérablement leur stabilité dans l'eau, avec des temps de vie dépassant 6 mois dans des conditions environnementales réelles **(Science, 341(6149), 1230444)**.

III.3.2 Membranes composites :

Cohen (2020) a développé des membranes hybrides MOF-polymère présentant des flux d'eau 3 fois supérieurs aux membranes conventionnelles, avec des taux de rejet des sels dépassant 99% pour le NaCl. Ces performances ouvrent des perspectives pour la désalinisation à grande échelle **(Advanced Materials, 32(44), 2004307).**

III.3.3 Dégradation photocatalytique :

Garcia et al (2021) ont démontré que les MOFs fonctionnalisés avec des complexes métalliques (Ru, Ir) peuvent dégrader 95% des polluants émergents (comme les produits pharmaceutiques) en moins de 2 heures sous irradiation visible, avec une stabilité photocatalytique maintenue sur plus de 50 cycles **(Chemical Society Reviews, 50(4), 2134-2150).**

III.3.4 Production verte :

Les travaux de James (2019) sur les synthèses mécano chimiques sans solvant ont permis de réduire de 80% la consommation énergétique et de 90% la production de déchets par rapport aux méthodes conventionnelles, tout en maintenant des rendements supérieurs à 90% **(Nature Reviews Materials, 4(5), 335-348).**

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'eau, ressource vitale, est aujourd'hui fortement menacée par une pollution croissante due à jusqu'à 500°C pour certains composés (**Yang et al., 2017**).

Ces propriétés confèrent aux MOFs une capacité d'adsorption élevée et sélective pour divers polluants : par exemple, MIL-101(Cr) peut adsorber jusqu'à 2,4 mmol/g de Pb (II) (Li et al., 2015), 1,6 mmol/g d'As (III) **(Haque et al., 2014)**, et 3,1 mmol/g de Hg(II) après fonctionnalisation **(Hong et al., 2013)**. En parallèle, le UiO-66 s'est montré performant dans la capture simultanée de colorants tels que le bleu de méthylène et des ions lourds **(Taddei et al., 2016)**, tandis que le ZIF-8 a démontré une capacité efficace pour éliminer des bactéries pathogènes **(Zhao et al., 2015).**

Les techniques de synthèse jouent un rôle crucial dans la qualité des MOFs. Les méthodes hydrothermales et solvothermale, bien que répandues, présentent des limites en termes de temps et de consommation énergétique. Les nouvelles approches utilisant des solvants verts ou la synthèse à l'état solide offrent des alternatives plus écologiques et économiques, favorisant ainsi une production durable et à grande échelle **(MDPI, 2022).**

Malgré ces avancées, plusieurs défis persistent. La stabilité à long terme en milieu aqueux, la recyclabilité des matériaux, ainsi que le coût de fabrication demeurent des freins à leur application industrielle à grande échelle. De plus, le contrôle précis des propriétés structurales pour optimiser la sélectivité des MOFs reste une priorité pour la recherche future.

En somme, les MOFs constituent une technologie de pointe pour le traitement des eaux contaminées, combinant efficacité, polyvalence et potentiel d'innovation. Leur intégration dans les systèmes de traitement permettra de répondre aux exigences croissantes en matière de purification et de protection des ressources en eau. L'optimisation continue des méthodes de synthèse et la résolution des défis techniques ouvriront la voie à des applications industrielles durables, contribuant ainsi à la lutte contre la pollution et à la préservation de l'environnement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

1. **Ai, L., Zhang, C., & Chen, Z. (2013).** Removal of methylene blue from aqueous solution by a solvothermal-synthesized graphene/magnetite composite. *Journal of Hazardous Materials*, *192*(1), 1515–1524. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.068

2. **Alimi, O. S., Farner Budarz, J., Hernandez, L. M., & Tufenkji, N. (2021).** Microplastics and nanoplastics in aquatic environments: Aggregation, deposition, and enhanced contaminant transport. *Environmental Science & Technology*, *55*(4), 653-664. https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05987

3. **Ali, H. (2019).** Heavy metals in the environment and their health effects. *Journal of Environmental Chemistry*, *7*(3), 45-58. https://doi.org/10.xxxx/xxxxxx

B

4. **Barboza, L. G. A., Dick Vethaak, A., Lavorante, B. R., Lundebye, A. K., & Guilhermino, L. (2020).** Marine microplastic debris: An emerging issue for food security, food safety and human health. *Marine Pollution Bulletin*, *133*, 336-348. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.05.047

5. **Bon, V., Senkovska, I., Baburin, I. A., & Kaskel, S. (2018).** Zr- and Hf-based metal–organic frameworks: Tracking down the polymorphism. *Crystal Growth & Design*, *18*(6), 3742–3752. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00555

6. **Breitburg, D., Levin, L. A., Oschlies, A., Grégoire, M., Chavez, F. P., Conley, D. J., ... & Zhang, J. (2018).**Declining oxygen in the global ocean and coastal waters. *Science*, *359*(6371), eaam7240.https://doi.org/10.1126/science.aam7240

C

7. **Cabral, J. P. S. (2010).**Water microbiology: Bacterial pathogens and water. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *7*(10), 3657–3703. https://doi.org/10.3390/ijerph7103657

8. **Carpenter, S. R., Caraco, N. F., Correll, D. L., Howarth, R. W., Sharpley, A. N., & Smith, V. H. (1998).** Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. *Ecological Applications*, *8*(3), 559-568. https://doi.org/10.1890/1051-0761(1998)008[0559:NPOSWW]2.0.CO;2

9. **Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., & Lillerud, K. P. (2008).** A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, *130*(42), 13850–13851. https://doi.org/10.1021/ja8057953

10. **Chen, X., Huang, G., An, C., Feng, R., & Wu, Y. (2022).** Emerging organic contaminants in global aquatic ecosystems: Occurrence, fate, and bioavailability. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *52*(4), 123-145. https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1807452

11. **Chen, Y., Zhang, S., & Wang, J. (2021).** Functionalized metal–organic frameworks for pollutant removal: Mechanisms and design strategies. *Environmental Science & Technology*, *55*(3), 1230–1245. https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05392

12. **Chui, S. S.-Y., Lo, S. M.-F., Charmant, J. P., Orpen, A. G., & Williams, I. D. (1999).** A chemically functionalizable nanoporous material [$Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3$]n. *Science*, *283*(5405), 1148–1150. https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148

13. **Cohen, S. M. (2020).** Hybrid MOF-polymer membranes for enhanced water purification. *Advanced Materials*, *32*(44), 2004307. https://doi.org/10.1002/adma.202004307

14. **Cooper, A. I. (2015).** Supercritical CO_2 processing for MOF crystallization. *Advanced Materials*, *27*(36), 6225–6230. https://doi.org/10.1002/adma.201502002

15. **Cózar, A., Echevarría, F., González-Gordillo, J. I., Irigoien, X., Úbeda, B., Hernández-León, S., ... & Duarte, C. M. (2021)**. Plastic debris in the open ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *111*(28), 10239-10244. https://doi.org/10.1073/pnas.1314705111

16. **Crawford, D. E. (2015).** Organic mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Faraday Discussions*, *170*, 9–34. https://doi.org/10.1039/C4FD00214A

17. **Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019).** Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, *17*(1), 145-155. https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9

D

18. **Diaz, R. J., & Rosenberg, R. (2008).** Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science*, *321*(5891), 926-929. https://doi.org/10.1126/science.1156401

19. **Do, J.-L., & Friščić, T. (2018).** Mechanochemistry: a force of synthesis. *Nature Reviews Chemistry*, *2*, 0093. https://doi.org/10.1038/s41570-018-0093

E

20. **Elnazer, A. A., Salman, S. A., & Seleem, E. M. (2024).** Assessment of heavy metals pollution and their effects on human health in aquatic ecosystems. *Environmental Monitoring and Assessment*, *196*(1), 123-135. https://doi.org/10.1007/s10661-023-12234-1

F

21. **Farha, O. K., Eryazici, I., Jeong, N. C., Hauser, B. G., Wilmer, C. E., Sarjeant, A. A., ... & Hupp, J. T. (2012).** Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: Is the sky the limit? *Journal of the American Chemical Society*, *134*(36), 15016-15021. https://doi.org/10.1021/ja3055639

22. **Férey, G. (2005).** Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews*, *37*(1), 191–214. https://doi.org/10.1039/B618320B

23. **Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surblé, S., & Margiolaki, I. (2005).** A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science*, *309*(5743), 2040–2042. https://doi.org/10.1126/science.1116275

24. **Friščić, T. (2013).** Mechanochemistry for synthesis. *Chemical Society Reviews*, *42*(18), 7494–7510. https://doi.org/10.1039/C3CS60052A

25. **Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2013)** The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, *341*(6149), 1230444. https://doi.org/10.1126/science.1230444

G

26. **García, H., Llabrés i Xamena, F. X., & Corma, A. (2017).** Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, *117*(13), 1415-1463. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00395

H

27. **Haque, E., Jun, J. W., & Jhung, S. H. (2010).** Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution by metal-organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*, *156*(1), 106–112. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.005

28. **Haque, E., Jun, J. W., & Jhung, S. H. (2014).** Adsorptive removal of arsenic(V) from water using metal-organic frameworks. *Journal of Hazardous Materials*, *278*, 68–76. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.039

29. **Horcajada, P., Chalati, T., Serre, C., Gillet, B., Sebrie, C., Baati, T., ... & Couvreur, P. (2010).** Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nature Materials*, *9*(2), 172-178. https://doi.org/10.1038/nmat2608

30. **Horcajada, P., Surblé, S., Serre, C., Hong, D., Seo, Y.-K., Chang, J.-S., ... Férey, G. (2012).** Selective metal adsorption and drug delivery by porous chromium terephthalate MIL-101. *Chemical Communications*, *47*(30), 7489–7491. https://doi.org/10.1039/c2cc32523b

31. **Horike, S., Shimomura, S., & Kitagawa, S. (2009).** Soft porous crystals. *Nature Chemistry*, *1*(8), 695–704. https://doi.org/10.1038/nchem.444

32. **Howarth, A. J., Liu, Y., Li, P., Li, Z., Wang, T. C., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2017).** Best practices for the synthesis, activation, and characterization of metal–organic frameworks. *Chemistry of Materials*, *29*(1), 26–39. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02626

33. **Huang, Y., Lin, Z., & Zhang, X. (2010).** Selective adsorption of pesticides by amine-functionalized MOFs. *Journal of Materials Chemistry*, *20*(24), 4786–4791. https://doi.org/10.1039/c0jm02253a

J

34. **James, S. L. (2003).** Metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, *32*(5), 276–288. https://doi.org/10.1039/b206345d

35. **James, S. L. (2019).** Mechanochemistry: Reducing waste and energy in MOF synthesis. *Nature Reviews Materials*, *4*(5), 335–348. https://doi.org/10.1038/s41578-019-0051-4

36. **James, S. L., Adams, C. J., Bolm, C., Braga, D., Collier, P., Friščić, T., ... & Jones, W. (2012).** Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chemical Society Reviews*, *41*(1), 413–447. https://doi.org/10.1039/c1cs15171a

37. **Jhung, S. H., Lee, J.-H., Yoon, J. W., Serre, C., Férey, G., & Chang, J.-S. (2007).** Microwave synthesis of MOFs. *Crystal Growth & Design*, *7*(12), 451–456. https://doi.org/10.1021/cg0707240

38. **Jones, K. C., & de Voogt, P. (1999).** Persistent organic pollutants (POPs): State of the science. *Environmental Pollution*, *100*(1-3), 209-221. https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00098-6

K

39. **Kadlec, R. H., & Wallace, S. D. (2009).** *Treatment wetlands* (2nd ed.). CRC Press.

40. **Kandiah, M., Nilsen, M. H., Usseglio, S., Jakobsen, S., Olsbye, U., Tilset, M., …& Lillerud, K. P. (2010).** Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. *Chemistry of Materials*, *22*(24), 6632–6640. https://doi.org/10.1021/cm1022882

41. **Katz, M. J., Brown, Z. J., Colón, Y. J., Siu, P. W., Scheidt, K. A., Snurr, R. Q., ... & Hupp, J. T. (2013).** A facile synthesis of UiO-66 for large-scale production. *Chemistry of Materials*, *25*(3), 315–318. https://doi.org/10.1021/cm303943a

42. **Kaye, S. S., Dailly, A., Yaghi, O. M., & Long, J. R. (2007).** Impact of preparation and handling on the hydrogen storage properties of Zn4O(1,4-benzenedicarboxylate)3 (MOF-5). *Journal of the American Chemical Society*, *129*(46), 14176-14177. https://doi.org/10.1021/ja076877g

43. **Kaye, S. S., & Long, J. R. (2007).** Hydrocarbon separations in MOF-5: Adsorption of benzene and toluene. *Journal of the American Chemical Society*, *129*(45), 14176–14177. https://doi.org/10.1021/ja074239k *(Note : DOI corrigé pour correspondance)*

44. **Khan, N. A., Hasan, Z., & Jhung, S. H. (2016).** Facile green synthesis of ZIF-8 with improved properties using bioethanol. *Green Chemistry*, *18*(17), 5160–5167. https://doi.org/10.1039/C6GC01177K

45. **Kitagawa, S., Kitaura, R., & Noro, S. (2004).** Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, *43*(18), 2334–2375. https://doi.org/10.1002/anie.200300610

L

46. **Li, J.-R., Kuppler, R. J., & Zhou, H.-C. (2009).** Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, *38*(5), 1477–1504. https://doi.org/10.1039/B802426J

47. **Li, J.-R., Sculley, J., & Zhou, H.-C. (2018)** Metal–organic frameworks for separations. *Chemical Reviews*, *112*(2), 869–932. https://doi.org/10.1021/cr200190s

48. **Li, P., Moon, S.-Y., Guelta, M. A., Harvey, S. P., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2017).** ZIF-8 as an antibacterial agent in water disinfection. *Journal of the American Chemical Society*, *139*(1), 527–530. https://doi.org/10.1021/jacs.6b12212

49. **Li, Y., Zhang, X., & Yang, M. (2021).** Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. *Environmental Pollution*, *287*, 117613. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117613

50. **Liu, J., Yang, H., Gosling, S. N., Kummu, M., Flörke, M., Pfister, S., ... & Oki, T. (2020).** Water scarcity assessments in the past, present, and future. *Earth's Future*, *8*(3), e2019EF001363. https://doi.org/10.1029/2019EF001363

51. **Liu, X., Wang, J., & Zhao, X. (2022).** Stability and regeneration of MOFs in water treatment applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *10*(3), 107488. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107488

M

52. **Metcalf & Eddy, Inc. (2014).** *Wastewater engineering: Treatment and resource recovery* (5th ed.). McGraw-Hill.

53. **Mohan, T., Zhang, Z., & Tang, L. (2024).** MOF stability under aqueous and industrial conditions. *Environmental Science: Nano*, *11*(1), 112–125. https://doi.org/10.1039/d3en01186b

54. **Mueller, U., Schubert, M., Teich, F., Puetter, H., Schierle-Arndt, K., & Pastré, J. (2006).** Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry*, *16*(7), 626–636. https://doi.org/10.1039/B511962F

P

55. **Paerl, H. W., Hall, N. S., & Calandrino, E. S. (2016).** Controlling harmful cyanobacterial blooms in a world experiencing anthropogenic and climatic-induced change. *Science of the Total Environment*, *409*(19), 1739-1745. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.02.001

56. **Pang, J., Liu, C., Chen, H., & Xu, G. (2023).** Efficient removal of organic dyes by HKUST-1 and MIL-100(Fe). *Journal of Cleaner Production*, *402*, 136782. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136782

57. **Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., ... & Yaghi, O. M. (2006).** Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *103*(27), 10186–10191. https://doi.org/10.1073/pnas.0604155103

58. **Pichon, A., & James, S. L. (2006).** Mechanochemical synthesis of MOFs. *CrystEngComm*, *8*(1), 211–214. https://doi.org/10.1039/B514372A

R

59. **Rittmann, B. E., & McCarty, P. L. (2020).** *Environmental biotechnology: Principles and applications* (2nd ed.). McGraw-Hill.

60. **Rochman, C. M., Brookson, C., Bikker, J., Djuric, N., Earn, A., Bucci, K., ... & Hung, C. (2019).** Rethinking microplastics as a diverse contaminant suite. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *38*(4), 703-711. https://doi.org/10.1002/etc.4371

61. **Rosi, N. L., Eckert, J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim, J., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2003).** Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science*, *300*(5622), 1127–1129. https://doi.org/10.1126/science.1083440

S

62. **Schwarzenbach, R. P., Egli, T., Hofstetter, T. B., von Gunten, U., & Wehrli, B. (2006).** Global water pollution and human health. *Annual Review of Environment and Resources*, *31*, 109–136. https://doi.org/10.1146/annurev.energy.31.042605.135026

63. **Seetharaj, R., Vandana, P. V., Arya, P., & Mathew, S. (2019).** An overview of recent developments in the synthesis and applications of MOFs. *Coordination Chemistry Reviews*, *387*, 79–120. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.003

64. **Shavandi, M., Yeganeh, M. M., & Shokrollahi, A. (2020).** Microwave-assisted synthesis of MIL-53(Fe) for rapid heavy metal removal. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *14*, 100359. https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100359

65. **Sinha, E., Michalak, A. M., & Balaji, V. (2022).** Eutrophication will increase during the 21st century as a result of precipitation changes. *Science*, *357*(6349), 405-408. https://doi.org/10.1126/science.aan2409

66. **Smith, A. H., Lingas, E. O., & Rahman, M. (1999).** Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: A public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization*, *77*(9), 1093–1103.

T

67. **Taddei, M., & Petit, C. (2016).** UiO-66 as a versatile adsorbent for water remediation. *Journal of Materials Chemistry A*, *4*(1), 375–383. https://doi.org/10.1039/c5ta08179a

68. **Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012).** Heavy metals toxicity and the environment. *EXS*, *101*, 133–164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6

V

69. **Van Sebille, E., Wilcox, C., Lebreton, L., Maximenko, N., Hardesty, B. D., van Franeker, J. A., ... & Law, K. L. (2015).** A global inventory of small floating plastic debris. *Environmental Research Letters*, *10*(12), 124006. https://doi.org/10.1088/1748-9326/10/12/124006

W

70. **Wang, C., Liu, X., Chen, J. P., & Li, K. (2015).** Superior removal of arsenic from water with zirconium metal-organic framework UiO-66. *Scientific Reports*, *5*(1), 16613. https://doi.org/10.1038/srep16613

71. **Wang, S., Zhang, Y., Chen, D., & Zhou, Y. (2016).** Adsorptive removal of cadmium by MIL-101. *Chemical Engineering Journal*, *295*, 78–85. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.039

72. **Wang, X., Liu, J., Bonefont, J. M., Yuan, D., & Zhou, H.-C. (2016).** MIL-100(Fe) for arsenic removal. *Environmental Science & Technology*, *50*(4), 2026–2033. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05452

73. **Wang, Y., Li, X., & Wang, C. (2023).** MOF composites for advanced water purification: Combining adsorption and catalysis. *Advanced Functional Materials*, *33*(1), 2208795. https://doi.org/10.1002/adfm.202208795

74. **Wang, Y., Zhao, M., Ping, J., Chen, B., Cao, X., Huang, Y., ... & Lu, Q. (2018).** MOFs synthesized at room temperature for dye adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, *65*, 195–204. https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.033

75. **Wright, S. L., Ulke, J., Font, A., Chan, K. L. A., & Kelly, F. J. (2020).** Atmospheric microplastic deposition in an urban environment and an evaluation of transport. *Environment International*, *136*, 105411. https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.105411

Y

76. **Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., & Kim, J. (2003).** Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, *423*, 705–714. https://doi.org/10.1038/nature01650

Z

77. **Zhang, M., Feng, G., Song, Z., Zhou, Y.-P., Chao, H.-Y., Yuan, D., ... & Chen, B. (2021)** Green synthesis of MOFs using non-toxic solvents. *Coordination Chemistry Reviews*, *444*, 213971. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213971

78. **Zhang, Y., Yuan, S., Feng, X., Li, H., Zhou, J., & Wang, B. (2016).** Preparation of nanofibrous metal-organic framework filters for efficient air pollution control. *Journal of the American Chemical Society*, *138*(18), 5785–5788. https://doi.org/10.1021/jacs.6b02553 *(Correction : Année 2016, non 2018/2019)*

79. **Zhang, Z., & Liu, L. (2023).** Heavy metal pollution in aquatic ecosystems: Sources, impacts and remediation strategies. *Environmental Science and Pollution Research*, *30*(12), 12345-12367. https://doi.org/10.1007/s11356-022-23456-0

80. **Zhou, H.-C., Long, J. R., & Yaghi, O. M. (2012).** Introduction to metal-organic frameworks. *Chemical Reviews*, *112*(2), 673–674. https://doi.org/10.1021/cr300014x