Vers de nouveaux matériaux poreux pour l'adsorption d'odeurs de l'air habitacle

Mathilde Renouard

▶ **To cite this version:**

Mathilde Renouard. Vers de nouveaux matériaux poreux pour l'adsorption d'odeurs de l'air habitacle. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2023. Français. NNT : 2023UPSLS019 . tel-04531695

HAL Id: tel-04531695
https://pastel.hal.science/tel-04531695

Submitted on 4 Apr 2024

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

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

PSL UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT

DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'école supérieure de physique et chimie industrielle (ESPCI) : **UMR8004-Institut des Matériaux Poreux de Paris (IMAP)**

Vers de nouveaux matériaux poreux pour l'adsorption d'odeurs de l'air habitacle

Soutenue par

Mathilde RENOUARD

Le 28 mars 2023

Ecole doctorale n° 397

Physique et chimie des matériaux

Spécialité

Chimie des matériaux

ESPCI PARIS

EDUCATION SCIENCE INNOVATION

CONFIDENTIEL 28 mars 2024

Composition du jury :

François-Xavier, **COUDERT** Directeur de recherche, Chimie Paristech	Président du jury
Bénédicte, **LEBEAU** Directrice de recherche, Université Haute Alsace (UHA)	Rapportrice
Igor, **BEZVERKHYY** Chargé de Recherche, Université Bourgogne Franche-Comté (UBFC)	Rapporteur
Sabine, **DEVAUTOUR-VINOT** Maître de conférence, Université de Montpellier	Examinatrice
Christian, **SERRE** Directeur de recherche, Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de Paris (ESPCI), Ecole Normale Supérieure de Paris	Directeur de thèse
Georges, **MOUCHAHAM** Chargé de recherche, Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de Paris (ESPCI), Ecole Normale Supérieure de Paris	Encadrant
Farid, **NOUAR** Ingénieur de recherche, Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de Paris (ESPCI), Ecole Normale Supérieure de Paris	Encadrant

« La fleur qui s'épanouit dans l'adversité est la plus rare et la plus belle de toutes »
Mulan, Walt Disney, 1998

Remerciements

Je tiens, tout d'abord, à remercier les membres du jury qui ont accepté.e.s d'évaluer mon travail de thèse.

Dans un deuxième temps, merci à Christian d'avoir décidé de me faire confiance en acceptant que je travaille sur ce sujet. Merci de m'avoir accompagnée et de m'avoir poussée à aller toujours plus loin dans mes raisonnements scientifiques pour faire de moi une meilleure chercheuse. Merci également, pour ces petits moments de partage quotidiens dans le bus 91.
Je tiens également à remercier Georges, pour son soutien, sa bienveillance et son aide quotidienne. Tu as toujours su trouver du temps à m'accorder, même à 5h du mat pour ouvrir mes divers documents. Et tu ne m'as pas lâchée, même si bon nombre de personnes aurait perdu espoir après la panne de chacun des appareils que mes échantillons ou moi-même ont osé approcher.
Merci à Farid de m'avoir accompagnée tout au long de cette folle aventure qu'est la thèse : que ce soit lors de mes premiers pas et premières synthèses au laboratoire, pour ses longues séances de conseils mais également pour tous les trajets SQY-ESPCI. Merci d'avoir su écouter mes plaintes et mes doutes, qui étaient on ne va pas se le cacher très nombreux.
Pour conclure ces remerciements d'encadrants, je tiens à remercier Karine ! Merci de m'avoir ouvert les portes du Groupe PSA/Stellantis, de m'y avoir accueillie si chaleureusement. Nous étions très souvent sur la même longueur d'onde et c'était donc très facile de communiquer avec toi. En plus de cela, ta positivité et ta bienveillance ont été des moteurs à ma motivation même dans les moments les plus difficiles.
Merci également à Clément d'avoir pris la relève sur ma thèse sur les derniers mois après le départ de Karine du groupe. Tu as toujours répondu présent pour lire mon manuscrit, répondre à mes diverses questions etc. De manières générales, je veux aussi remercier tous les membres de ton équipe et ceux de l'équipe d'animation PhD.

Le travail fourni dans cette thèse est loin d'avoir été une route solitaire et j'ai reçu de l'aide de beaucoup de monde.
Merci donc à tous nos laboratoires partenaires. Merci à Guillaume et Carla pour leur travail en modélisation. Pendant ces 6 mois de collaboration vous nous avez apportés beaucoup de résultats très intéressants qui ont menés à beaucoup de questionnements. Merci pour votre disponibilité et votre bienveillance. Merci à Guy et à Nicolas qui ont pris le temps de s'intéresser au sujet et qui même si pour des raisons indépendantes de notre volonté n'ont pas pu réaliser d'essais sur nos échantillons, ont fait tout de même preuve d'une grande motivation pour m'aider et répondre à mes questions. Merci à Eike et Christopher d'avoir accepté de réaliser des tests en RMN. Vos expériences ont permis d'étoffer nos résultats et je vous en suis très reconnaissante. Enfin Merci à Marco et Nicolas qui malgré leur agenda surbooké ont tout de même été motivés à m'apporter leur aide pour des expériences en spectroscopie IR.
En plus des divers partenaires de cette thèse, beaucoup de petites mains m'ont, également, fortement aidées au cours de ces trois ans : tous les stagiaires que j'ai eu le plaisir d'encadrer. Merci à Louison, pour ces courts moments passé ensemble. Le COVID aura eu raison de notre collaboration mais je me rappellerais à vie de cette dernière manip lancée à l'arrache le vendredi 13 mars 2020 sans savoir ce que l'avenir nous réservait. J'aurais aimé que ton stage ne se finisse pas si vite car c'était hyper agréable de travailler avec toi. Merci Yinzang d'avoir accepté de bosser avec moi, même si ton sujet de thèse a été chamboulé en dernière minute parce que Val'och en avait décidé autrement. Merci à Marie et Ellissar que j'ai eu le bonheur d'encadrer en même temps. Vous êtes vraiment les stagiaires parfaites : volontaires, efficaces, bienveillantes et à l'écoute. Vous avez su m'apporter votre aide pour

les nombreuses manips nécessaires à la réalisation de nos jolies cartographies. L'acétaldéhyde et l'éthylbenzène n'ont plus de secret pour vous. Merci à Thomas G. qui c'est vrai n'était pas mon stagiaire, mais qui m'a tellement aidé et soutenu que je le considère quand même comme un membre à part entière de la team COV. Ta perspicacité et ton ingéniosité m'ont été très utiles et c'était toujours agréable de bricoler des trucs farfelus en ta présence. Enfin merci à Mayu ! Tu as été la dernière du bal et tu as brillé par ta capacité à travailler de manière inépuisable. Merci de m'avoir aidée pendant ces derniers mois de manips, malgré une implication moins grande de ma part car occupée en rédaction.

Que serait un travail de doctorat sans ces nombreuses personnes qui partagent notre quotidien au laboratoire. Merci donc à tous les membres actuels de l'IMAP mais également à tous ceux qui sont passés pour des stages, post-docs ou même thèses. Merci à Vanessa pour ton soutien, nos échanges sur les exploits respectifs de ton fils et de ma nièce et nos conversations à caractère scientifique ou pas… Merci à Antoine pour ton aide sur le générateur de vapeur et les branchements de bouteilles de gaz en tout genre. Bon, même si tu me nargues sans cesse avec toutes les sucreries que tu reçois sur ton bureau c'est toujours très agréable de discuter avec toi. Merci aux membres de mon premier bureau, Wenqing, et particulièrement Aysu et Florence pour toutes nos conversations si girly. N'allez jamais sur le site de Sézanne vous risquerez de vous y perde pour quelques heures ! Merci à Shyama ! Tu as été et restera le papa du labo, tu as toujours été là pour aider, avec des isothermes, avec ton sang-froid même quand je débarque en panique dans ton bureau parce que mon MOF est en feu. JUSTE MERCI. Merci à Debu d'avoir pris la relève lorsque Shyama est parti ! Merci pour ta bonne humeur et tes punchlines si divertissantes. Merci Emmelyne, pour ton aide sur le générateur de vapeur et en particulier pour les tuyauterie diverses et variées de la bouteille de gaz. Tu as toujours donné de ton temps pour que j'ai accès à l'appareil même si ça signifiait arrêter tes propres mesures donc merci beaucoup. Merci à Arthur pour nos conversations très divertissantes sur ton sujet FAVORI les animaux de compagnie ! Merci pour ta gentillesse et ta personnalité haute en couleur. Aussi, merci de m'avoir remplacée pour la soutenance d'Inês, le blond et les licornes te vont à ravir. Merci à Pierre pour nos échanges COVs, nos tips chambre d'adsorption et de manière générale pour ta gentillesse. Merci à Manon, tu es une personne trop cool et je suis ravie d'avoir eu la chance de te rencontrer. Merci d'avoir partagé ces moments très folkloriques lors de la conf à Montpellier : Michelle, les pirates, les vols de couettes. Merci aussi à Edouard même si tu ne sais pas gonfler de ballons, tu es quand même, je l'avoue un être humain fort sympathique et je t'aime bien malgré tout. Peut-être qu'un jour ton calendrier passera au vert. Merci à Isaac, mon super futur collègue, on ne se connait pas depuis très longtemps mais j'ai le feeling qu'on va super bien s'entendre. Toi, ta curiosité et tes commérages, nous sommes faits pour nous entendre. Merci également aux nouveaux arrivant.e.s qui ont embelli.e.s encore plus l'IMAP par leur gentillesse, leur personnalité et par nos moments de rigolades : Rosana, Claire et Getachew.
Enfin Merci à Clément, Agathe et Elsa du LSABM, pour votre aide sur le GC 1D. Je ne sais pas ce que j'aurais fait sans vous. Merci d'avoir répondu à toutes mes questions, de m'avoir sauvé lors des beugs de l'appareil et d'avoir su partager les différents appareils malgré mes runs interminables. Je suis super heureuse de vous avoir rencontré.e.s et d'avoir pu travailler avec vous.

Parfois en thèse il arrive qu'on tombe sur des collègues qui deviennent peu à peu des confidentes et mêmes des amies. C'est à ces personnes que je dédie ce paragraphe.
Je vais donc commencer par Mégane. La première fois que j'ai été mise dans tes pattes tu étais en fin de rédaction et tu n'étais clairement pas à ton max de forme, je n'étais pas très à l'aise parce que tu avais clairement autre chose à faire. Mais ce ptit moment de gêne a été vite oublié, dès mes débuts à l'IMAP lorsque tu as été l'une des premières personnes à manger avec moi et c'est là que j'ai découvert

quelle personne incroyable tu étais. Nous aurions dû seulement nous croiser vu que tu finissais quand je commençais. Mais grâce au destin, l'alignement des planètes ou je ne sais quelle force supérieure tu ne m'as jamais quittée. Et c'est grâce à ça que j'ai eu ZE BEST mentor de thèse EVER. Tu as toujours été de bons conseils et a su trouver les bons mots pour me motiver et me remonter le moral même dans les moments les plus difficiles ! Notre amitié c'est aussi de grands moments de rigolades sur tout et rien, beaucoup de photos WTF de moi dans ton tel, des ptits chiens mignons et des chansons débiles. Merci à la pub actimel d'exister. Mais notre route à deux est loin d'être finie et je suis ravie de te suivre dans l'aventure SquairTech. Merci de me faire confiance pour ça.
Que serait notre groupe de Winx sans notre Bloom favorite, parce que oui Inês tu as également été l'une de mes plus belles rencontres de la thèse. Déjà tu es juste un modèle, si Shyama était le papa du labo tu étais clairement la maman. Tu savais nous remettre dans le droit chemin quand le labo était dégueu avec des petits mots passifs agressifs dont tu as le secret. Au-delà de ça, tu es une super amie ! Tu as toujours été là pour me remonter le moral même si c'était en m'apportant une dose excessive de chocolat, désolée Tata. Tu as partagé la perte du MIL-100 disparu dans la flamme, tu as toujours été volontaire pour absolument tout même les trucs les plus ingrats. J'ai adoré nos parties de « poster ball » dans le bureau, nos discussions Sushi et Tulipesque #RIPPerry. Tu as un cœur énorme qui se traduit notamment par une grosse générosité et j'ai vraiment beaucoup de chances d'avoir croisé ta route !
Enfin, parmi mes plus belles rencontres il y a ma petite Soraya. Je ne sais pas comment il a fallu attendre le début de ta thèse pour qu'on se rencontre alors que tu étais en stage depuis 6 mois déjà. Mais heureusement que j'ai fini par croiser ta route ! Ma troisième année aurait été beaucoup moins fun. Merci d'être qui tu es, une fille attentionnée, généreuse et c'est vrai un peu langue de vipère mais c'est aussi pour ça qu'on t'aime. Une Soraya qui ne raconte pas de gossips n'est pas une Soraya en forme ! Merci pour tes conseils, pour ton soutien inconditionnel tous les jours que ça soit par des ptits mots encourageants, des vidéos de chatons ou des pains au chocolat. Bref tout le monde devrait avoir une Soraya dans sa vie car ça la rend clairement plus belle.

Parmi les personnes qui m'ont épaulées pendant ses trois ans il y a mes deux fidèles acolytes CPéen.nes : Clara et Thomas. Merci d'avoir été là. Je ne sais ce que j'aurais fait sans vous. Nos déjeuners hebdomadaires étaient clairement une bouffée d'oxygène. Désolée pour tout ce temps passé à me plaindre des équipements qui ne marchaient pas. Merci pour tous ces moments de rigolades. Un petit remerciement spécial à Thomas qui a su nous divertir Clara et moi avec sa vie digne des plus grandes telenovelas. Nous attendions chaque semaine, avec impatience, le nouvel épisode du « Destin de Thomas ». Je le savais déjà mais ça n'a fait que le confirmer, je n'imagine plus ma vie sans vous d'eux à mes côtés ! Même si le chapitre thèse se termine après trois folles années je suis contente de savoir que le livre est loin d'être fini.

Merci également à tous mes autres ami.e.s CPéen.ne.s, qui, il est vrai j'ai un peu moins vu.e.s car il est difficile de ma faire bouger de mon 78 les WE, mais qui pour autant ont également été une bouffée d'oxygène à chaque « réunion ». Merci à Etienne, toujours un plaisir de te lire, de t'entendre, de te voir. La vie sans toi sur cette terre serait trop naze. Trop hâte également de discuter tatouages maintenant qu'on est tous les deux rentrés dans cette boucle sans fin. Merci à Marie, Clémence, Anaïs, Théo, les deux Claires, Clément et Quentin, merci d'être mes ami.e.s.

Il y a une autre amie chère à mon cœur que je dois également remercier. On se connait depuis 13 ans. Et oui ça ne nous rajeunit pas. On a vécu de folles aventures, tmtc l'hotel en feu des concours. On a partagé notre première année de thèse ensemble : le COVID, les sessions pâtisseries et goûters, les trajets en N, Jesu sur le toit, les mots croisés le matin, les micro cours de langues de signes, BREF beaucoup de bons souvenirs. Finalement nos parcours doctoraux ont dû se séparer mais pour autant

on a toujours su compter l'une sur l'autre pour traverser les moments de doutes. Je suis contente que tu aies été là tout du long même si ce n'était à la fin plus en présentiel. Merci My-An et bye cochonaille.

Enfin, je dois remercier les personnes les plus importantes dans ma vie : ma famille. Merci d'être des personnes si incroyables, d'être là quoi qu'il arrive et quoi que je fasse pour me soutenir. Merci Papa, Babou, Yaya et même Manu parce que tu es clairement un grand frère maintenant. Merci à Paloma d'être rentrée dans ma vie le 16 mai 2020 et d'être juste la nièce la plus mignonne et attachante de cette terre. Ta présence est extrêmement réconfortante pour moi et m'a beaucoup aidée. Je suis également obligée de remercier la femme la plus extraordinaire de cette planète : Ma maman. Maman, merci d'être là et de me soutenir peu importe mes choix. Merci de me pousser à faire des choses pour lesquelles je ne me sens pas capable. Merci d'essuyer mes larmes avec tendresse quand ça ne va pas. Merci d'être la plus attentionnée du monde, de m'avoir emmenée tous les jours en prépa, de me faire des délicieux petits plats quand je suis seule, de m'emmener dans des sessions shopping pour me changer les idées, de m'écouter, tous ces petits gestes qui rendent la vie plus agréable. Merci de m'avoir remis les idées en place quand j'ai failli ne pas accepter cette thèse. Et oui sans elle, je n'aurais peut-être jamais écrit ces remerciements. Merci aussi à ma Juju d'amour pour tous ces moments de virées à Paris et de nourriture asiatique qui permettent de s'aérer les idées, j'adore passer du temps avec toi. Merci aussi à Alex, Tata, Tontons, Papi et Mamie. Je vous aime tous très forts.

Dans la vie, il y a la famille qu'on a par la naissance et qui je le répète dans mon cas sont vraiment des personnes adorables (cf paragraphe précédent) mais il y a également la famille qu'on se construit. Pour ma part cette famille-là, porte, pour l'instant, un seul nom : Vincent. Alors clairement auprès de toi, je dois m'excuser parce que je ne t'ai pas fait passer 3 superbes années. Il y a en effet un nombre incalculable de fois où je suis rentrée déprimée, démotivée et où je me suis plainte et ai énormément douté. Et pourtant tu n'as jamais cessé d'être là pour moi, tu m'as soutenue, faite rigoler, valorisée. Tu t'es occupé de tellement de corvées à l'appart quand je rentrais tard. Bref tu as été mon pilier. Je n'ose pas imaginer la tournure de cette thèse sans toi. Tu vois toujours en moi, les plus belles choses là où je ne vois très souvent qu'un imposteur qui n'a rien à faire ici. Merci d'être là et de m'aimer tout simplement. Je t'aime.
Enfin, et je finirai là-dessus (oui, ENFIN, désolée j'avais beaucoup de monde à remercier), une dernière petite dédicace à mes deux boules de poils (aka le Fluffy Gang) Mochi et Sushi qui ont également su me soutenir et m'accompagner à leur manière. Elles ont été un vrai soutien moral mais également des bouillottes vivantes pendant ces longues heures de rédaction (voir figure ci-dessous).

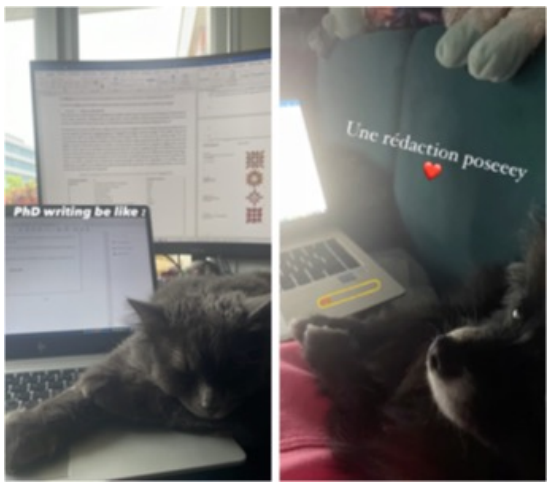


Figure 1 : Soutien moral de la rédaction à gauche Mochi et à droite Sushi

Abréviations

AA	Acide Acétique
AC	Activated Carbon (charbon actif)
Ace	Acétaldéhyde
ATG	Analyse Thermo Gravimétrique
BDC	Acide terephtalique
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BTC	Acide trimésique
BTEX	Benzène Toluène Ethylbenzène Xylènes
But	1-Butanol
BUT	Beijing University of Technology
CAGR	Taux de Croissance Annuel Composé
CALF	Calgary Framework
CAU	Christian-Albrechts-University
CMR	Carcinogène Mutagène Reprotoxique
COV	Composé Organique Volatil
CP	Polarisation Croisée
CSLR	Calibration Solution Loading Rig
CUK	Cambridge University-KRICT
DFT	Density Functional Theory
DRX	Diffraction des Rayons X
EB	Ethylbenzène
EDX	Energy Diffraction X-ray spectroscopy
FDCA	Acide 2,5-furandicarboxylique acide
GC	Gas Chromatography
GCMC	Gran Canonical Monte Carlo
$H_2BDC(CF_3)_2$	Acide 2,5-bis(trifluoromethyl)terephthalique
H_4mdip	3,3',5,5'-tetracarboxydiphénylméthane
H4TazBaz	Acide azobenzene-4,4'-dicarboxylique
HKUST	Hong Kong University of Sciences and Technology
HR	Humidité Relative
HSAB	Hard and Soft Acid and Base
IBU	Inorganic Building Unit
ICGM	Institut Charles Gerhardt Montpellier
IMAP	Institut des Matériaux Poreux de Paris
IR	Infrarouge
IRMOF	Isoreticular Metal-Organic Framework
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LT	Low Temperature
MAS	Magic Angle Spinning
MeOH	Méthanol
MFC	Mass Flow Controler
MIL	Matériau de l'Institut Lavoisier
MIP	Matériau de l'Intitut des Matériau de Paris
MOF	Metal-Organic Framework
MON	Matière Organique Non Carbonisée
MS	Mass Spectrometry
OMS	Open Metal Site
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PDA	Acide pyrazole-3,5-dicarboxylique
PID	PhotoIonisation Detector
QA	Qualité de l'Air
QAI	Qualité de l'Air Intérieure
RMN	Résonnance Magnétique Nucléaire
SBU	Secondary Building Unit
SPME	Solid Phase Micro Extraction
STY	Space Time Yield
TD	Thermo Desorption
THF	Tetra Hydro Furane
TVOC	Concentration Totale en COV
UiO	University of Oslo
UV	Ultraviolet
VOC	Volatile Organic Compound
VSA	Vacuum Swing Adsorption
ZIF	Zeolitic Imidazole Framework

Tables des Matières

Remerciements ***2***

Abréviations ***6***

Tables des Matières ***7***

Introduction Générale ***9***

Chapitre 1 ..... ***12***

1. La qualité de l'air intérieur *14*

1.1. Généralités 14

1.2. Les sources des polluants 15

1.3. Le cas de l'air habitacle automobile 16

2. Les composés organiques volatils dont les odeurs *17*

2.1. Définitions 17

2.2. Les odeurs et le marketing 19

2.3. Les composés responsables de l'odeur dans les voitures 20

3. Les traitements des COVs *22*

3.1. Solutions existantes 22

3.2. Le principe de l'adsorption[36]–[38] 23

3.3. Les adsorbants 27

4. Les Metal-Organic Frameworks (MOFs) : nouvelle solution pour l'adsorption de COVs *33*

4.1. Introduction aux MOFs 33

4.2. Intérêt des MOFs pour la capture des odeurs 36

4.3. Critères de sélection des MOFs pour une application automobile 66

Références *72*

Chapitre 2 ..... ***83***

Introduction *85*

1 Protocole expérimental *86*

1.1 La chambre environnementale 86

1.2 Quantités étudiées 87

1.3 L'adsorption 88

2 Résultats *99*

2.1 Choix des adsorbants 99
2.2 Etude de l'acétaldéhyde 100
2.3 Etude du 1-butanol 107
2.4 Etude de l'éthylbenzène 111
Conclusion 116
Références 118

Chapitre 3 120
Introduction 122
1 La thermodésorption couplée à la chromatographie en phase gazeuse et détection par spectrométrie de masses (TD-GC-MS) 122
1.1 Le dispositif 122
1.2 TD-GC-MS et MOFs 123
2 Le protocole 124
2.1 Préparation des tubes 124
2.2 Mode d'exposition 125
2.3 Paramètres d'exposition et analyse GC-MS 126
3 Résultats et discussion 130
3.1 MOFs hydrophobes. 131
3.2 MOFs hydrophiles et amphiphiles 136
Conclusion 155
Références 159

Conclusion générale 162
Annexes 168

Introduction

Introduction Générale

Alors que la pollution extérieure est décriée à cause de ses effets délétères sur la santé, la pollution intérieure est celle à laquelle un individu est le plus longtemps exposée. En effet, une personne passe généralement 90% de son temps en intérieur que ce soit dans son lieu d'habitation, de travail ou dans les différents transports quotidiens. Cette pollution intérieure se retrouve sous plusieurs formes : biologique au travers des différents organismes vivants tels que les champignons, les virus ou les bactéries ; physique au travers des particules fines ; ou encore chimique avec l'une des pollutions les plus communes : les Composés Organiques Volatils (COVs). Ces COVs sont des molécules présentant une pression de vapeur saturante élevée et un point d'ébullition faible leur permettant de se vaporiser dans des conditions de température et de pression atmosphériques. Inhalés en grande quantité, ils sont responsables de problèmes de santé tels que des irritations, des maux de têtes voire même des cancers. S'assurer d'une bonne qualité de l'air intérieur est ainsi une nécessité pour la santé de la population.

L'un des endroits où se concentrent les COVs est l'habitacle des véhicules. C'est un environnement confiné propice à la pollution intérieure. Dans le cas d'une automobile, les COVs peuvent provenir de la pollution extérieure et des passagers et/ou des émissions de matériaux constitutifs de l'habitacle (plastiques, cuirs, etc.). Ces COVs sont aussi responsables de certaines odeurs, caractéristiques comme celle de la voiture neuve. Si pendant des années, cette odeur du neuf a été appréciée des clients car représentative d'un accomplissement social, cette vision tend à changer. En effet, en particulier dans les pays asiatiques (Chine et Corée), les acheteurs recherchent de plus en plus des voitures sans odeur. Ils sont sensibles au fait que ces odeurs sont caractéristiques de composés potentiellement dangereux. Ce sont d'ailleurs les seuls pays à l'heure actuelle où les COVs dans l'habitacle sont réglementés au niveau national.

De nos jours, les solutions pour réduire les concentrations de ces composés sont par ordre de priorité : 1/ travailler sur la source primaire i.e. les sources émettrices, en utilisant les matériaux les moins émissifs possibles ; 2/ traiter les composés émis notamment par des solutions d'abattement comme par exemple l''adsorption. Dans le cas de l'habitacle automobile, les filtres les plus souvent utilisés sont ceux à base de charbons actifs (CA). Ce type d'adsorbant présente plusieurs avantages, notamment en termes de faibles coûts de production ainsi qu'en termes de performances vis-à-vis de la capture de composés peu ou pas polaires (e.g., BTX, etc.). Cependant, les CA montrent des limitions pour la capture sélective des composés polaires (i.e., dues aux faibles interactions), ce qui entraîne très souvent un phénomène de relargage à température ambiante ou supérieure à 25°C.

Ainsi, Stellantis a entrepris des études afin d'identifier d'autres types d'adsorbants qui pourraient pallier les limitations des CA. Parmi les candidats potentiels, les Metal-Organic Frameworks (MOFs) font partie des plus prometteurs. Ce sont des matériaux hybrides cristallins et poreux qui possèdent une grande modularité en termes de propriétés physico-chimiques. Il est ainsi possible de contrôler la nature chimique de la partie inorganique et organique et donc de moduler la nature et l'arrangement des sites actifs (e.g., acide et/ou base de Lewis, de Brønsted, etc.), la géométrie et la dimension de pores et leur caractère hydrophile ou hydrophobe.

Les MOFs ont déjà démontré leur potentiel dans un bon nombre d'applications potentielles, en particulier dans le domaine de l'adsorption ou la séparation. Il existe ainsi un nombre croissant d'études s'intéressant aux MOFs pour la capture de COVs. Cependant rares sont les exemples qui regroupent à la fois une compréhension des phénomènes d'interaction en corps purs mais également en conditions réelles (i.e., en présence d'humidité relative, en mélange et en concentrations faibles). De plus, il existe peu d'études comparant la capture de COVs de nature chimique différente.

Dans ce contexte, l'objectif principal de la thèse a été d'évaluer le potentiel des MOFs pour la capture de COVs et de trouver des corrélations structure-propriétés expliquant leurs performances pour cette application dans les conditions étudiées (corps pur, mélange, humidité, etc). Pour cela, l'élaboration et la mise en place de protocoles adaptés ont été nécessaires : une chambre environnementale permettant une première évaluation des matériaux, ainsi qu'un protocole utilisant la chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse et à de la thermodésorption (TD-GC-MS) permettant une étude plus poussée. Ces deux protocoles ont nécessité plusieurs étapes de conception, de compréhension et d'optimisation afin d'obtenir des méthodes robustes répondant à la problématique posée. D'autre part, ces techniques expérimentales ont été complétées par des études théoriques. Cela a permis au final de mieux appréhender l'étude de l'adsorption des COVs par les MOFs, que ce soit en corps purs, en mélange et/ou en présence d'humidité afin de déterminer quelles étaient les propriétés physico-chimiques nécessaires à une capture efficace de COVs.

Ce manuscrit de thèse comporte trois chapitres :

- Chapitre 1 : une introduction pour permettre à la fois de comprendre le contexte de l'étude tout en dressant un bilan sur l'état de l'art des solides/matériaux utilisés pour l'adsorption des COVs, et en particulier les MOFs. Cela inclut également une analyse du potentiel de ces matériaux dans un contexte industriel. Finalement, les MOFs ainsi que les COVs présélectionnés et étudiés dans le reste du manuscrit y seront décrits.
- Chapitre 2 : l'objectif a été d'étudier l'effet de certaines propriétés structurales et physico-chimiques d'une série de 10 MOFs et un charbon actif (de référence) sur la capture de trois COVs de natures chimiques différentes (acétaldéhyde, 1-butanol, éthylbenzène) en présence d'une humidité relative contrôlée. La mise en place de la chambre environnementale qui a permis la réalisation de cette étude ainsi que son protocole sont d'abord décrits. La pré-sélection et la comparaison qualitative de performances associés aux divers matériaux ont ensuite été discutées, avant d'établir une sélection de MOFs qui ont fait l'objet d'études plus avancées (chapitre 3). Les résultats expérimentaux ont finalement été comparés avec des résultats obtenus au travers d'une étude théorique réalisée en collaboration.
- Chapitre 3 : cela a concerné la comparaison de l'adsorption de COVs en corps pur et en mélange, sans contrôle de l'humidité, sur un corpus restreint de MOFs sélectionnés grâce aux résultats du chapitre 2. Pour ce faire, la mise en place d'un protocole en TD-GC-MS a été décrite. Il a servi à comprendre, par le biais des différences de températures de désorption, les forces d'interaction relatives ainsi que la capacité de stockage de chacun des COVs, dans les MOFs. L'étude des COVs désorbés à faibles température (50°C) a permis d'estimer la capacité de stockage sans fuite de ces matériaux, point déterminant pour l'application automobile. Dans un second temps, un mélange de matériaux a également été étudié et sa performance comparée aux résultats obtenus sur les MOFs pris individuellement.

Finalement, la conclusion comporte un bilan général des études réalisées au cours de ces trois chapitres ainsi que les perspectives qui en découlent.

Chapitre 1

Tables des matières

1. La qualité de l'air intérieur 14

1.1. Généralités 14

1.2. Les sources des polluants 15

1.3. Le cas de l'air habitacle automobile 16

2. Les composés organiques volatils dont les odeurs 17

2.1. Définitions 17

2.1.1. Composés organiques volatils (COVs) 17

2.1.2. Odeurs 18

2.1.3. Seuils olfactifs et mesure de détections 18

2.2. Les odeurs et le marketing 19

2.2.1. Principes 19

2.2.2. L'odeur de voiture neuve 19

2.3. Les composés responsables de l'odeur dans les voitures 20

2.3.1. Stratégies de recensements et de classification 20

2.3.2. COVs sélectionnés 21

3. Les traitements des COVs 22

3.1. Solutions existantes 22

3.2. Le principe de l'adsorption[36]–[38] **..... 23**

3.2.1. Définitions 23

3.2.2. Les isothermes d'adsorption 25

3.2.3. Les cinétiques d'adsorption 26

3.3. Les adsorbants 27

3.3.1. Les charbons actifs et dérivés 27

3.3.2. Les zéolithes 31

4. Metal-Organic Frameworks (MOFs) : nouvelle solution pour l'adsorption de COVs ... 33

4.1. Introduction aux MOFs 33

4.1.1. Définitions 33

4.1.2. Les voies de synthèse 35

4.2. Intérêt des MOFs pour la capture des odeurs 36

4.2.1. Capacités d'adsorption 36

4.2.2. Les MOFs et l'adsorption de COVs 48

4.2.3. Industrialisation 61

4.3. Critères de sélection des MOFs pour une application automobile 66

Références 72

1. La qualité de l'air intérieur

1.1. Généralités

En 1958 l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) édite sa première ligne de conduite au sujet de la pollution de l'air et de son effet sur la santé. Ce rapport fait notamment suite aux crises de pollution telles que l'incident de Donora qui a tué 20 personnes en 1948 ou encore celle du nuage de fumée acide qui a « étouffé » Londres en 1952. Même si la pollution de l'air reste une préoccupation des autorités depuis près de 70 ans, il a fallu attendre 2005 pour que la première ligne de conduite concernant la pollution intérieure soit mise en place [1]. Cette dernière ne doit pas pour autant être prise à la légère, puisque la population passe en moyenne 90% de son temps à l'intérieur de son logement, son lieu de travail, l'habitacle de son véhicule ou dans les transports en commun. C'est donc la pollution à laquelle, la population est la plus exposée. Elle est responsable de nombreux problèmes de santé qui se regroupent sous le nom du syndrome du bâtiment malsain ou « Sickening Building Syndrome » en anglais [2]. Il se caractérise par des symptômes tels que des irritations au niveau du système respiratoire profond, de la peau, des voies respiratoires, des muqueuses ou encore au niveau du système nerveux central. Il peut également se manifester au travers de gênes telles que celles associées aux mauvaises odeurs, par exemple. Il faut aussi noter que la concentration de certains polluants est souvent (bien) plus élevée en intérieur qu'en extérieur. C'est notamment le cas des molécules décrites dans le Tableau 1 [3]. On y retrouve particulièrement des molécules odorantes telle que le limonène à l'origine de l'odeur caractéristique de l'orange, très présente dans les cosmétiques ou produits ménagers. Le ratio intérieur/extérieur supérieur à 1 indique une concentration plus forte en intérieur. Or ce dernier l'est pour les molécules les plus dangereuses (Tableau 1.b) comme le formaldéhyde ou encore le benzène.

Tableau 1 :a) Concentration de différents COVs dans des lieux intérieurs, b) Ratio de la présence de COVs dangereux entre intérieur et extérieur en fonction du type de bâtiment[3]

a)

Compound	Concentrations (µg/m^3)			Indoor/outdoor ratio
	Public buildings and/or schools	Houses	Outdoor	
D-limonene	9.4	29.2	0.3	31.3–97.3
α-Pinene	3.2	14.5	0.1	32–145
1-Butoxy-2 propanol	4.7	12.5	1.6	2.9–7.8
Acetone	5.7	11.6	0.3	19–38.7
n-decane	14.4	17.3	6.2	2.3–2.8
Hexanal	16.4	32.3	0.9	18.2–35.9

b)

Indoor environment	Indoor/outdoor ratio					
	Toluene	Acetaldehyde	Xylene	Formaldehyde	Benzene	Ethylbenzene
Public building[a]	0.9–4.1	0.7–7.0	0.7–11.8	0.8–10.7	0.1–1.2	0.9–8.3
Schools[a]	1.2–25.2	2.4–14.8	0.9–6.7	4.2–10.7	1.0–3.1	1.1–3.4
Houses[a]	1.6–12.8	2.3–31	1.2–30.4	5.0–16.4	0.6–2.6	1.1–24
Furniture mall[b]	5.7	2.9	7.6	6.9	7.9	7

[a] Missia et al. (2010)

[b] Jiang et al. (2013)

A l'échelle de la France, pour lutter contre la pollution intérieure, le ministère du logement a créé en 2001 une nouvelle instance : l'observatoire de la qualité de l'air intérieur. Ses objectifs sont d'identifier et d'évaluer quels sont les composés affectant la qualité de l'air pour ensuite pouvoir conseiller les pouvoirs publics afin de réduire leur usage lorsque c'est possible ou en tout cas leur concentration.

Cet observatoire a par exemple mené une campagne de hiérarchisation des polluants intérieurs afin de comprendre et traiter les polluants les plus problématiques. L'une de leur dernière campagne en date (2019) concerne l'étude de la qualité de l'air dans les logements [4]. C'est après la mise en place de telles instances que la France a mis en application le décret N° 2011-1728 qui impose un contrôle des polluants pour les lieux accueillant des publics fragiles, tels que les enfants ou les personnes âgées [5]. En 2020 le décret N° 2020-1546, impose une diminution des valeurs limites d'exposition professionnelles à certains composés notamment pour le formaldéhyde [6].

A noter tout de même, qu'il y a une sensibilisation grandissante de la population à ce type de pollution surtout depuis la crise du COVID-19 qui a frappé le monde en mars 2020. Cette dernière a entrainé une augmentation de l'intérêt pour tous les appareils permettant la purification de l'air intérieur. Ainsi ce marché qui représentait, en 2020, 10,67 milliards de dollars américains a, en moins de 1an, augmenté de près de 2 milliards de dollars. Ce marché est ainsi en croissance constante et devrait avoir un taux de croissance annuel composé (CAGR) de 8% entre 2022 et 2030 [7]. Il représente en majorité des achats liées à une utilisation commerciale puis résidentielle et enfin industrielle. De plus, l'éducation nationale et en particulier la région Ile de France a pris des mesures pour lutter contre cette pollution. Ainsi 300 lycées franciliens ont été équipés de purificateurs d'airs [8]. Ils sont dotés de la technologie HEPA (« High-Efficiency Particulate Air») leur permettant d'être efficaces contre les micro particules.

1.2. Les sources des polluants

La pollution intérieure peut apparaître sous trois formes (Figure 2).

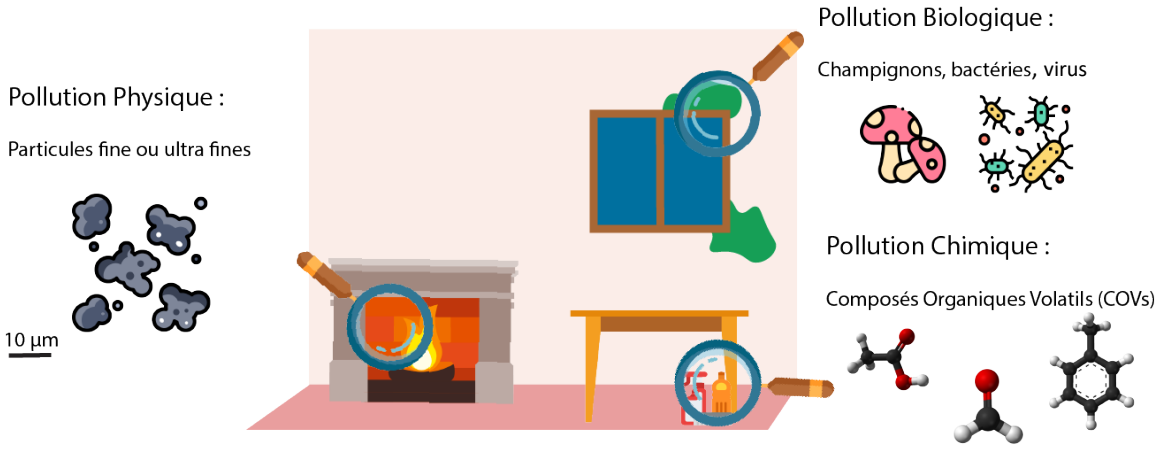


Figure 2 : Catégories de pollution intérieure : physique, biologique et chimique, icones utilisées de Flaticon.com

Elle peut être physique, c'est-à-dire une pollution qui apparait au travers de particules fines ou ultrafines. Elle a pour origine de nombreux facteurs tels que la cigarette, le mode de chauffage ou même l'infiltration de la pollution extérieure. Ces particules sont notamment créées par la combustion du bois dans les cheminées, du freinage des véhicules ou transports en communs, etc.

D'origine chimique, cette forme de pollution se traduit par la volatilisation de molécules telles que les Composés Organiques Volatils (COVs). Elle provient de l'utilisation de produits ménagers ou cosmétiques, de la cuisine, des colles et des peintures ou encore du dégagement lié à la présence de nouveaux meubles et/ou de revêtements. Ces COVs peuvent également être émis par les occupants via leur exhalation ou transpiration par exemple.

Enfin, le dernier facteur de la pollution est le facteur biologique avec l'apparition de champignons, de bactéries ou de virus. Cela peut se produire après une infiltration d'eau par exemple pour le cas de champignons.

Pour résumé la pollution intérieure provient de trois sources différentes : les occupants et leur comportement, les matériaux constitutifs du milieu ainsi que l'infiltration de la pollution extérieure [2].

1.3. Le cas de l'air habitacle automobile

En 2019, l'Insee a montré que 70% des français prenaient leur voiture pour aller travailler. Parmi eux, les franciliens ont le trajet le plus long avec 44 minutes en moyenne. Ils passent ainsi quotidiennement près d'une heure et demi dans leur voiture [9].

Pendant ce trajet, ces occupants sont soumis à une pollution potentielle de l'air habitacle qui dépend de l'âge et l'entretien intérieur du véhicule, du mode d'utilisation de la ventilation, des conditions de température/ensoleillement/humidité, de l'état d'encrassement des filtres, du lieu de circulation…. Les véhicules ne sont pas des environnements étanches à l'air que ce soit fenêtres fermées et ventilation éteinte ou encore en mode recyclage. Ainsi, les véhicules, par leurs émissions à l'échappement et l'évaporation du carburant participent à la pollution atmosphérique au même titre que les sources résidentielles (produits d'entretien, produits de combustion…), industrielles (usage de solvants, …), etc. Au cœur du trafic, les passagers de véhicules sont donc fortement exposés à cette pollution atmosphérique environnante. Ce phénomène d'infiltration, ainsi que les émissions de COVs des matériaux constitutifs de l'habitacle, et des occupants (fumée de cigarette, désodorisant, …) , contribuent à la détérioration de la qualité de l'air habitacle [10]. La Figure 3 résume les différentes sources de pollution de l'air habitacle.

Figure 3 : Différentes sources affectant la qualité de l'air intérieur de l'habitacle

De plus, si l'on compare les concentrations de certains polluants dans les véhicules par rapport à celles de l'air intérieur des bâtiments, la différence peut être importante. A titre d'exemple, une étude réalisée en Grèce en 2008 sur 33 véhicules de 15 marques différentes montre qu'en condition de conduite pendant 80 minutes on s'expose à une concentration en éthers de diphényle polybromé similaire à celle obtenue en 16,5 heures de temps passé dans une maison[11]. Ces composés sont par ailleurs cancérigènes lorsqu'ils sont inhalés en trop grande quantité.

Pour essayer d'améliorer la qualité de l'air dans l'habitacle, certains pays ont mis en place des réglementations. Elles ont pour but de contrôler les valeurs limites pour certains polluants. Dans le cas des COVs, les pays asiatiques sont les plus en avance sur ce sujet. La Chine et la Corée ont chacune

mis en place des seuils limites réglementaires. Le Japon quant à lui a mis en place des normes dites « volontaires ». Pour les pays européens, il n'y a pas encore de standards, les valeurs limites d'expositions sont définies par les constructeurs.

Tableau 2: Tableau regroupant les concentrations maximales en COVs autorisées en fonction des pays [12]

Concentration ($\mu g.m^{-3}$)	Japon (volontaire)	Corée (réglementaire)	Chine (réglementaire)	Europe
Température du test (°C)	40 - 23	25 +/-2	25 +/-2	Valeurs limites volontaires propres aux constructeurs
Age véhicule (jours)	14 - 28	14 - 28	tous	
Formaldéhyde	100	210	100	
Acétaldéhyde	48	50	50	
Acroléine		50	50	
Benzène		30	110	
Toluène	260	1000	1100	
Ethylbenzène	3800	1000	1500	
Xylène	870	870	1500	
Styrène	220	220	260	
Tetradécane	330			
Dichlorobenzène	240			
Butylphatlate	220			
Hexylphtalate	330			

2. Les composés organiques volatils dont les odeurs

2.1. Définitions

2.1.1. Composés organiques volatils (COVs)

Dans la section précédente, nous avons mentionné que les COVs faisaient partie des polluants qui altèrent la qualité de l'air intérieure. Les COVs sont une grande famille de composés carbonés. Il en existe plus de trois cents et sont définis comme des molécules ayant un faible point d'ébullition et une pression de vapeur saturante élevée [13]. L'OMS a défini en 1989 [14] trois sous classes de cette famille, les composés organiques très volatils ayant un point d'ébullition compris entre 0°C et 50-100°C, les composés organiques volatils entre 50-100°C et 240-260°C et les composés organiques semi-volatils entre 240-260°C et 380-400°C. La Figure 4 décrit les différentes propriétés des molécules constitutives de cette famille.

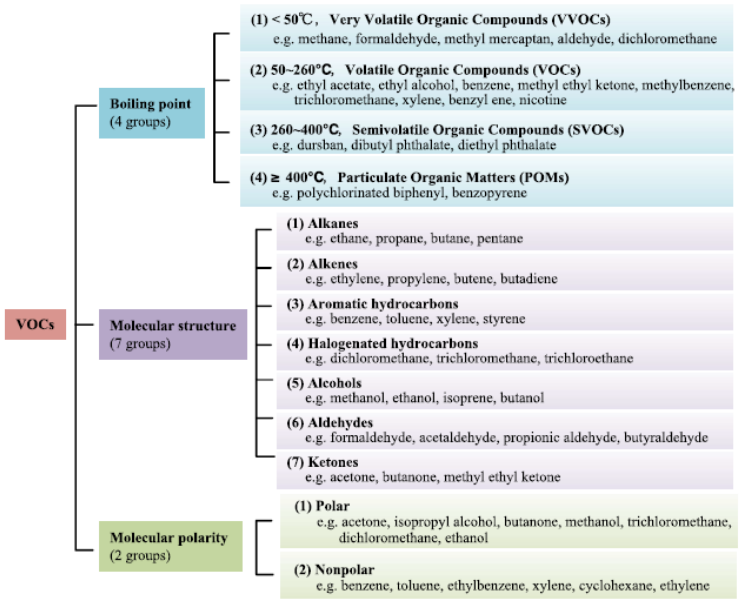


Figure 4: Organigramme regroupant les différentes définitions des Composés Organiques Volatils [15]

2.1.2. Odeurs

Les pollutions, intérieures comme extérieures, peuvent entraîner des gênes et symptômes, comme par exemple la gêne olfactive. Elle peut être, entre autres, associée à certains COVs ou mélange de COVs. Le mécanisme de cette perception d'odeur débute par l'adsorption d'une molécule odorante sur un ou plusieurs récepteurs de la fosse nasale. Cette adsorption dépend de la structure chimique du composé mais également de sa taille, de son diamètre et donc sa gêne stérique. Ainsi, la molécule odorante active un récepteur, en déclenchant un potentiel électrique qui va naviguer jusqu'aux bulbes olfactifs au travers des fibres amyéliniques. Lorsque le récepteur est ainsi activé, les cellules présentes à la surface des bulbes vont à leur tour être activées et émettre un influx nerveux vers les glomérules. L'intensité de l'odeur ressentie est liée au nombre de glomérules sollicités. Ces derniers transmettent le message nerveux vers des régions plus 'généralistes' du cerveau comme l'amygdale. [16]. Ce mécanisme est illustré Figure 5.

Les récepteurs de la fosse nasale peuvent encoder jusqu'à 10 000 odeurs différentes [17], l'odorat bien que souvent défini comme le sens le moins développé de l'espèce humaine est tout de même un excellent détecteur.

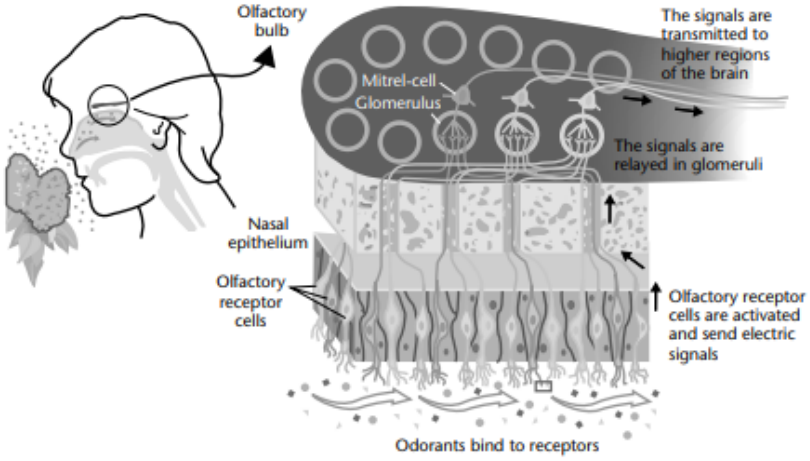


Figure 5 : Schéma illustrant le mécanisme de l'odeur [18]

2.1.3. Seuils olfactifs et mesure de détections

La mesure d'odeur est une science très subjective. Même s'il existe des procédés analytiques comme la chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse, un détecteur ionisation par flamme ou encore les photo ionisateurs, il reste encore très difficile de corréler odeur et composé chimique surtout lorsqu'ils sont présents en mélange. Le nez humain reste ainsi le meilleur détecteur.

Afin de savoir si un composé va présenter une gêne olfactive pour la population, il faut déterminer si sa concentration est supérieure à son seuil olfactif. Ce seuil représente la concentration à laquelle le nez humain peut commencer à percevoir cette odeur. C'est une notion d'autant plus compliquée que la sensibilité à une odeur varie d'un individu à un autre et ne suit pas une relation linéaire avec la concentration du composé. De plus ce seuil pour un même individu peut être modifié selon son état de vigilance ou d'accoutumance, par des effets d'inhibition ou de synergie avec d'autres composés en présence, ou encore par des variations d'humidité ou de températures [16].

La détermination de ces seuils peut être faite, entre autres, à partir des résultats obtenus sur un panel d'experts. Celui-ci est composé d'un personnel formé pour ce type d'étude. Ils ont au préalable passé un test afin de s'assurer qu'ils ne soient ni trop, ni trop peu réactifs aux substances testées. Une fois

le panel choisi, les mesures se séparent en deux types de protocoles : dynamique et statique. La mesure dynamique est réalisée avec le composé d'intérêt injecté dans un flux d'air alors que pour celle statique il se vaporise dans un récipient fermé [19].

Parmi les méthodes statiques, on peut citer la méthode des triangles. Elle consiste à faire sentir à chacun des participants trois sacs, deux d'entre eux ne contenant pas de composé. Dans le troisième sac le composé a été vaporisé à une concentration connue. Les sacs sont sentis dans un ordre aléatoire. Si le composé est repéré par rapport aux sacs vides, l'expérience est réitérée avec une concentration plus faible et cela jusqu'à ce qu'il ne soit plus détecté [20].

En fonction de la méthode utilisée pour déterminer le seuil olfactif, les résultats obtenus sont très différents les uns des autres pour un même composé. Par exemple en fonction des études, le seuil olfactif du toluène est de 0,33 ppm [20] ou 2,5ppm [16]. Dans la suite de l'étude, à chaque fois que plusieurs seuils olfactifs étaient décrits pour un même composé, celui ayant la valeur la plus faible a été conservé. En effet, cela veut dire qu'il serait odorant à une plus faible concentration et cela représente ainsi le seuil le plus contraignant pour l'étude.

2.2. Les odeurs et le marketing

2.2.1. Principes

La dernière étape du mécanisme qui gère les odeurs est l'envoi de l'influx nerveux vers des régions plus 'généralistes' du cerveau. L'une de ces régions est l'amygdale qui est la partie du cerveau qui gère les émotions. C'est la raison pour laquelle les odeurs sont intimement liées avec des impressions, des souvenirs. Certaines sont attirantes et provoquent du plaisir alors que d'autres provoquent de l'aversion. C'est à partir de ce constat que les odeurs ont très souvent été utilisées à des fins marketings. En effet un bon nombre de marques ou d'enseignes utilisent les odeurs pour enrichir l'environnement, induire des sentiments de plaisirs et donc pousser les consommateurs à revenir. Cela peut se traduire par une diffusion de parfums dans une boutique ou tout simplement donner une odeur à un produit vendu [21].

Il faut également noter que les odeurs sont générationnelles, l'odeur de bois rappellera plus facilement l'enfance d'une personne née dans les années cinquante alors que ce sentiment sera plus évoqué par une odeur plus chimique, celle du plastique par exemple, pour une personne née dans les années 2000. Cela peut s'expliquer par le fait que leurs jouets n'ont pas été fabriqués dans les mêmes matériaux en fonction de l'époque dans laquelle ils ont vécu. Ainsi les industriels ne choisiront pas les mêmes odeurs en fonction de la clientèle cible qu'ils souhaitent influencer [18].

2.2.2. L'odeur de voiture neuve

L'industrie automobile ne fait pas exception à la règle quand il s'agit d'odeur et de marketing. Les constructeurs cherchent à donner à leurs voitures une odeur agréable pour affirmer leur identité mais surtout pour améliorer l'expérience du conducteur et des passagers. Ce critère est d'autant plus important puisque 86% des Américains et 69% des Européens reconnaissent que l'odeur est un critère de choix [18].

Parmi les odeurs automobiles la plus connue est celle de voiture neuve. Elle a longtemps été synonyme de réussite sociale et d'accomplissement personnel [10]. A tel point que certains constructeurs allaient même jusqu'à diffuser des odeurs de cuir afin d'amplifier l'impression de luxe de leurs nouveaux véhicules [18] et ainsi inciter les consommateurs en quête de ce type de produits à l'achat.

Cependant, depuis quelques années, la vision portée sur l'odeur de la voiture neuve est en train de changer. En effet, bien que pendant longtemps appréciée pour sa valeur sociale, elle apparait désormais comme synonyme de danger pour la santé. Le grand public sait désormais que cette odeur vient en réalité du dégazage de composés volatils potentiellement dangereux pour la santé. Ils proviennent notamment des solvants de synthèse ou de traitement emprisonnés dans ces nouveaux matériaux, tels que les plastiques, les colles, les tissus, les cuirs … qui se vaporisent au fil du temps dans l'air habitacle [22]. Parmi eux on retrouve notamment le benzène ou encore le formaldéhyde qui sont tous deux catégorisés comme Carcinogènes, Mutagènes et Reprotoxiques (CMR).

Ce changement de mentalité est d'autant plus vrai pour les consommateurs asiatiques. Ils sont à la recherche de voitures sans odeur [23]. En ce qui concerne les clients européens et américains, la tendance est également en train de changer mais dans une moindre mesure.

2.3. Les composés responsables de l'odeur dans les voitures

2.3.1. Stratégies de recensements et de classification

Dans la partie précédente nous avons vu qu'une des odeurs les plus significatives de l'automobile est celle de voiture neuve provenant du dégazage des matériaux constitutifs de l'habitacle. C'est la principale source de COVs mais ce n'est pas la seule. Comme pour la pollution intérieure des bâtiments d'autres sources peuvent influencer comme la pollution extérieure ou encore la vie au sein de la voiture : l'odeur de cigarettes, d'animaux, de nourritures ou bien les odeurs corporelles des utilisateurs. [24]

La quantité de COVs dépend également d'autres paramètres comme l'âge du véhicule. Un véhicule neuf aura une concentration en COVs dans son habitacle bien supérieure à celle d'un véhicule ancien. Ces matériaux constitutifs étant neufs, ils dégagent encore des COVs provenant notamment des solvants de synthèses prisonniers des nouveaux plastiques constitutifs de la voiture. La concentration dépend aussi du type de matériaux utilisés : une voiture avec des sièges en cuir n'émettra pas les mêmes types et quantités de COVs qu'une voiture avec des sièges en tissu. Enfin d'autres paramètres comme la température, l'humidité et le type de ventilation utilisée influencent également cette concentration[24].

Afin de déterminer quels sont les composés responsables de l'odeur dans les voitures, sept articles mesurant la concentration de COVs dans différents véhicules ont été étudiés [25]–[31]. Dans chaque cas, les composés détectés ont été recensés ainsi que leur concentration à laquelle ils ont été mesurés. Pour chacune des espèces, les valeurs de concentration ont été classées en fonction de la région où elles ont été mesurées (Europe, Asie ou USA), de l'âge (neuf/<30 jours ou occasion), des conditions de fonctionnement (statique ou dynamique) du véhicule. Un régime statique correspond à une voiture garée ventilation éteinte. Au total plus de 120 composés chimiques ont été recensés. Ils ont été ensuite classés par famille chimique. Pour chacun d'entre eux, leurs seuils olfactifs ont été recherchés [16] ,[20], [32], ainsi que leur masse molaire mais également leur nocivité quantifiée, notamment pour les composés CMR.

Le temps d'une thèse étant restreint il a été impossible de traiter l'entièreté des COVs présents dans l'habitacle. Le groupe Stellantis a donc décidé de se concentrer sur les composés pouvant occasionner une gêne olfactive et donc représentatifs de l'odeur du véhicule. Pour ce faire, seuls les composés dont la plus grande concentration recensée était supérieure ou de l'ordre de leur plus petit seuil olfactif ont été conservés. Pour le choix final, ces résultats ont été comparés avec des mesures faites en internes sur des véhicules du Groupe Stellantis

2.3.2. COVs sélectionnés

Parmi tous les composants restants, le choix a été fait de retenir au moins un composé par famille chimique. De plus, l'étude précédente a été réalisée à partir d'articles sans occupants. Afin d'ajouter cet élément et pour rendre l'étude plus complète, les molécules liées aux odeurs de cigarettes froides et corporelles ont été ajoutées.

L'odeur de cigarette froide est également appelée odeur de cigarette de troisième main. Cette odeur s'oppose à l'odeur de première main qui décrit l'odeur provenant de la cigarette en combustion et celle de seconde main respirée juste après qu'un fumeur soit passé quelque part. L'odeur de troisième main représente l'odeur que dégage les tissus après s'être imprégnés. Elle est constituée en grande partie des composés suivants : acétaldéhyde, acide acétique, acétonitrile, acétone, acroléine, isoprène et la nicotine [33].

Pour l'odeur modélisant l'odeur corporelle, nous avons choisi l'acide isovalérique qui est une molécule présente dans la transpiration.

Ainsi les composés retenus sont décrits dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Tableau regroupant les COVs retenus ainsi que leur catégorisation CMR, leur seuil olfactif, leur concentration mesurées au sein de voitures du Groupe PSA à temprérature ambiante et à 65°C, et leur plus grande concetration relevée dans la littérature [Goupe PSA]

Compound	CMR ?	Lowest OT (µg/m^3)	PSA value RT (µg/m^3)	PSA value 65 °C (µg/m^3)	Highest Concentration in New Cars (µg/m^3)
Ethylbenzène	R2	738	2	101	512 (Eu/SM)
Dodecane	N/A	766,4	30	1000	715,7 (As/SM) 982,9 (Eu/SM)
1-butanol	N/A	115,2	N/A	N/A	151 (As/SM) 14 (Eu/SM)
Acide isovalérique	N/A	3,2	N/A	N/A	N/A
Acétaldéhyde	M2	2,7	60	120	87 (Eu/SM)

Une seconde liste restreinte de 3 composés prioritaires a été établie : l'acétaldéhyde, l'éthylbenzène et le 1-butanol. Ces composés sont les représentants respectifs (i) de la classe qui est l'une des plus difficiles à capturer (carbonyle), (ii) de celle qui est majoritaire dans l'air habitacle (aromatique) et (iii) d'une molécule moins toxique avec laquelle il était facile de travailler pour mettre en place les différents protocoles (alcools).

Dans une optique d'éliminer ces odeurs de l'habitacle des véhicules il est intéressant de connaitre leur point d'ébullition, leur vapeur de pression saturante, leur polarité et leur polarisabilité car ce sont des paramètres clés de leur réactivité notamment pour leur adsorption (Tableau 4).

Tableau 4 : Propriétés des COVs retenus

Composé	Diamètre Cinétique	Pression de vapeur saturante (à 20°C)	Température d'ébullition	Polarité (moment dipolaire)	Polarisabilité
Ethylbenzène	5,0 Å	10 hPa	136°C	$0{,}59\ D$	$14{,}210^{-24}$ cm^3
1-butanol	5,0 Å	6 hPa	117,7°C	$1{,}66 \pm 0{,}03\ D$	$8{,}88.10^{-24}$ cm^3
Acétaldéhyde	3,9 Å	1 010 hPa	20,2°C	$2{,}750 \pm 0{,}006\ D$	$4{,}6.10^{-24}$ cm^3

3. Les traitements des COVs

3.1. Solutions existantes

Dans le milieu automobile, l'abattement des COVs peut être réalisé à partir de trois types de traitement. Le premier consiste à se débarrasser des sources mêmes qui provoquent la pollution en changeant notamment les matériaux de construction par des matériaux moins émissifs. Ceci est appelé traitement préventif. Le deuxième mode de traitement repose sur un système de ventilation qui permet de suffisamment renouveler l'air pour faire diminuer la quantité de polluants, à condition de s'assurer que l'air extérieur ne soit pas plus pollué que l'air intérieur. Enfin, la dernière solution est d'utiliser des méthodes de filtration ou de purification afin de traiter l'air et de se débarrasser de manière continue des composés problématiques [3]

Dans la suite de ce chapitre, c'est l'étude de ce dernier type de traitement qui sera développé. Les méthodes de filtration et de purification se classent en deux familles : (i) celles qui consistent à dégrader les composés en les transformant en substances non nocives, et (ii) celles qui consistent à stocker les polluants sur un support et à s'en débarrasser en aval. La Figure 6 et le Tableau 5 regroupent les différentes solutions d'abattement, leur description et si elles sont ou non utilisées. Ainsi l'oxydation thermique et l'adsorption sont les techniques les plus utilisées.

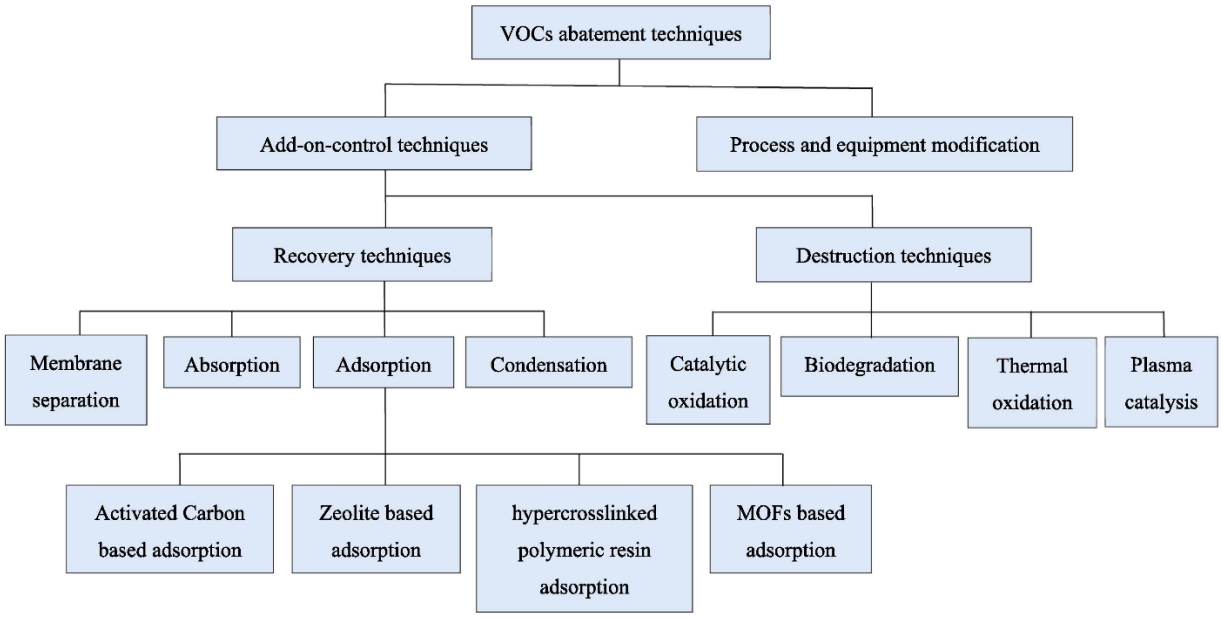


Figure 6 : Diagramme regroupant les différentes techniques utilisées communément pour réduire la présence de COVs [34]

Tableau 5 : Description plus détaillée des techniques représentées sur la Figure 5 [35]

	Traitement	Description	Utilisation
Destruction	Oxydation thermique	Molécules organiques sont brulées et se dégradent en CO_2 et H_2O	60% des traitements
	Oxydation catalytique	Même dégradation que la précédente mais réaliser à plus basse température à l'aide d'un catalyseur	Peu utilisé
	Catalyse par plasma	Transformations des composés organiques en CO_2 et H_2O par rupture de leur liaisons C-H induit par le plasma	Peu utilisé
	Biodégradation	Dégradation des composés par la des micro-organismes	5% des traitements
Récupération	Adsorption	Transfert des polluants sur un solide	30% des traitements
	Absorption	Transfert des polluants vers une solution de lavage	Peu utilisé
	Séparation par membrane	Utilisation d'une membrane semi perméable comme barrière sélective pour la séparation des COVs dans l'air	Peu utilisé
	Condensation	Changement de phase de COVs par abaissement de la température	5% des traitements

L'oxydation thermique, bien qu'elle soit la technique la plus utilisée dans un contexte industriel, présente certains désavantages. Elle est notamment responsable de la formation de CO_2 qui est un problème majeur de notre époque. Elle a de plus un coût énergétique très élevée. Ces deux propriétés ne sont pas en accord avec le nouveau mode de pensée de notre siècle. Les techniques de récupération sont en général plus économiques et plus vertes même si cela dépend également du traitement des matériaux récupérés en aval [34]. D'un point de vue économique et efficacité, l'adsorption est supérieure aux autres technologies. Elle peut être facilement mise en place, elle est relativement peu onéreuse et, souvent, sa régénération se fait relativement aisément.

Tableau 6 : Comparaison qualitative des différentes techniques conventionnelles pour la réduction des COVs [3]

Treatment	Waste generation	Energy consumption	Market sales
Mechanical filtration	Spent filters	Moderate	High
Electronic filtration	Spent cleaning plates	Moderate	High
Adsorption	Spent adsorbent	Moderate	High
Ozonation	–	High	High
Photolysis	Depleted lamps	High	Low
Photocatalysis	Catalyst/lamps	Moderate	Moderate
Non-thermal plasma technology	–	High	Nc[a]
Membrane separation	Clogged membranes/contaminated solution	High	Nc[a]
Botanical purification	Organic waste	Low	Low
Biofiltration	Biomass and packing material	Low	Nc[a]

[a] Not widely commercialized

3.2. Le principe de l'adsorption[36]–[38]

3.2.1. Définitions

L'international Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) définit l'adsorption comme l'enrichissement d'un ou deux composés au niveau d'une interface. En d'autres termes, cela signifie que l'adsorption est un processus au cours duquel les molécules d'un fluide ou d'un gaz viennent se fixer à la surface d'un matériau. Dans le cas des matériaux poreux la surface désigne aussi bien la surface externe des particules de matériaux, que la surface tapissant l'intérieur de leurs pores. Elle

peut également représenter la surface des pores créée par l'accolement de deux grains de matériaux dans le cadre de microcristaux (porosité inter-particulaire).

Pour les matériaux poreux, l'IUPAC décrit trois types de pores différents (Tableau 7).

Tableau 7 : Description des différents types de pores

Type de pores	Largeur des pores (en Å)
Microporeux	<20
Mésoporeux	20-500
Macroporeux	> 500

Il existe deux mécanismes d'adsorption : la chimisorption et la physisorption. Le premier met en œuvre des liaisons fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat, des liaisons covalentes par exemple. Elle intervient dans un processus difficilement réversible et ne peut avoir lieu que dans des sites d'adsorption bien définis. De plus, du fait de la formation de liaisons fortes, un seul site ne pourra accueillir qu'une seule molécule d'adsorbat et elle pourra donc former uniquement des monocouches d'adsorption.

Au contraire, la physisorption est un processus généralement réversible. Il sera donc préféré dans le cadre du traitement de l'air car les matériaux une fois utilisés et saturés en adsorbats pourront être régénérés et utilisés à nouveau. Adsorbats et adsorbants interagissent au travers de liaisons dites faibles comme notamment les interactions de Van der Waals :

1. Les forces de dispersion : elles correspondent à l'interaction entre deux molécules apolaires, elles sont également appelées forces de London.
2. Les forces ions-dipôles induits : elles correspondent à l'interaction entre une molécule polaire et une molécule apolaire ou polarisable. Elles sont également appelées forces de Debye.
3. Les forces dipôles-dipôles : elles correspondent à l'interaction entre deux molécules polaires. Elles sont également appelées forces de Keesom.
4. Les interactions quadripolaires : Il arrive que certaines molécules soient symétriques et ne possèdent pas de moment dipolaire mais un moment quadripolaire. Ce dernier leur permet d'interagir avec des surfaces polaires. C'est notamment le cas du dioxyde de carbone.

Les interactions 2 et 3 sont également possibles en remplaçant un dipôle par un ion. Dans ces cas-là, la force d'interaction est plus forte.

Contrairement à la chimisorption, la physisorption permet d'obtenir une adsorption sur plusieurs couches, chacune des couches interagissant entre elles via des liaisons faibles.

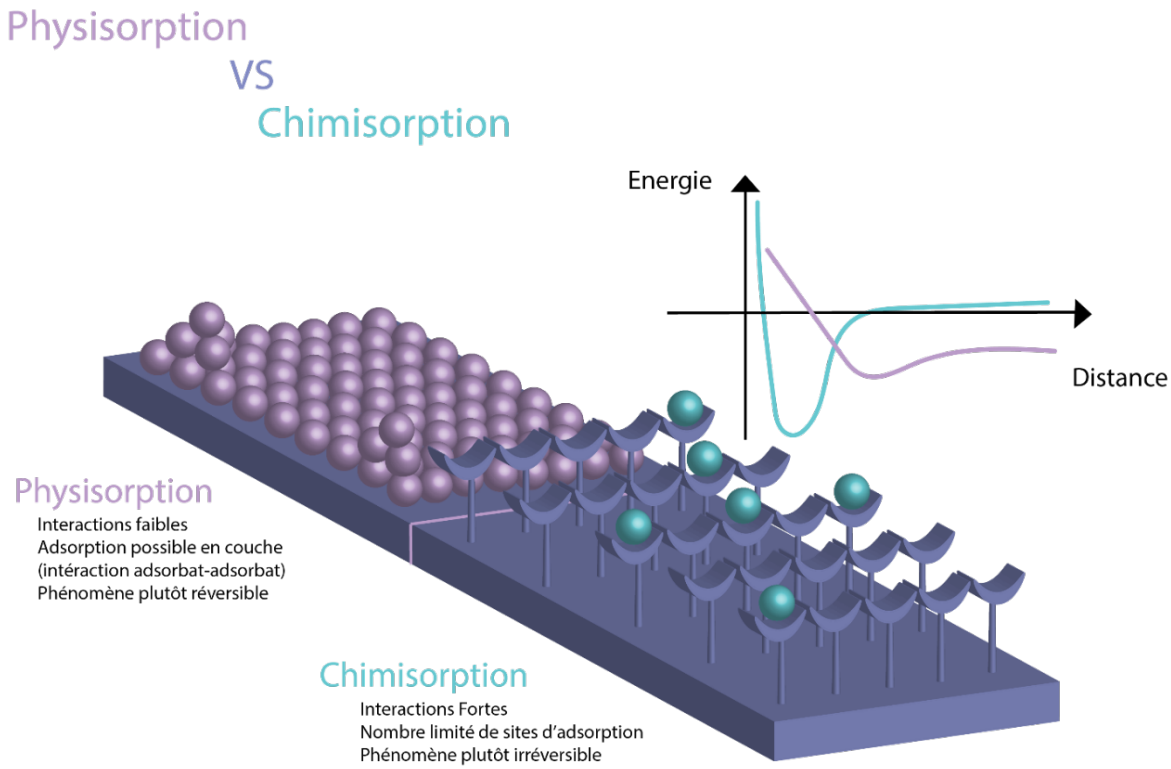


Figure 7 : Schéma décrivant la différence entre la physisorption et la chimisorption

L'adsorption de molécules par des matériaux poreux peut être influencée par plusieurs paramètres. Tout d'abord, le diamètre des pores et la surface spécifique. En effet, de manière simplifiée, il est possible de dire que plus un matériau possède une surface spécifique et un volume poreux élevés, plus sa capacité d'adsorption sera élevée. Le diamètre de ses pores est lui aussi un facteur déterminant puisqu'il devra être plus grand que le diamètre de l'adsorbat, afin que ce dernier puisse y entrer.

De plus la structure de l'adsorbat va également nettement influencer l'adsorption. En fonction des fonctions chimiques qu'il possède, il ne va pas réagir de la même manière avec tous les adsorbants.

Les conditions d'adsorption sont également à prendre en compte. Dans un environnement humide par exemple, les molécules d'eau vont entrer en compétition avec les adsorbats d'intérêt. De plus, puisque l'adsorption est un phénomène exothermique, plus la température sera élevée plus la capacité d'adsorption sera réduite. L'humidité et la température de l'air sont donc des paramètres à prendre en considération lors du choix des adsorbants. Enfin, en présence de plusieurs adsorbats et/ou d'humidité, une compétition d'adsorption peut également avoir lieu.

3.2.2. Les isothermes d'adsorption

La manière la plus courante expérimentalement de déterminer les propriétés d'adsorption d'un matériau est la détermination de l'isotherme d'adsorption. C'est une donnée thermodynamique qui consiste à suivre à une température fixée la quantité d'adsorbat adsorbée en fonction de la pression partielle de cet adsorbat. Dans le cas de l'adsorption liquide-solide la pression partielle peut être remplacée par la concentration.

L'IUPAC décrit six types d'isothermes différents. Ils sont illustrés Figure 8 :

- L'isotherme de type I est obtenue lors d'une adsorption limitée à seulement quelques couches moléculaires. Cette condition est respectée dans le cas d'une chimisorption ou lors d'une physisorption sur un matériau microporeux.

- L'isotherme de type II est obtenue dans le cas d'adsorbant non poreux ou macroporeux. Ce type d'adsorption possèdent un point d'inflexion noté B qui correspond à la saturation de la monocouche et donc au commencement du remplissage en multicouche.
- L'isotherme de type III est un isotherme peu commun. Elle ne possède pas de point d'inflexion ce qui est représentatif d'interactions très faibles entre l'adsorbant et l'adsorbats, les interactions les plus importantes étant celles entre les adsorbats eux-mêmes.
- L'isotherme de type IV est typique des solides mésoporeux. Il est constitué d'une capacité d'adsorption élevée pour de faibles pressions partielles correspondant au remplissage de la première monocouche, puis un point d'inflexion B correspondant comme pour le type II au remplissage des multicouches et enfin d'une boucle d'hystérésis représentative à de la condensation au sein de pores.
- L'isotherme de type V s'apparente à celui de type IV. On retrouve la même boucle d'hystérésis synonyme d'une condensation dans les pores. En revanche comme pour l'isotherme de type III, il n'y a pas de point d'inflexion ce qui traduit une interaction entre adsorbant et adsorbat très faible.
- L'isotherme de type VI est un cas particulier. Elle a une allure d'escalier représentative d'une adsorption dans un matériau non poreux selon des multicouches uniformes et successives.

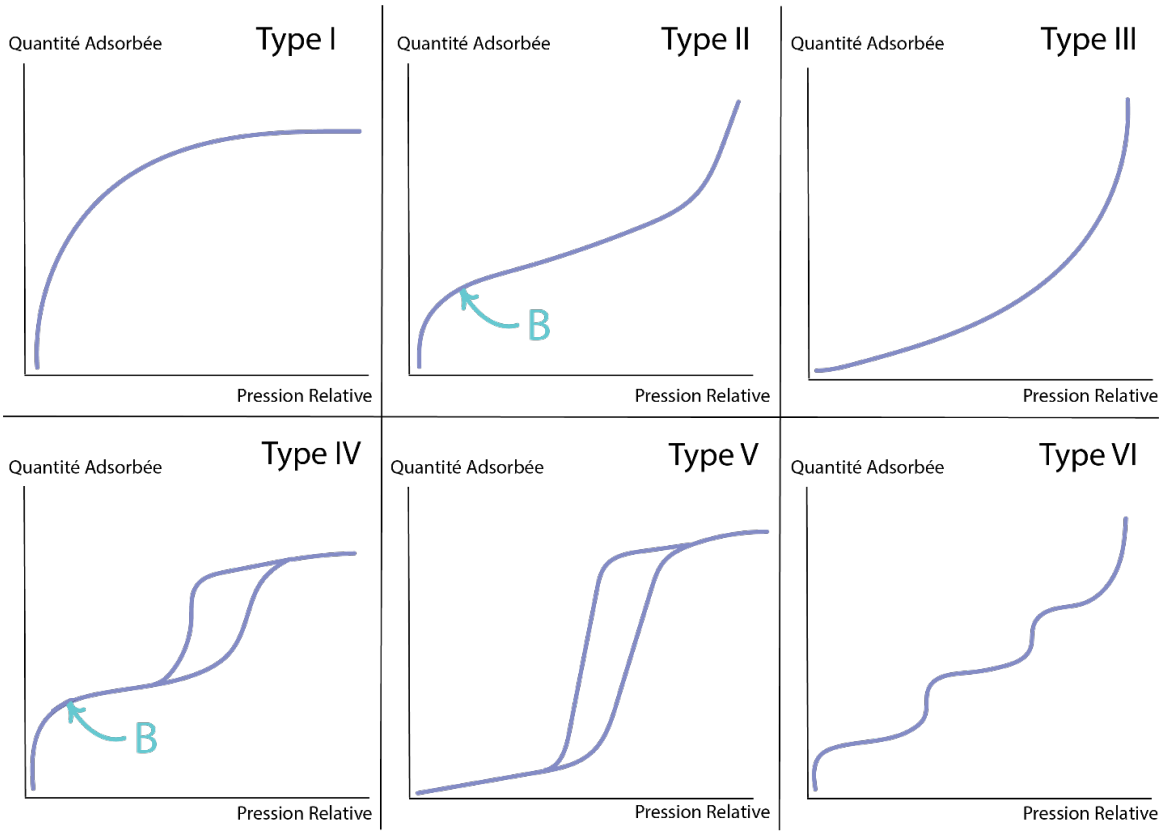


Figure 8 : Description des différents types d'isotherme

3.2.3. Les cinétiques d'adsorption

L'adsorption est un phénomène régi par la thermodynamique. Il ne faut néanmoins pas négliger l'aspect cinétique qui peut avoir une importance dans certains cas, surtout en cas de mélanges de gaz/vapeurs. Ce processus cinétique se développe en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les molécules de gaz diffusent jusqu'à la surface externe du matériau. Ensuite, elles s'accumulent sur cette dernière. Une fois qu'un nombre important de molécules s'est accumulé, elles commencent à

diffuser via la porosité du matériau. Dans le cas particulier de microporosité, cette diffusion est qualifiée de Knudsen. Les molécules vont ensuite s'adsorber dans les pores soit par physisorption soit par chimisorption.

3.3. Les adsorbants

Au sein du véhicule, la concentration des COVs est comprise entre des dizaines et des centaines de $\mu g.m^{-3}$. Pour certains composés, il arrive que leur concentration atteigne des milliers de $\mu g.m^{-3}$, mais cela reste rare. Les concentrations sont donc faibles et il est nécessaire d'avoir des médias d'adsorption très efficaces pour cette gamme de concentration. Cette faible concentration implique que les médias étudiés le seront dans leur zone d'Henry, c'est-à-dire la zone où l'affinité entre adsorbants et adsorbats est le facteur déterminant. En général, l'efficacité d'adsorption est meilleure lorsque la concentration en polluant est élevée. De plus, au sein de l'habitacle, les fluctuations d'humidité et de températures sont importantes. Or, ces paramètres peuvent affecter drastiquement les capacités d'adsorption des différents média [39]. C'est donc une application avec de nombreux challenges à relever. En effet, il est difficile de réussir à la modéliser dans un laboratoire en raison de la diversité de COVs, de leur faible concentration et des conditions d'applications. De plus, elle nécessite des moyens d'adsorption très efficaces avec des coûts modérés car on se place ici dans un contexte industriel de grandes séries.

3.3.1. Les charbons actifs et dérivés

3.3.1.1. Définitions

Les charbons actifs sont des matériaux carbonés formés de feuillets de graphite arrangés de manière irrégulière. Les interstices entre les feuillets forment leur porosité caractéristique. Leurs pores ne sont pas homogènes et appartiennent aux trois classes conventionnelles (Figure 9). En plus du carbone, d'autres éléments sont (ou peuvent être) présents au sein de ces structures en quantité variable : oxygène, hydrogène mais également des traces d'autres hétéroatomes comme du chlore, du phosphore ou encore du soufre [40].

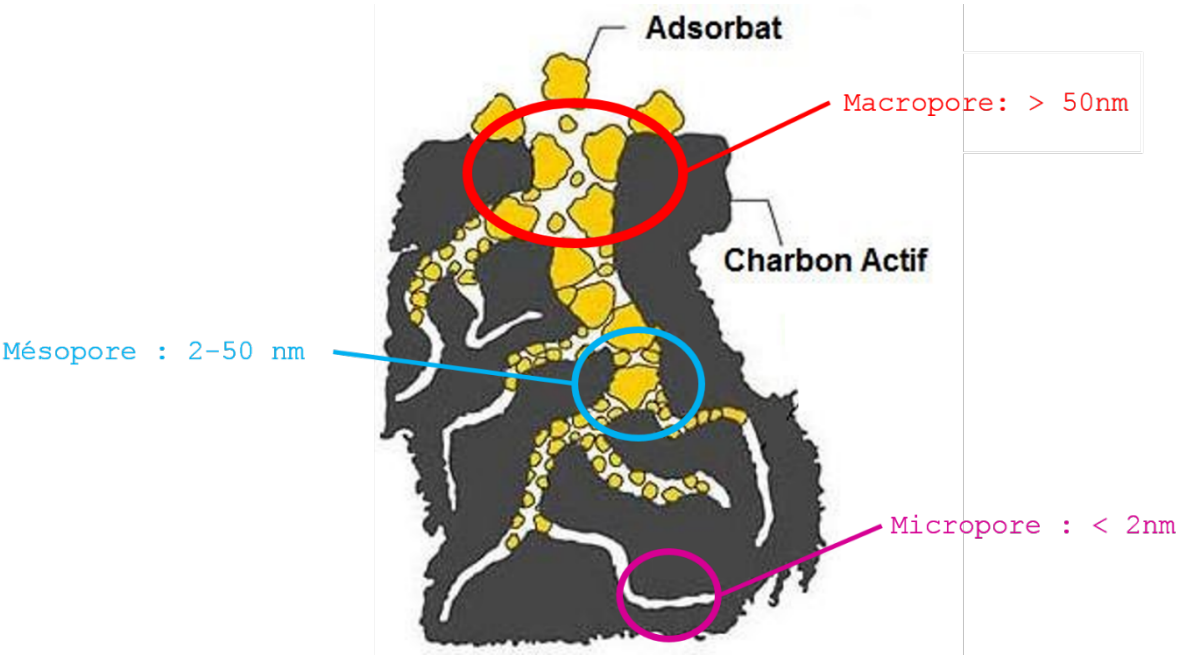


Figure 9 : Schéma représentant la porosité d'un charbon actif en train d'adsorber un polluant, adapté de [41]

Ils sont obtenus par carbonisation de matériaux organiques tels que du bois, ou encore de l'écorce de noix de coco. La température de carbonisation a un effet sur les propriétés d'adsorption des charbons actifs. Une haute température de carbonisation entrainera une plus grande surface spécifique et donc potentiellement une plus grande capacité d'adsorption. Si la température est plus faible, le charbon actif contiendra en son sein une plus grande partie de matière organique non carbonisée (MON). Cette grande quantité de MON va alors favoriser un partage entre la phase gazeuse et la phase solide (MON) non poreuse plutôt qu'une adsorption (Figure 10) [34].

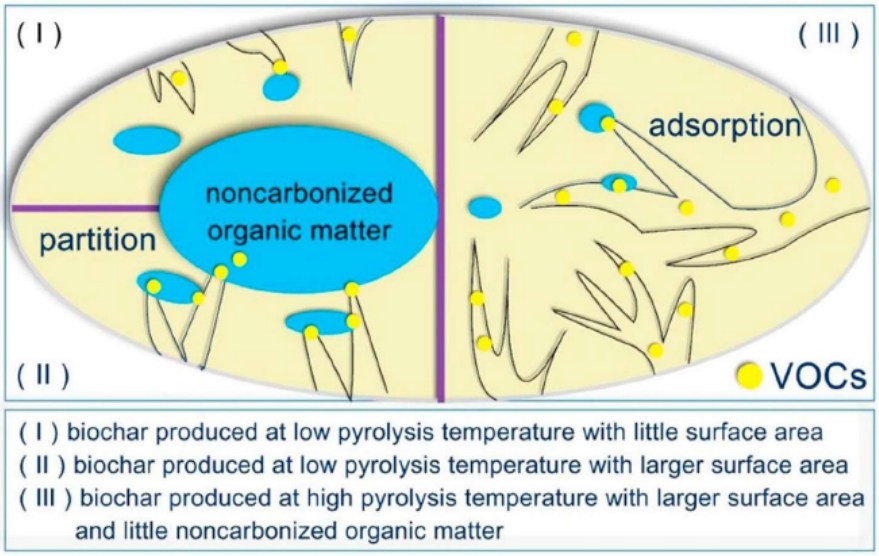


Figure 10 : Différents charbons actifs obtenus selon le type d'activation utilisé et leur mécanisme d'adsorption des COVs [42]

Après l'étape de carbonisation, les charbons actifs sont ensuite activés. Cette étape peut se faire par une activation chimique ou physique. Pour celle de type physique, le précurseur carbonisé est chauffé (750°C à 1100°C) au contact d'un activateur qui peut être de l'air, du CO_2 ou d'autres gaz. Elle est surtout utilisée dans le cas de l'adsorption de petites molécules puisque cette activation donne des charbons actifs, sous forme de grains, avec une concentration en micropore élevée. L'activation chimique, quant à elle, est réalisée à des températures plus faibles (500°C à 900°C) et au contact d'un activateur chimique. Ces activateurs sont des acides forts, des hydroxydes alcalins ou encore des sels. La porosité des charbons actifs est modifiée en fonction de l'activateur utilisé. Une activation réalisée au KOH donnera ainsi un charbon microporeux, alors qu'une réalisée avec H_3PO_4 donnera un charbon comportant des pores de taille microscopique et mésoscopique [34].

Après ces deux étapes, les charbons actifs obtenus sont essentiellement apolaires. Il est néanmoins possible de modifier chimiquement leur surface en les oxydant ou en les réduisant [34].

Il existe un grand nombre de charbons actifs différents. Les fournisseurs de ce type de matériaux sont, en général, tenus à la confidentialité quant au mode de synthèse et de modification s'il y en a. Cela rend compliqué la sélection des charbons actifs pour une application donnée et donc assurer l'efficacité de la capture des COVs.

3.3.1.2. Avantages

Les charbons actifs sont les médias les plus utilisés dans l'industrie [15]. Ils sont utilisés dans diverses applications telles que : cosmétique, automobile, aéronautique. Ils sont d'ailleurs présents dans pratiquement tous les purificateurs d'air commerciaux qu'ils soient bons marchés ou de plus haute gamme comme celui proposé par Dyson ou encore chez Samsung qui les utilisent explicitement comme média de filtration pour les composés gazeux et odorants [43], [44].

La raison d'une telle utilisation vient du fait que c'est un matériau très peu onéreux. En effet, au vu de la diversité des matériaux précurseurs et de leur disponibilité, il est très facile de s'en procurer à très bas coûts. De plus, la synthèse des charbons actifs ne nécessite pas d'étapes complexes, leur production est donc très facile à mettre en œuvre [39].

Les charbons actifs sont, de plus, des adsorbants polyvalents. Ils possède une grande surface spécifique généralement comprise en 300 et 3200 $m^2.g^{-1}$[34]. Cette surface spécifique élevée leur permet d'avoir une bonne efficacité d'adsorption pour les molécules apolaires. D. Saha et al. ont montré des bonnes propriétés d'adsorption pour le benzène, le toluène et le xylène (BTX) avec une capacité d'adsorption maximale de 600 $mg.g^{-1}$ avec une charbon actif issus de la lignine [45]. Le charbon actif utilisé avait une surface spécifique de 2250 $m^2.g^{-1}$.

X. Yang et al. ont également étudié l'adsorption du toluène sur cinq charbons actifs différents. Ces charbons avaient des capacités d'adsorption d'environ 184, 137, 134, 99 et 64 $mg.g^{-1}$ pour des surfaces spécifiques de 1284, 837, 840, 687 et 570 $m^2.g^{-1}$ [46]. Ces charbons présentent une moins bonne adsorption que celle de l'étude précédente. Cela est due à leur plus petite surface spécifique.

Pour l'adsorption des molécules apolaires dans les charbons actifs, les paramètres clés semblent être les surfaces spécifiques et la taille des pores car le mécanisme prédominant est la physisorption.

Pour l'adsorption des molécules polaires il est nécessaire de modifier la surface des charbons actifs pour améliorer les interactions. C. Ma et al. ont étudié l'effet de la fonctionnalisation, par le diamine d'hexaméthylène, d'un charbon actif, pour l'adsorption du formaldéhyde. Ils ont ainsi montré que le charbon actif non modifié, ayant une surface spécifique de 1050 $m^2.g^{-1}$, adsorbe 0,08 $mg.g^{-1}$ alors que le charbon modifié le plus performant adsorbe 3,80 $mg.g^{-1}$ pour une surface spécifique de 711 $m^2.g^{-1}$, soit une augmentation de 4650% [47].

Les avantages des charbons actifs sont ainsi leur cout de production peu onéreux, leur bonne performance pour l'adsorption des molécules apolaires et la possible modification chimique pour améliorer leur capture des molécules polaires.

3.3.1.3. Limitations

Les charbons actifs bien qu'utilisés abondamment ne présentent cependant pas que des avantages.

De par leur composition, les charbons actifs posent des problème d'inflammabilité [15]. Cela peut engendrer de gros risques industriels pouvant mener à des accidents [48]. Ces problèmes se posent surtout pour l'adsorption de COVs très concentrés sur des lits contenant beaucoup de charbons actifs. Ce genre de risque ne devrait cependant pas poser de problème pour une utilisation automobile au vu des faibles concentrations traitées.

De plus, E. Gallego *et al.* ont remarqué une désorption du formaldéhyde lors de l'utilisation d'un filtre à charbon actif [49]. Ce phénomène de relargage est l'un des problèmes qu'il faut éviter dans le cas d'une utilisation automobile. Si le filtre a adsorbé au préalable des COVs et que ces derniers sont relargués dans l'habitacle, après une phase de stationnement, sous des conditions de fortes températures, la quantité émise en une seule fois risque d'être élevée et donc nocive. De plus, dans sa thèse, E. Alvarez a étudié l'adsorption de plusieurs COVs sur un charbon actif. Pour chacun des COVs, le charbon a montré des propriétés de stockage sans fuite très faibles : 72% de l'acétaldéhyde adsorbée est relaguée à température ambiante [12]. Plus récemment, N. Sadovnik a étudié l'adsorption du formaldéhyde ainsi que son stockage sans fuite sur plusieurs matériaux dont trois charbons actifs commerciaux. Il a observé que ces derniers ne stockaient pas de formaldéhyde sans fuite même à température ambiante [50].

Les études faites sur l'adsorption des COVs sont souvent réalisées en environnement idéal, c'est-à-dire en atmosphère inerte, la température étant fixée à des niveaux proches de l'ambiant soit 25°C, en absence d'humidité relative et les composés sont étudiés en corps pur. Les résultats obtenus ne sont donc pas ceux qui seraient obtenus en conditions réelles. E. Hunter-Sellars *et al.* ont étudié l'effet de l'humidité relative sur l'adsorption des composés par un charbon actif de surface spécifique 1245 $m^2.g^{-1}$ [51]. En l'absence d'humidité, à 25°C et une pression relative de 0,005 , le charbon actif adsorbe 267 $mg.g^{-1}$ de toluène et 114 $mg.g^{-1}$ d'éthanol. En revanche, lorsque l'humidité relative atteint 50% une baisse significative des performances sont observées, 180 $mg.g^{-1}$ pour le toluène et 100 $mg.g^{-1}$ pour l'éthanol, et chutent drastiquement à 70% d'humidité relative avec seulement 25 $mg.g^{-1}$ pour le toluène et 10 $mg.g^{-1}$ pour l'éthanol. Les molécules d'eau remplacent ainsi celles des COVs dans les sites d'adsorption du charbon actif. Pour certains COVs, ce phénomène peut être bénéfique, comme c'est le cas pour l'étude de ce charbon actif avec 30% d'humidité relative. En effet, les molécules d'eau adsorbées deviennent des nouveaux sites d'interaction pour les molécules polaire d'éthanol. Cela entraine une augmentation de la capacité d'adsorption de 120 $mg.g^{-1}$. Cependant, il est constaté qu'en général l'humidité relative a un effet néfaste sur l'adsorption des COVs.

Dans la littérature, les études sont réalisées plutôt directement sur les matériaux charbon actif que sur des charbons actifs montés sur filtres manufacturés pour filtrer l'air habitacle. L'une des rares études trouvées sur les filtres à charbons actifs a été menée par K.J. Heo *et al.* Ils ont testé en conditions proches du réel, c'est-à-dire à 23°C, à une humidité relative de 50% et une concentration en COV de 80ppm, 15 filtres à charbons actifs utilisés dans l'industrie automobile en Corée (Figure 11). Les résultats montrent que, parmi ces 15 filtres, seul l'un d'entre eux respecte le standard coréen SPS-KACA014-0144 qui impose une adsorption minimale après 1min et 5min de respectivement 80% et 70% pour le toluène et 70% et 45% pour le n-butane. De manière générale, les filtres ont montré qu'ils étaient plus performants pour l'adsorption du toluène que pour celle du n-butane. Cette étude prouve qu'il y a un manque de performance pour certains filtres à charbons commercialisés dans les véhicules [52].

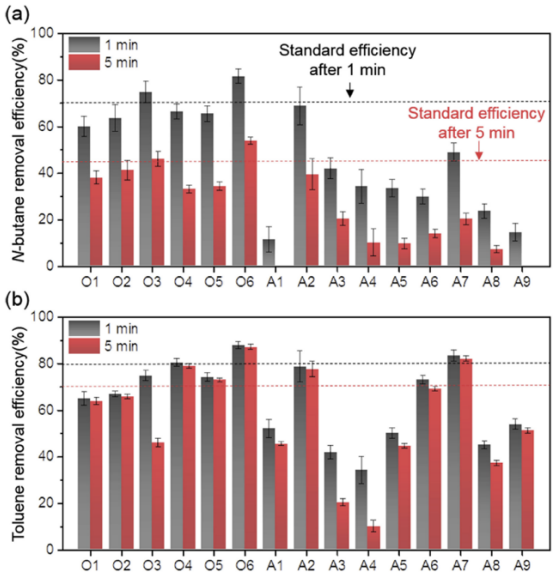


Figure 11 : Efficacité d'adsorption de 15 filtres commerciaux automobile pour le a) N-butane et b) Toluène. Les barres noires représentent 1 min d'exposition et les rouges 5min. Les lignes en pointillés noires et rouges représentent les recommandations d'efficacité après respectivement 1min et 5min d'après le standard défini par Korea Air Cleaning Association (SPS-KACA014-0144) [52]

3.3.2. Les zéolithes

3.3.2.1. Définitions [53]

Les zéolithes sont des microstructures cristallines d'alumino-silicate. L'arrangement de tétraèdres de $[SiO_4]^{4-}$ et $[AlO_4]^{5-}$ leur confèrent une structure tridimensionnelle avec des cages et/ou des tunnels microporeux (Figure 12). Des ions de compensation alcalins ou alcalino-terreux assurent la neutralité de la structure et sont présents dans les pores.

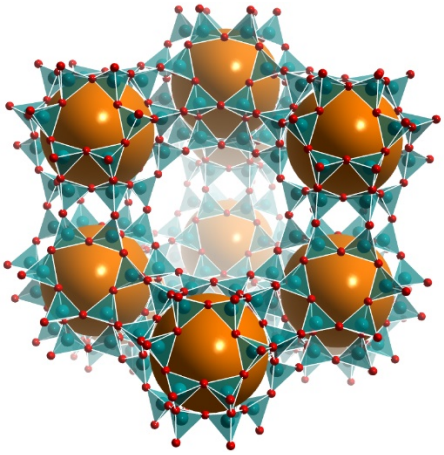


Figure 12 : Structure de la zéolithe Faujasite ($(Na_2, Ca, Mg)_{3,5}$ $[Al_7Si_{17}O_{48}]\cdot 32(H_2O)$). Les boules orange représentent les pores sodalite, celles rouges les atomes d'oxygène et les vertes les atomes de silice et/ou d'aluminium. [54]

Certaines zéolithes existent à l'état naturel, il en existe quarante de ce type. Depuis 1940 grâce à l'essor de la chimie de synthèse, de nouveaux types ont été découverts. Plus de 235 types structuraux ont de nos jours été répertoriés.

La composition chimique des zéolithes et la suivante :

$$A_{X/a}^{a+}\ B_{Y/b}^{b+}\ C_{Z/c}^{c+}\ \ldots (Si_{1-n}Al_n)O_2; mH_2O \text{ avec } \mathrm{X} + \mathrm{Y} + \mathrm{Z} = \mathrm{n}$$

A,B,C… sont les cations compensateurs et a, b, c,…les degrés d'oxydation des cations.

En changeant la composition chimique des zéolithes (ration Si/Al, cations…), il est possible de modifier leur propriété. La modification des cations compensateurs entraine une variation de la taille des pores. Il est également possible de changer les propriétés notamment l'hydrophobicité en modifiant le ratio Al/Si.

Même si les voies de synthèses des zéolithes sont diverses, elles possèdent des étapes communes. La première étape est appelée murissement, elle est réalisée à basse ou à température modérée et consiste en la formation des germes de cristallisation. La deuxième étape est celle de cristallisation. Elle a lieu à plus haute température. Pendant cette étape les cristaux poussent à partir des germes obtenus lors de la première étape. Récemment des méthodes de synthèse de nanoparticules de zéolithes ont été reportées[55].

3.3.2.2. Avantages

Les zéolithes sont d'ores et déjà utilisées à l'échelle industrielle. La présence de cations dans leurs pores et notamment de Na^+ confèrent à ces solides de très bonnes propriétés pour l'échange d'ions, en tant qu'adoucisseurs d'eau ou détergents dans les lessives [56].

La présence de sites acides actifs et le confinement des espèces adsorbées dans les pores en font de très bons catalyseurs. Elles sont notamment utilisées pour le raffinage du pétrole ou la production

d'aromatiques [57]. Cet effet catalytique peut également être exploité afin de dégrader les COVs, en éléments moins nocifs, tels que CO_2 ou le H_2O [58].

Dans le cadre de la capture de COVs, les zéolithes sont utilisées dans des applications industrielles notamment pour enlever les odeurs des produits sanitaires comme les protections hygiéniques féminines, par exemple [59].

Cette utilisation s'explique par le fait que ce sont des matériaux non toxiques [53], ayant une grande stabilité chimique et thermique. Ils n'ont pas de problèmes d'inflammabilité contrairement aux charbons actifs [15].

La taille de leurs pores est modulable et permet d'être ajustée en fonction de l'application ou des molécules étudiées [34], [53]. J. Pawlesa *et al.* ont montré que le type de cations pouvait influencer l'adsorption du CO_2 dans les zéolithes. Ainsi, les cations Cs^+ n'étaient pas favorables à cette adsorption contrairement à des plus petits cations comme Li^+ ou Na^+ [60].

La possibilité de jouer sur l'hydrophobicité des zéolithes est intéressante pour l'adsorption des COVs. Les zéolithes sont en général hydrophiles et donc pour l'adsorption des molécules apolaires, il est nécessaire de modifier leur composition pour favoriser les interactions. M. Kraus *et al.* ont étudié plusieurs types de zéolithes. Celles dont le ratio Si/Al est le plus important sont plus hydrophobes et ont montré de meilleures propriétés d'adsorption du toluène [61].

3.3.2.3. Limitations

Les zéolithes s'intègrent déjà dans des produits industriels notamment dans des filtres [13]. Pourtant, la synthèse de ces matériaux n'est pas simple et leur coût de production reste parfois élevé par rapport aux charbons actifs [15].

Leurs surfaces spécifiques sont également moins élevées que les autres adsorbants : surface spécifique moyenne de 800 $m^2.g^{-1}$ contre 1404 $m^2.g^{-1}$ pour les charbons actifs [34]. Leurs tailles de pores, même si elles peuvent être modifiées, ne sont pas assez modulables pour traiter toute la variété des COVs qui existent. Cela pose des problèmes dans le cas de COVs ayant un diamètre cinétique conséquent.

Leur caractère hydrophile reste un inconvénient lors d'une adsorption en condition humide. En effet, même si l'adsorbant utilisé est désaluminé comme c'est le cas des zéolithes NaY, la présence d'eau fait diminuer les capacités d'adsorption du toluène de 18% à 4% [61].

De plus, les zéolithes possèdent des propriétés catalytiques avérées, ce qui présentent de nombreux avantages dans toutes sortes d'applications telles que le craquage pétrolier ou encore la synthèse de certains composés chimiques [62]. En revanche, pour l'adsorption des COVs, cela peut présenter des inconvénients majeurs. Dans certains cas, les molécules adsorbées sur les zéolithes se décomposent en des substances encore plus nocives que les composés de départs. E. Alvarez a ainsi montré dans sa thèse que même si la zéolithe ZSM-5 montrait de très bonnes capacités d'adsorption pour l'acétaldéhyde grâce à ses sites acides forts, son utilisation n'était pas possible pour le traitement de ce COV [12]. En effet, cette dernière induit à sa surface la transformation de l'acétaldéhyde en crotonaldéhyde qui est une espèce également nocive.

Pour conclure les charbons actifs et les zéolithes sont les matériaux poreux les plus utilisés à ce jour pour la purification de l'air. Cependant, ils présentent certains désavantages tels que la perte d'efficacité en condition humide, ou encore une faible capacité de stockage sans fuite lorsque la

température augmente. Trouver de nouveaux matériaux poreux pouvant faire face à ce type de problématique reste donc un défi important.

4. Les Metal-Organic Frameworks (MOFs) : nouvelle solution pour l'adsorption de COVs

4.1. Introduction aux MOFs

4.1.1. Définitions

Les Metal Organic Frameworks (MOFs) ou Polymères de Coordination Poreux (PCP) sont des solides cristallins, hybrides et poreux. Leur structure est composée de briques inorganiques reliées les unes aux autres par des ligands organiques via des liaisons iono-covalentes (ou liaisons de coordination) [63]. Ces liaisons se font au niveau de groupements fonctionnels des ligands tels que : les carboxylates, les phosphonates, pyrazolates, imidazolates etc. Les ligands peuvent être bi-ou encore poly-dentate, c'est-à-dire qu'un même ligand peut former deux, trois ou plusieurs liaisons de coordination. Par convention, les atomes terminaux du ligand, ceux qui forment les liaisons avec les ions métalliques font partie intégrante de la « Inorganic Building Unit » ou unité de construction inorganiques [64].

Les IBU peuvent soit être formées d'ions métalliques isolés (Fe(III), Al(III), Mn(II), Co(II), Cu(II), Cu(I), Zn(II) et Zr(IV), par exemple) ou bien polycondensés sous forme d'oxo/hydroxo-clusters (par exemple $Zn_4O(COO)_6$, $Cu_2(R\text{-}COO)_4$, $Cr_3O(H_2O)_3(R\text{-}COO)_6$ et $Zr_6O_4(OH)_{10}(H_2O)_6(R\text{-}COO)$) ou de chaines M(OH)xOy (ex : $Al(OH)(R\text{-}COO)_2$, ZrO(R-COO), $TiO(R\text{-}PO_3H)_2$).[64] La très grande diversité des ions métalliques constitutive de ces IBU est l'une des principales caractéristiques des MOFs. Presque tous les éléments du tableau périodique peuvent entrer dans la construction d'un MOF. La Figure 13 illustre quelques-unes des briques inorganiques qu'il est possible de retrouver dans les MOFs. En fonction de l'application souhaitée, il est ainsi possible de choisir le type d'ions métalliques et la dimensionalité de l'IBU souhaités.

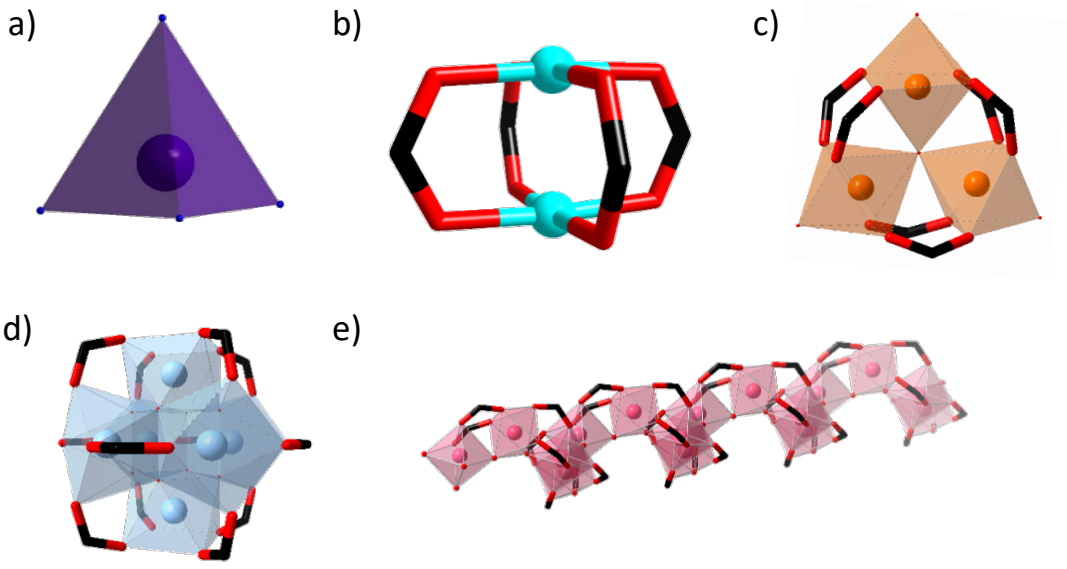


Figure 13 : Exemple d'IBU a) ions zinc isolé (violet) du ZIF-8[65] b) "paddle wheel" de cuivre (bleu turquoise) de HKUST-1[66] c) trimère de fer (orange) du MIL-100[67] d) cluster de zirconium (bleu clair) de l'UiO-66[68] et e) chaîne 1D hélicoïdale d'aluminium (rose) du MIL-160[69]. Code couleur : oxygène (rouge) et carbone (noir)

Ainsi de nos jours, il existe plus de 100 000 structures répertoriées dont 10 000 sont poreuses [70], [71]. On peut par exemple citer parmi les plus structures stables les plus connues : MIL-53, CALF-20, ZIF-8, UiO-66, MIL-101 et MIL-100 (Figure 14).

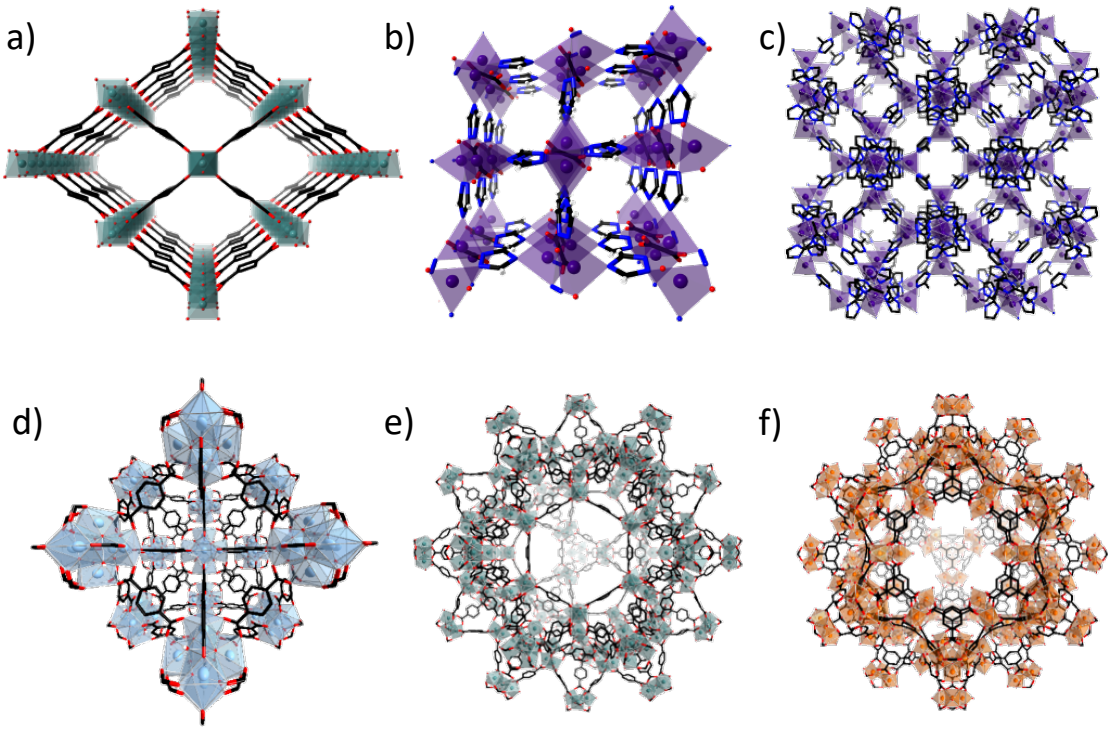


Figure 14 : Structure de MOFs de références a) MIL-53-1 b) CALF-20 c) ZIF-8 d) UiO-66 e) MIL-101 et f) MIL-100. Code couleur : rouge(O), noir (C), bleu foncé (N), turquoise (Cu)violet (Zn), bleu clair (Zr), vert de gris (Cr) et orange (Fe)

La très grande modularité chimique et structurale des MOFs (détaillée en section 4.2) en font des matériaux très prometteurs pour un large choix d'applications.

Ils peuvent ainsi être utilisés comme adsorbants de différents gaz/vapeurs que ce soit des COVs, CO_2, NOx ou des gaz plus nocifs comme les agents de combats, le gaz Sarin, par exemple. Récemment, J.B. Lin *et al.* ont montré que le CALF-20 (Calgary Framework 20), un MOF à base de zinc, était très prometteur pour l'adsorption de CO_2 même en présence d'humidité [72].

Ils sont également de très bons candidats pour le stockage de gaz tels que le méthane ou l'hydrogène. Ils peuvent servir également à la séparation d'hydrocarbures. [73]

Au-delà des applications liées à l'adsorption de gaz, certains MOFs biocompatibles sont d'intérêt dans le domaine du biomédical [74]. P. Horcajada *et al.* ont ainsi montré que le MIL-100(Fe) pouvait être utilisé comme vecteur pour l'ibuprofène, permettent respectivement un transport >0,4 g/g_{MOF} avec une libération au bout de 3 jours en milieu physiologique simulé [75].

Les MOFs ont un potentiel avéré en catalyse hétérogène [76]. En effet, leur charpente peut servir directement de sites actifs à la catalyse par la présence de sites métalliques insaturés (cf section 4.2.1.2) ou de fonctions acides/bases présentes sur leur ligand organique. Par exemple, ces sites insaturés sont utilisé pour catalyser la cyanosyakation du benzaldéhyde par le TMSCN [77].

Il n'y a cependant pas de nomenclature fixe pour les MOFs. Ainsi, il existe plusieurs manières de les dénommer [63], en utilisant l'une des stratégies suivantes :

- l'acronyme 'MOF' suivi d'un numéro : c'est notamment le cas pour MOF-177 ou encore MOF-5.
- l'acronyme du laboratoire qui les a découverts : UiO (University of Oslo), MIL (Matériaux de l'Institut Lavoisier), HKUST (Hong Kong University of Sciences and Technology) ou encore MIP (Matériaux de l'Institut de Paris).

- l'acronyme 'IRMOF' (Isoreticular Metal Organic Frameworks) suivi d'un numéro. Des composés isoréticulaires sont des solides de même topologie [78]. Par exemple, IRMOF-1, IRMOF-6 et IRMOF-8, sont composés du même Secondary Building Unit (SBU) (Zn_4O), ont la même topologie mais se différencient par leur ligand [79]. Idem pour la série des MIL-140A, B, C, D[80].
- l'acronyme 'ZIF' (Zeolitic Imidazole Framework) suivi d'un numéro. Comme les solides MIL-100 et MIL-101, ces solides possèdent une architecture semblable à celle des zéolithes. Les oxygènes de la structure zéolithique sont ici remplacés par des atomes d'azote des groupements imidazoles et les atomes de Si/Al par des métaux de transition. En général, ces solides possèdent des pores assez larges mais accessibles uniquement par des fenêtres de petite dimension [81].
- La topologie du MOF en question : soc-MOF, shp-MOF

4.1.2. Les voies de synthèse

Il existe de nombreuses méthodes de synthèse des MOFs. Elles ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients. Une liste non exhaustive de ces méthodes est décrite ci-après.

1.1.1.1 Pression Ambiante

En fonction de ce qui est recherché (échelle de synthèse, taille de particules, défauts, etc.), il existe différentes possibilités. La synthèse à pression ambiante est la plus simple à mettre en œuvre et à mettre à l'échelle ; cela consiste à dissoudre les précurseurs dans un solvant et à laisser réagir de quelques heures à plusieurs jours sous agitation. La température maximum utilisée correspond à la température d'ébullition du solvant utilisé.

1.1.1.2 Solvothermale

Une autre voie communément utilisée est la méthode hydro/solvothermale [63], [82] ou synthèse dite 'sous pression'. La solution contenant les réactifs est placée dans un récipient en acier scellé, appelé autoclave, parfois utilisant un insert en Téflon afin d'éviter la corrosion rapide de l'autoclave en particulier lorsque les conditions de synthèse sont acides. Ce dernier est ensuite est chauffé à une température dépassant le point d'ébullition du solvant, jusqu'à une température pouvant dans certains cas dépasser 250°C. Lorsque le solvant utilisé est de l'eau, on parle alors de synthèse hydrothermale. Cette méthode permet en général d'obtenir des cristaux d'une dimension adéquate pour déterminer leur structure par diffraction des RX. Il est possible d'en réaliser de plus grosses quantités avec des autoclaves de taille industrielle, en prenant soin de gérer les risques d'explosion et/ou de corrosion des réacteurs.

1.1.1.3 Micro-onde

La synthèse hydro/solvothermale assistée par micro-onde [50], [57],[58] permet généralement de par le chauffage homogène et très rapide de contrôler l'étape de nucléation et donc la taille des particules. En pratique, la température de la solution de précurseurs est chauffée à l'aide de micro-onde pendant une durée variant de quelques secondes à quelques heures.

1.1.1.4 Electrochimique

La méthode électrochimique [50], [57], [58] a déjà été utilisée par les industriels. BASF a émis le premier brevet utilisant cette méthode pour la synthèse de MOFs dès 2005. Cela consiste à plonger un métal dans une solution contenant le ligand d'intérêt. Un courant est ensuite appliqué, ce qui entraine l'oxydation du métal et donc la formation des ions associés. Ces ions vont ensuite réagir avec le ligand et former le MOF. Cette méthode est avantageuse car elle évite l'utilisation de sels, les conditions sont douces et la réaction est rapide. Cette méthode permet de limiter l'utilisation de sels métalliques qui peuvent poser des problèmes de corrosion dans les installations liées aux contre ions.

Son extrapolation à très grande échelle reste cependant moins évidente que la synthèse en batch ou par voie hydrothermale.

Si les voies de synthèse décrites précédemment correspondent à ce qui est appelé réaction en « batch » ou réacteur fermé, le développement de méthodes de synthèse en continu (en flux) est en train d'émerger.

1.1.1.5 Synthèse en flux

La « Flow Chemistry » [58] ou chimie d'écoulement en français est une méthode de synthèse en continu qui est depuis peu de temps a été appliquée aux MOFs. Elle permet d'avoir un contrôle très précis des paramètres de la synthèse et donc l'utilisation de conditions plus dures (i.e. plus forte pression et/ou température). Cependant, le temps de contact étant court entre les différents précurseurs, ce mode de synthèse n'est pas utilisable pour tous les MOFs, en particulier ceux à partir de cations à valence élevée. C'est un procédé qui utilise moins de solvant qu'une synthèse en réacteur avec un coût énergétique généralement plus faible. De plus, c'est une méthode déjà utilisée en industrie pour la synthèse de produits pharmaceutiques.

1.1.1.6 Mécanosynthèse

La mécanosynthèse [50], [57], [58] est très répandue en métallurgie. Elle consiste à mélanger en broyant des solides ensemble, sans solvant ou avec une toute petite quantité de ce dernier. Cette méthode est très reproductible mais reste très énergivore. Elle permet une synthèse rapide et quantitative. De plus l'utilisation de solides plutôt que celle de solutions réduit les problèmes de solubilité qui pourraient se poser lors de l'utilisation de certains oxydes métalliques, hydroxydes ou encore carbonates. C'est une des méthodes de synthèse les plus verte. Cependant, il faut noter que même si la synthèse nécessite très peu ou pas de solvant, la purification du produit requiert en général leur utilisation et en grande quantité. Cette méthode n'est pas adaptée à tous les précurseurs. Elle est surtout efficace pour les métaux labiles.

1.1.1.7 Spray Drying

La méthode « Spray Drying » [58][72] consiste en l'atomisation d'une solution contenant les précurseurs pour former des microgouttelettes. Le solvant contenu dans les gouttelettes va alors s'évaporer laissant en contact les précurseurs chauffés qui vont réagir pour former une nanoparticule de MOF dans chacune des gouttes. Les nanoparticules vont ensuite s'accumuler et s'agglomérer pour former des billes de MOFs. Cette méthode est prometteuse en industrie car elle permet d'obtenir des MOFs directement mis en forme juste après la synthèse. De plus, ce sont des synthèses très rapides. Cependant, elle ne peut pas être utilisée pour tous les MOFs avec un risque d'obtenir des structures amorphes. La polydispersité des billes obtenues et également difficile à contrôler. Il faut aussi dans la plupart des cas passer par une étape de nettoyage en solution pour notamment retirer les précurseurs n'ayant pas réagi.

4.2. Intérêt des MOFs pour la capture des odeurs

Les applications potentielles des MOFs sont variées, du stockage de gaz, vecteur pour l'administration de médicaments, ou encore la capture de composés indésirables (dangereux ou non) [83]. C'est cette dernière application qui va particulièrement nous intéresser.

4.2.1. Capacités d'adsorption

Dans la partie précédente, nous avons vu que les MOFs étaient très diversifiés et sont des candidats d'intérêt pour la capture de gaz de par, entre autres, leurs surfaces spécifiques dépassant de loin celles de la plupart des autres solides poreux (Figure 15).

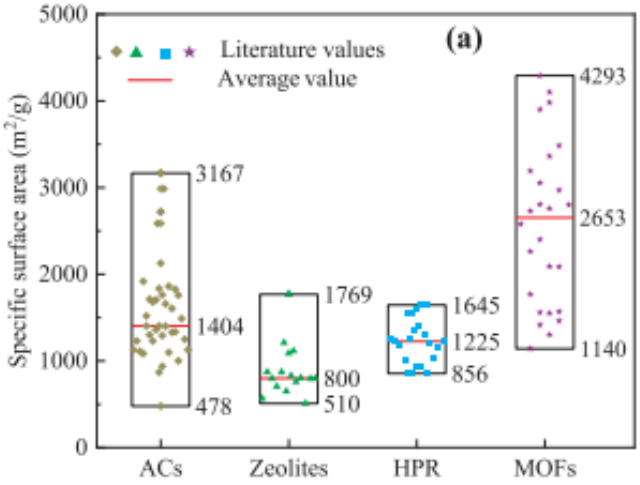


Figure 15 : Comparaison des Surfaces Spécifiques de quatre Matériaux : Les Charbons Actifs, Les zéolithes, les Polymères Hyper Réticulés et les MOFs[34]

Ainsi certains MOFs peuvent atteindre des volumes poreux proches de 90% de leur volume libre avec surfaces spécifiques pouvant atteindre les 6000 $m^2.g^{-1}$. [84]

Cependant, pour la capture des gaz, il y a bien d'autres critères à considérer. Leurs propriétés dépendent essentiellement de leur nature hybride constituée par deux types de briques (organiques et inorganiques), qui est quasiment modulable à souhait (Figure 16).

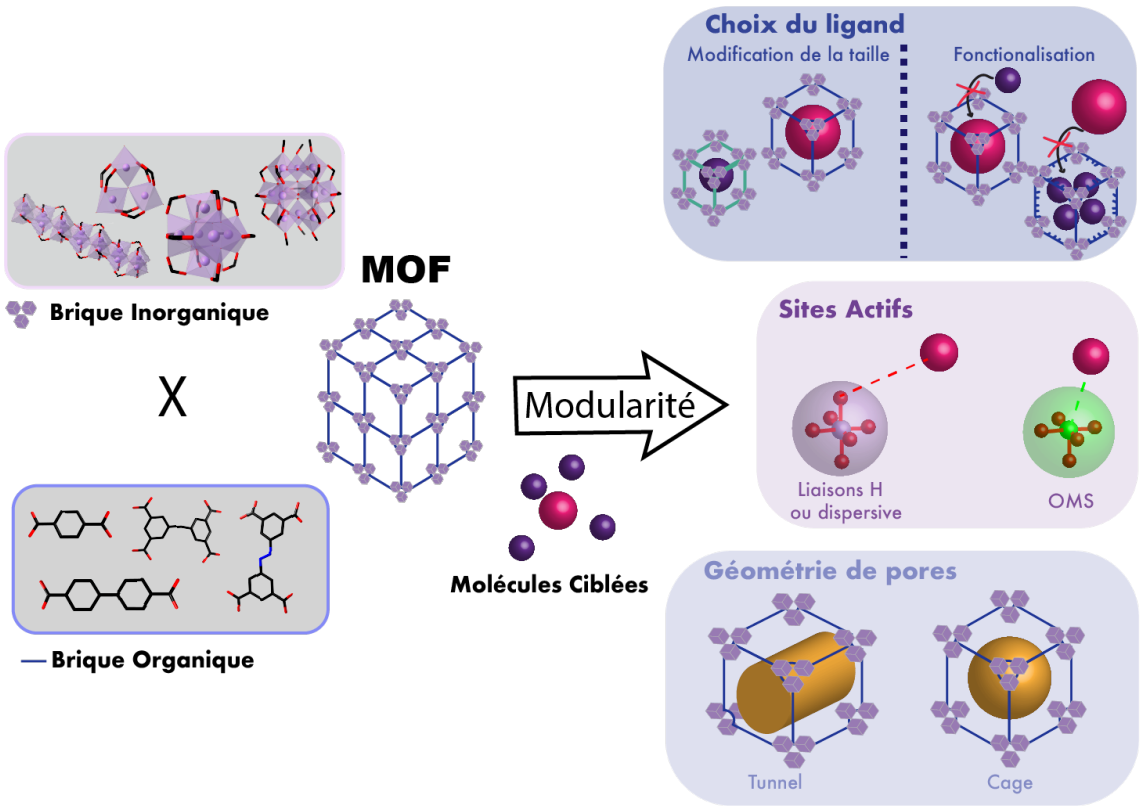


Figure 16 : Schéma expliquant la modularité des MOFs

4.2.1.1. Géométrie, dimension de pores et flexibilité

La géométrie des pores ainsi que leur dimension sont généralement les paramètres qui impactent le plus les propriétés d'adsorption des solides poreux. Dans le cas des MOFs, ils peuvent facilement être modulés afin de les adapter à une application visée. En effet, les dimensions des pores ainsi que les ouvertures ou fenêtres d'accès sont déterminantes quant à l'adsorption ou non de certaines espèces. Si la molécule ciblée possède un diamètre cinétique supérieure à celui du pore, le matériau sera alors inefficace car il ne sera pas en mesure de la capturer. Par exemple, contrairement au m-xylène, au p-xylène ou encore au trimétylbenzène, le triisopropylbenzène est peu adsorbé par le MIL-96 (Al) [85]. Cela s'explique par son diamètre cinétique trop grand par rapport à la taille des pores. Il est cependant commun dans les MOFs d'avoir une certaine flexibilité au niveau de la structure, notamment par une rotation plus ou moins importante des ligands, ce qui conduit parfois d'adsorber des molécules dont le diamètre est supérieur à l'ouverture des pores. Ce phénomène sera décrit plus en détails ultérieurement dans cette section.

Dans le cas où la molécule peut théoriquement rentrer dans les pores, il est possible d'optimiser l'affinité de certaines espèces et donc d'améliorer leur adsorption en jouant sur leur taille, de façon à ce que celle-ci soit très proche de celle du composé d'intérêt. Il y a alors un effet de confinement maximale avec une optimisation des interactions de type électrostatique ou simplement dispersives [86].

Les MOFs pouvant être constitués à partir d'une grande variété de ligands possibles, il est relativement facile de sélectionner le candidat a priori le plus prometteur en fonction de l'espèce à adsorber. Grâce à la chimie réticulaire, il est possible d'agrandir ou de réduire la taille des pores d'une même structure de MOFs. M. Eddaoudi *et al.* ont notamment publié en 2002, les structures isoréticulaires de la famille du MOF-5 ayant, pour une même topologie cubique, des pores allant de 3,8 à 28,8 angström (Figure 17) [87]. Cette famille représente l'exemple historique des MOFs isoréticulaires mais n'est en réalité pas très utilisée en pratique car ces MOFs souffrent d'une faible stabilité.

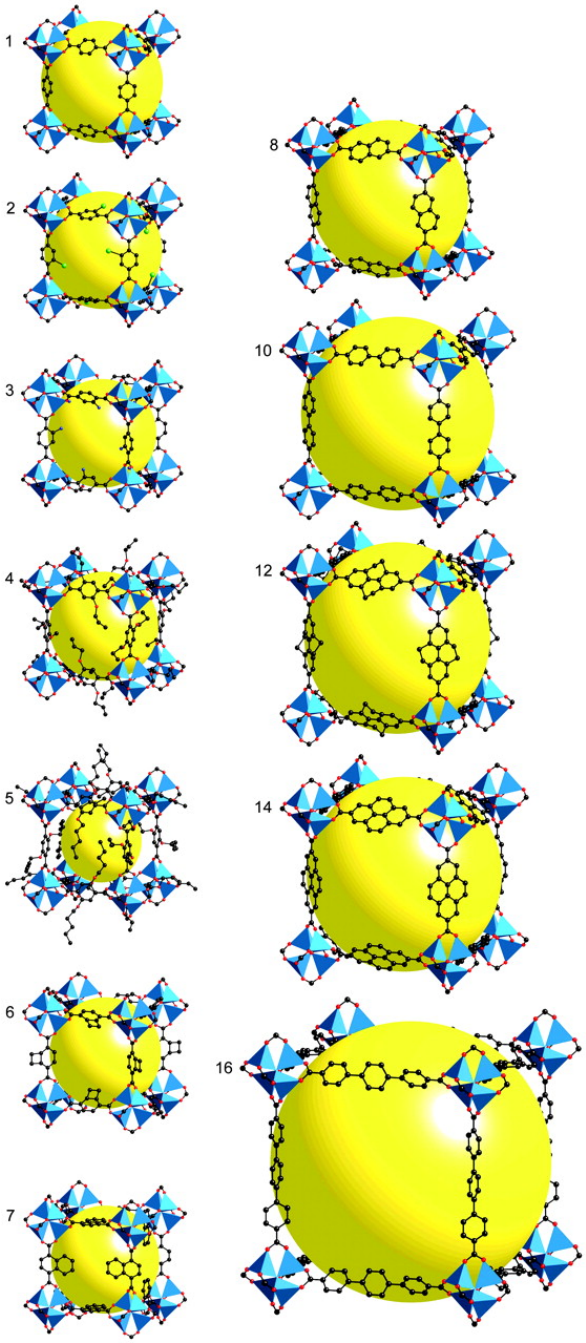


Figure 17: Exemple de la famille de MOFs isoréticulaires IRMOFs. Code Couleur : Zn (polyèdre bleu) C (noir) O (rouge), Br (vert) et N (bleu foncé)[87]

Parmi les MOFs isoréticulaires, on peut également citer la famille des MIL-140(Zr) publiée pour la première fois par V. Guillerm *et al* (Figure 18)[80]. Cette famille est plus stable que celle des IRMOFs et est ainsi plus intéressantes d'un point de vue applicatif.

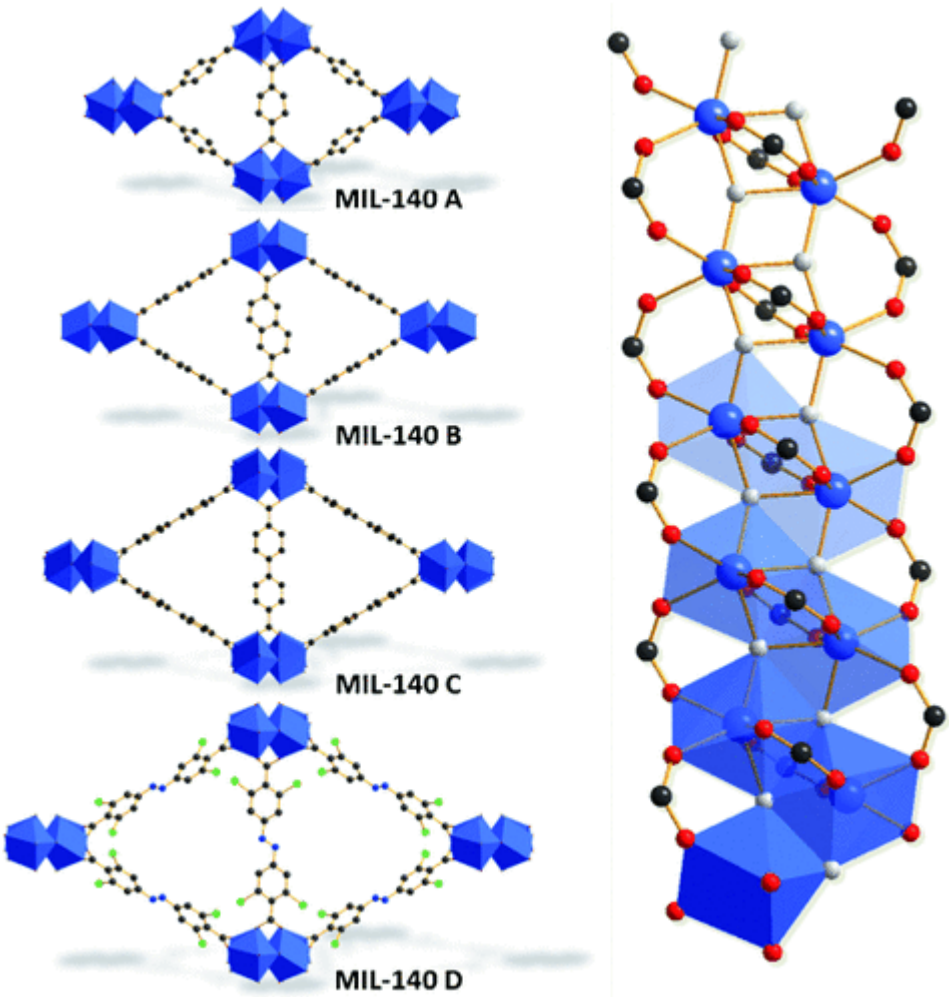


Figure 18 : Famille isoréticulaire des MIL-140. Code couleur : Zr (bleu foncé), O rouge, C (noir), N (bleu clair) et Cl (vert) [80]

La chimie isoréticulaire peut parfois se montrer efficace pour la séparation de composés. En effet A. H. Assen *et al*. ont montré qu'en utilisant une série de MOF à base de terres rare RE-fcu, il était possible de jouer sur l'adsorption et la séparation de plusieurs composés [88]. En fonction du ligand choisi, la taille de la fenêtre d'accessibilité des pores varie et le mode de séparation est différent (Figure 19). Pour ici, la séparation d'alcanes linéaires et ramifiés, ils se concentrent sur l'exclusion moléculaire. Ainsi, ils ont choisi de travailler avec un MOF à base d'acide fumarique et d'yttrium. Ce dernier s'est montré efficace pour l'exclusion des isobutane et isopentane au profit du butane et pentane.

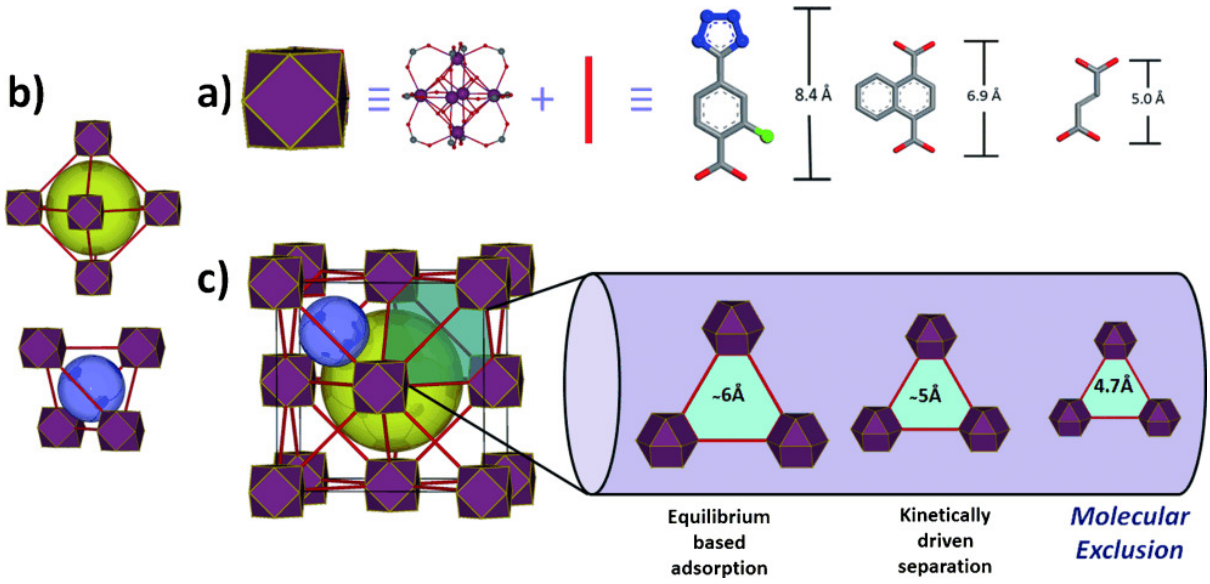


Figure 19 : a) cluster métallique et ligands des RE-fcu-MOF et leur schématisation b) géométrie de porosité des RE-fcu-MOF c) structure schématique du RE-fcu-MOF, taille des fenêtre et types de séparation associées [88]

De la même façon A.M. Ebrahim *et al.* ont également étudié l'effet de l'augmentation de la longueur du ligand pour l'adsorption du NO_2 en présence d'eau sur les MOFs UiO-66 et UiO-67[89]. Grâce à ses pores plus larges l'UiO-67, n'est pas affecté par l'eau de la même manière que l'UiO-66. En effet, contrairement à ce dernier, ces pores ne sont pas obstrués par les molécules d'eau mais, au contraire, ces dernières vont agir en synergie avec les molécules de NO_2. Elles vont former un voile d'eau au sein des pores avec lequel les molécules d'intérêt vont pouvoir interagir.

De plus, modifier la taille des pores permet de jouer sur la sélectivité d'adsorption. Ainsi en utilisant une taille de pore précise, il est possible de séparer des molécules très proches en termes de structure [90].

Cependant, changer la taille du ligand organique n'est pas le seul paramètre à disposition pour changer la dimension des pores et leurs ouvertures. Il est également possible de conserver une même distance entre les IBU, tout en modifiant l'ouverture des pores en fonctionnalisant le ligand. Cela peut être intéressant notamment pour la séparation de gaz, comme par exemple éthane et éthylène[91].

Certains MOFs peuvent être à charpente flexible. Cela veut dire que sous influence extérieure que ce soit par un changement de température [92], de pression [93] ou en présence de certains adsorbats [94], leur réseau peut se déformer de façon réversible avec donc une porosité dynamique.

Cela est lié soit au ligand, soit à la brique inorganique voire aux deux en même temps[95]. Ainsi il peut s'agir d'une rotation du ligand sur la chaîne principale [96] ou provenant d'une fonction pendante [97], ou alors d'un changement dans la planéité de groupement aromatique [98]. Dans la cas du MIL-53(Cr), cette flexibilité est quant à elle due à un changement d'angle au niveau du pont -oxo (μ_3-oxo) entre deux ions chrome de la brique inorganique lors de l'adsorption de molécules d'eau [94] ou de CO_2[99].

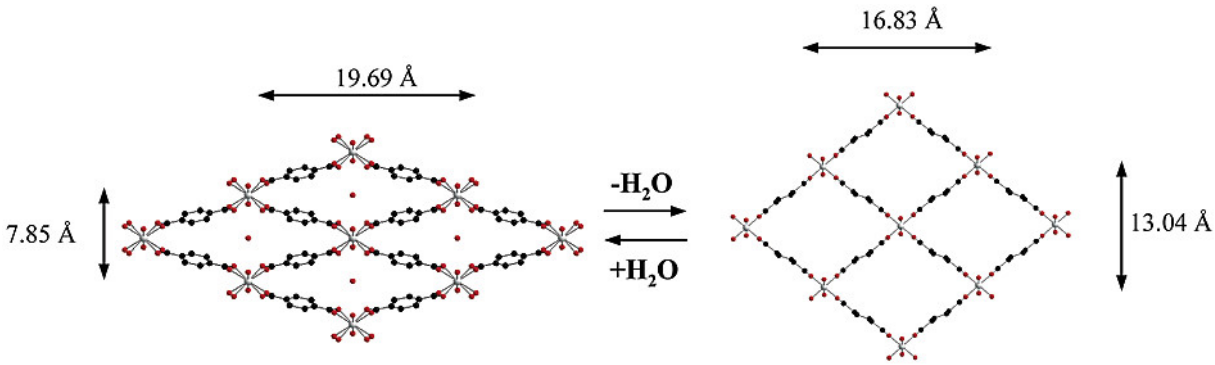


Figure 20 : Phénomène de flexibilité du MIL-53 (Cr) avec la forme contractée et la forme ouverte. Code couleur O (rouge), C (noir) et Cr (blanc) [94]

Dans d'autres cas il peut s'agir d'une combinaison de paramètres au niveau des SBUs qui est à l'origine de la flexibilité. C'est notamment le cas de la série isoréticulaire des dicarboxylates métalliques MIL-88 (Figure 21)[100].

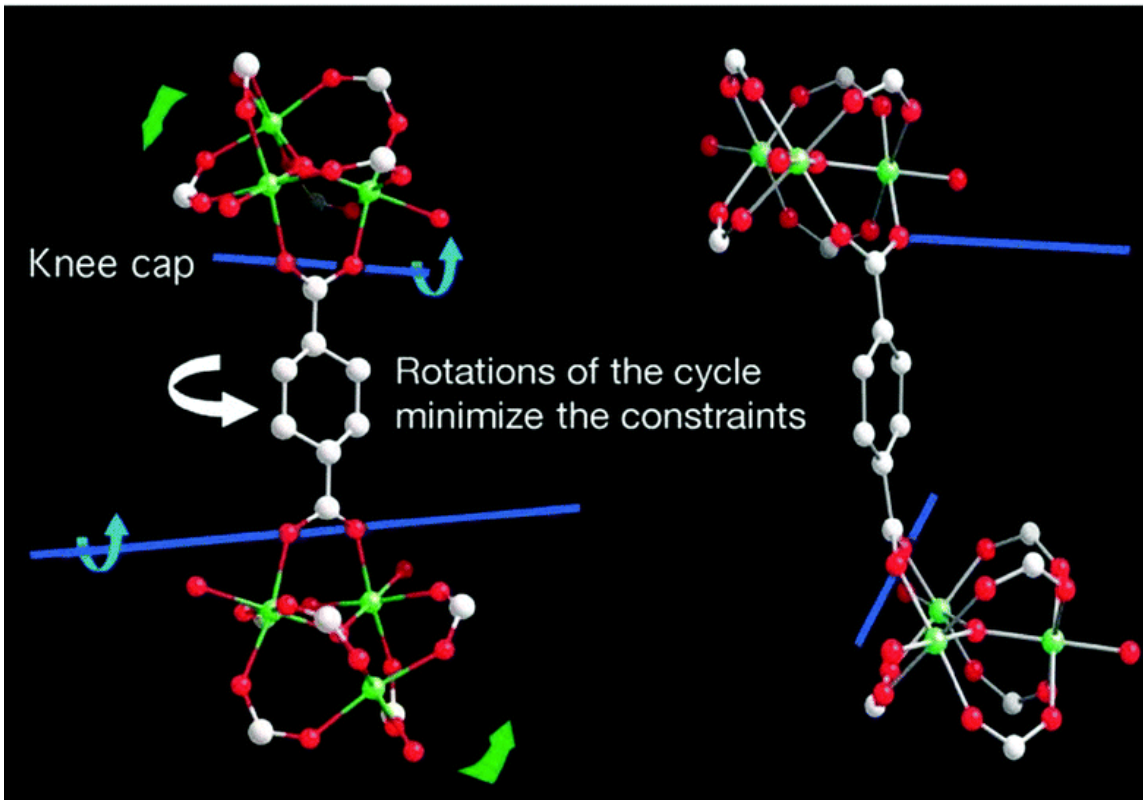


Figure 21: Explication de la flexibilité du MIL-88 : en rouge molécule d'O, en blanc de C et en vert de Cr [100]

Cette flexibilité peut s'avérer parfois avantageuse pour l'adsorption sélective. En effet, deux molécules n'influenceront pas forcément de la même manière l'ouverture du réseau. C'est le cas pour le MIL-53-NH_2 qui permet d'adsorber de manière sélective le CO_2 par rapport au CH_4. En effet, S. Couck *et al*. ont observé, lors d'une adsorption compétitive de ces deux composés que pour les conditions de percées utilisées, contrairement au CO_2, le CH_4 n'entrainait pas de contraction du réseau. Les molécules diffusaient rapidement car peu retenues. Le CO_2 diffuse plus lentement car il présente une affinité supérieure du fait du maintien en forme fermée de la structure car les groupements -NH_2 interagissent avec les oxygènes des chaînes. Lorsqu'une certaine concentration de CO_2, dans les pores, est atteinte

les pores se referment ce qui entraîne l'élimination du restant des molécules de CH_4 et donc l'effet de « roll-up » qui est observé pour un temps d'environ 85s (Figure 22)

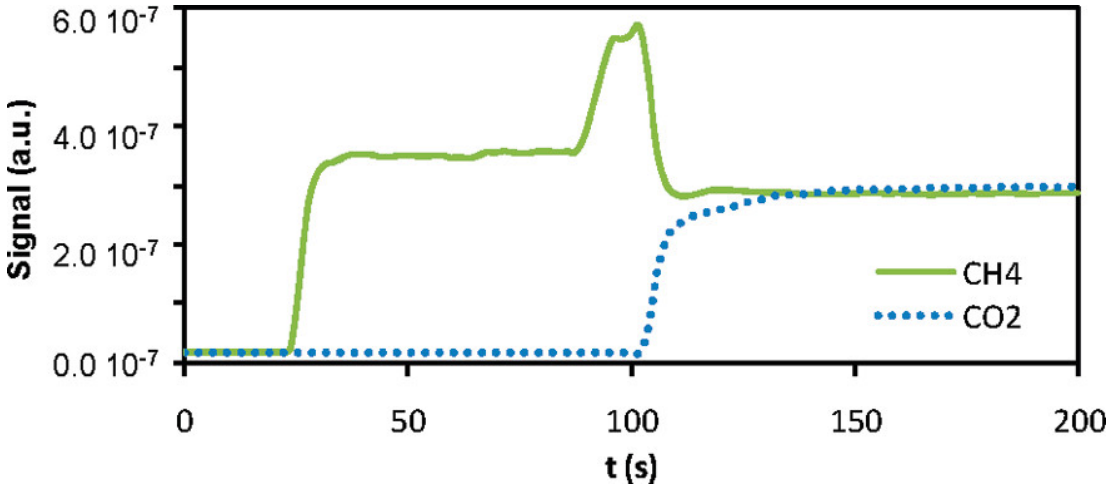


Figure 22 : Courbes de percées du MIL-53-NH_2(Al) obtenues pour une mélange équimolaire CO_2 et CH_4 à 30°C et pression atmosphérique. Code couleur : CH_4 (vert) et CO_2 (bleu en pointillé)

4.2.1.2. Les Open Metal Sites (OMS)

Afin d'augmenter l'affinité des molécules avec la charpente d'un MOF, la présence de sites métalliques actifs peut s'avérer un outil très précieux. Parmi eux, les Open Metal Sites (OMS) ou sites métalliques insaturés constituent un élément de choix. En conditions normales, les ions métalliques de certaines briques inorganiques en plus des atomes d'oxygène (ou d'azote) du ligand chélatant[1] possèdent une molécule de solvant en position terminale pour compléter cette sphère. Ces derniers peuvent être évacuées (sous vide, en température) ou échangées par d'autres molécules polaires ou quadrupolaires. Le départ de ces molécules induit l'apparition de sites insaturés ou OMS. Le ou les ions métalliques vont devenir déficient(s) en électrons et vont pouvoir facilement accepter des paires de doublets d'électrons venant d'autres molécules. Ce sont des centres acides de Lewis. Parmi les IBUs capables d'avoir des OMS, il y a notamment les trimères, les paddle-wheel ou encore certaines chaînes (Figure 23).

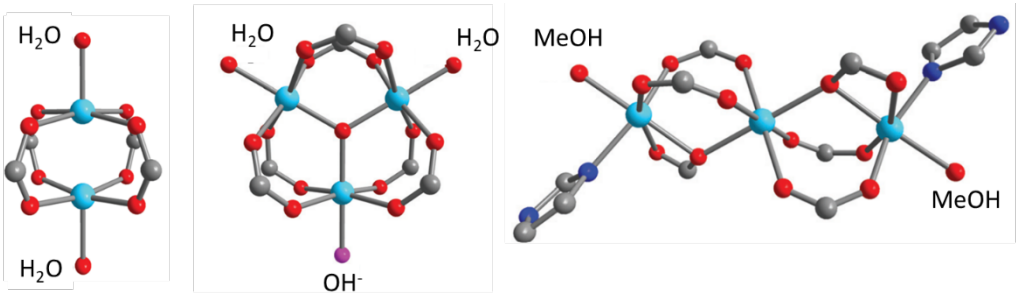


Figure 23 : Différents IBU comportant des OMS de gauche à droite : paddle-wheel, trimère et SBU du MOF-74. Les atomes en bleus clairs représentent les ions métalliques, les rouges les atomes d'oxygène, gris de carbone et bleu foncé d'azote. adapté de [101]

Afin d'obtenir ce type de sites, il est nécessaire d'activer le MOF de manière thermique, chimique, voire sous irradiation ou sous vide [101].

Ces sites sont prometteurs pour ces matériaux dans diverses applications (Figure 24)

[1] Chelatant = capable de réaliser des liaisons de coordination

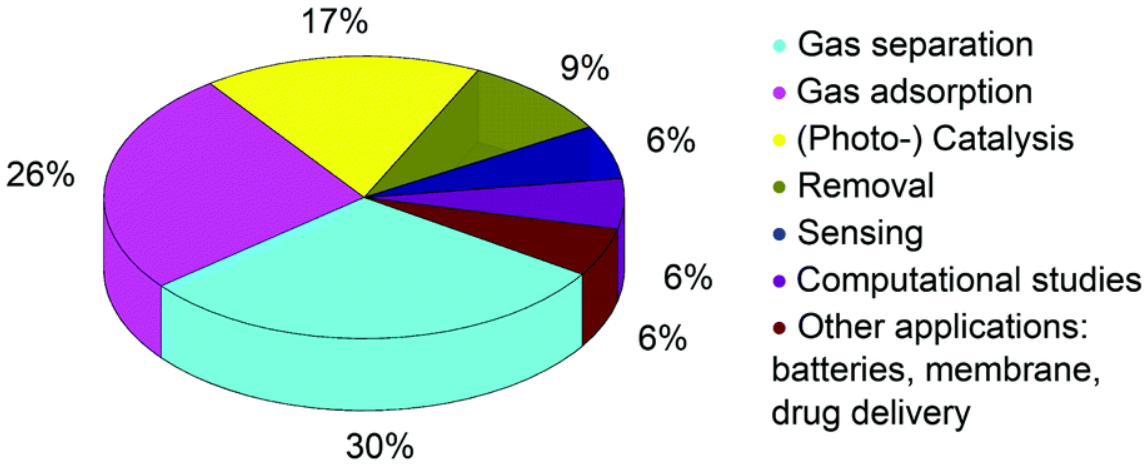


Figure 24 : Répartition des études relatives aux OMS de Ü. Kökçam-Demir et al., Dec 2019[101]

La séparation, la capture de gaz et la catalyse étant les applications pour lesquelles les OMS ont été les plus étudiées.

Par exemple pour l'adsorption de H_2, deux MOFs VBS-1 et VBS-5 ont été comparés [102]. Même si ces solides possèdent des tailles de pores similaires, VBS-5 montre de meilleures capacités d'adsorption à basse pression de gaz de par la présence d'OMS dans ce dernier.

Pour certaines molécules, comme l'acétylène, ces sites d'adsorption sont également très utiles. En effet, dû à sa faible interaction avec les murs des pores, l'immobilisation la plus efficace intervient grâce aux OMS, comme par exemple avec le HKUST-1 ou le MOF-505 [103].

Enfin, le choix du cation joue un rôle fondamental sur la force de l'acidité de Lewis, de ses OMS et donc sur ses qualités d'adsorption. Ainsi M.H. Weston *et al.* ont montré dans un premier temps qu'entre le charbon actif, le MOF-5 et la série des MOF-74 comportant des OMS, ces derniers possèdent une affinité et une capacité d'adsorption plus élevée même si leur surface spécifique est plus faible [104]. De plus, en fonction du choix du cation du MOF-74, il est possible de moduler l'affinité de ce composé avec cette famille de MOFs (Figure 25). Ici par exemple, le Co est le métal donnant la meilleure affinité pour la phosphine.

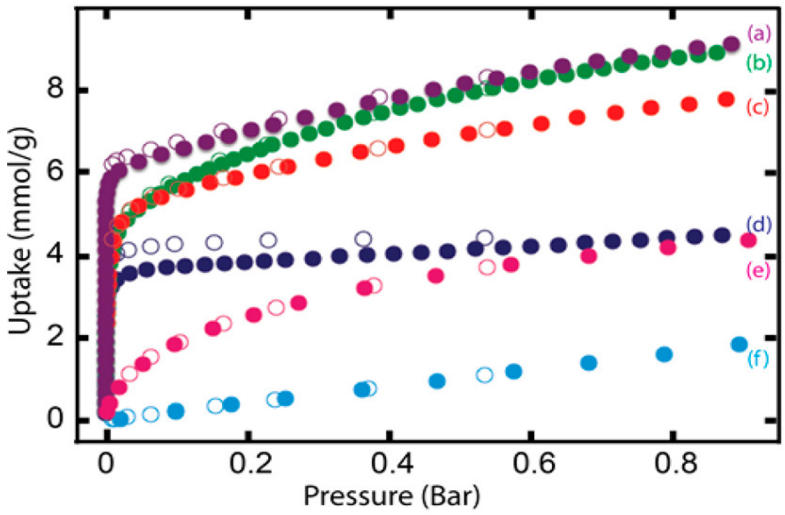


Figure 25 : Isothermes (adsorption point plein et désorption point creux) de phosphine collectés à 295K des MOF-74 : a) Co (violet) b) Mn (vert) c) Mg (rouge) d) Cu (bleu foncé), e) du charbon actif (rose) et f) MOF-5 (bleu clair) [104]

Dans certains cas, pour un même cluster il peut il y avoir plusieurs types d'OMS. En effet, pour les trimères de fer du MIL-100, par exemple, il est possible de réduire une partie des ions fer et ainsi modifier les forces d'interactions avec les molécules adsorbées (Figure 26). La présence de Fe^{II} permet par exemple une meilleure sélectivité en faveur du propylène pour la séparation d'un mélange propane/propylène[105]. De même, une meilleure affinité est observée pour le monoxyde d'azote. Cela se traduit par une désorption plus lente sous flux de N_2 humide et une augmentation de la capacité d'adsorption à 25°C, du MIL-100 (Fe) et du MIL-127 (Fe) qui passe respectivement de 2,7 à 4,5 mmol/g et 1,2 à 2,2 mmol/g[106].

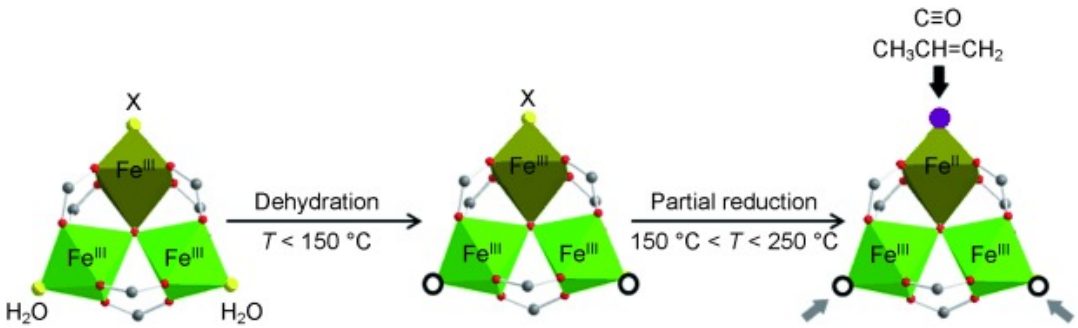


Figure 26 : Schéma explicatif de la formation d'OMS de Fe^{III} puis de Fe^{II} dans le trimère du MIL-100 en fonction du mode d'activation [105].

Cependant, ces types de sites sont en conditions ambiantes occupés par des molécules d'eau provenant de l'air. Par conséquent, ces molécules d'eau rentrent en compétition avec les molécules cibles et donc affecter drastiquement les capacités d'adsorption. Par exemple, si l'on considère l'adsorption du CO_2, avec le HKUST-1 et le Mg-MOF-74 tous deux possédant des OMS, l'eau a un effet négatif. En conditions sèches, ces MOFs adsorbent respectivement 370 mg/g et 360 m/g de CO_2 à 1 atm. En conditions « direct air capture » (DAC) ou lorsqu'ils sont soumis à un flux de CO_2 saturé en eau (Humide), ils n'adsorbent plus que 2,1 mg/g (DAC) et 51,3 mg/g (Humide) pour le HKUST-1 et 6,3mg/g (DAC) et 100,5 mg/g (humide) pour le Mg-MOF-74, respectivement. Cela s'explique par l'empoisonnement des OMS par les molécules d'eau [107].

4.2.1.3 Fonctionnalisation

Les MOFs peuvent également présenter de l'acidité de Brønsted. Elle se caractérise par la présence d'un hydrogène acide, c'est-à-dire partageable avec d'autres composés. Pour la capture de l'ammoniac, par exemple, ce type de sites est particulièrement intéressant en particulier lorsque les OMS sont saturés par les molécules d'eau en présence d'humidité [108]. Différentes stratégies sont possibles. La plus courante est la présence intrinsèque de certains nœuds métalliques tels que des pont hydroxy notamment dans les phases à chaînes comme les MIL-53 ou en position terminale comme sur les trimères du MIL-100. Les molécules d'eau coordonnées sur les centres acides de Lewis possèdent également une acidité de Brønsted. Enfin il existe d'autres possibilités telles que la fonctionnalisation du ligand par des groupements acides (ex : -COOH, $-SO_3H$) ou encapsulation de composés moléculaires acides (Figure 27).

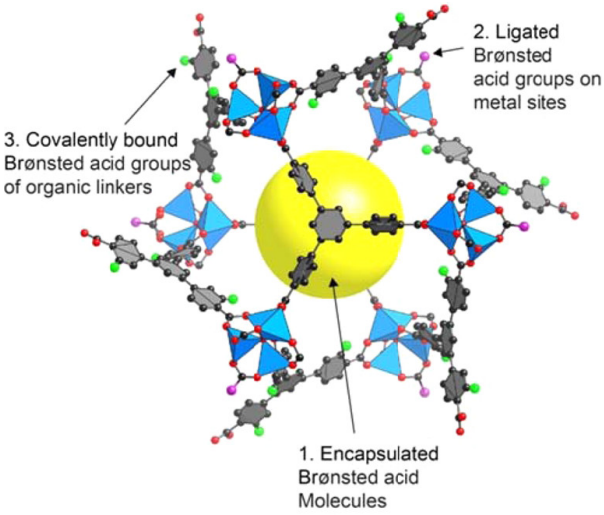


Figure 27 : Différents modes d'obtention de sites acides de Brønsted dans les MOFs [108]

Les OMS peuvent être également utilisés pour le greffage de certaines fonctions chimiques, par exemple, de l'eau ou certains alcools pour amplifier le caractère acide de Brønsted[109]. D'autres molécules plus complexes peuvent aussi y être accrochées pour améliorer les capacités d'adsorption de certaines molécules. T. M. McDonald *et al*. montrent que grâce au greffage N,N'-dimethylethylenediamine (mmen)sur les OMS du Mn_2(dobpdc) (dobpdc^{4-} = 4,4'-dioxidobiphenyl3,3'-dicarboxylate) la capacité d'adsorption du CO_2 en présence d'eau et même à température élevée s'en trouve améliorée [110]. Cela s'explique par l'insertion du CO_2 dans la liaison Mg-N via la formation de carbamate puis de carbamate d'ammonium le long de la surface de pore (Figure 28).

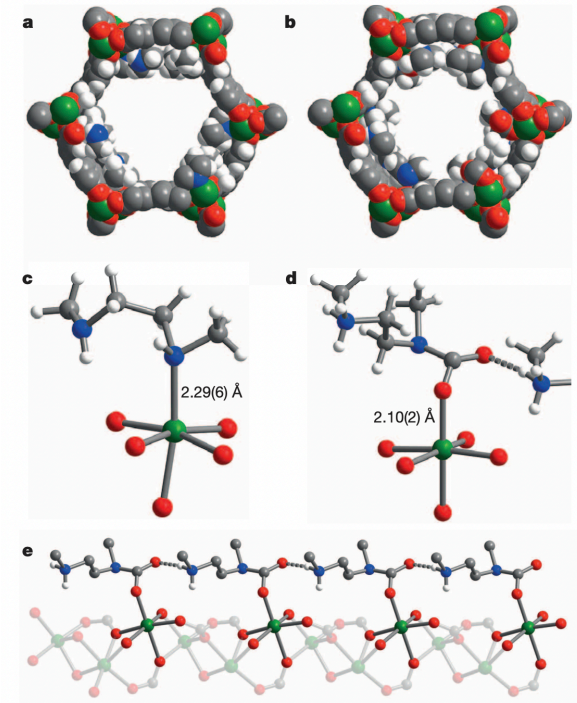


Figure 28 : Modèle "Space Filling"à 100 K des structures a) mmen-Mn_2(dobppbc) et b) CO_2-mmen-Mn_2(dobpdc). Portion de la structure cristalline de mmen-Mn_2(dobpdc) c) avant et d) après adsorption de CO_2. e) Portion de la structure cristalline mmen-Mn_2(dobpdc) après adsorption de CO_2 et illustrant la formation de carbamate d'ammonium le long de la surface du pore. Code couleur : vert (Mn), gris (C), bleu (N) et blanc (H). NB : certains atomes d'hydrogène ont été omis pour plus de clarté[110].

Une autre manière de fonctionnaliser un MOF est d'ajouter post-synthèse une fonction chimique directement sur le ligand. Cette stratégie a d'abord été étudiée pour améliorer l'efficacité et la sélectivité d'adsorption des silices mésoporeuses [111] ou des charbons actifs [112]. Puis cela a été appliqué aux MOFs et a notamment permis d'augmenter la sélectivité d'adsorption du CO_2 sur le CH_4 pour le MIL-53 [113]. A noter tout de même, que les amines greffées ne permettent pas, contrairement à l'exemple du mmen-Mn_2(dobpdc) décrit précédemment, une chimisorption mais permettent seulement d'amélirorer la physisorption en ajoutant des sites supplémentaires.

Cette fonctionnalisation permet également de moduler le caractère hydrophile des MOFs. Cependant il existe peu de MOFs hydrophobes ; une centaine d'après L-H. Xie et al [114]. Cela se traduit par une faible capacité d'adsorption d'eau avec par conséquent une stabilité hydrolytique améliorée. Leur isotherme d'adsorption d'eau montre généralement la forme décrite dans la Figure 29 VII.

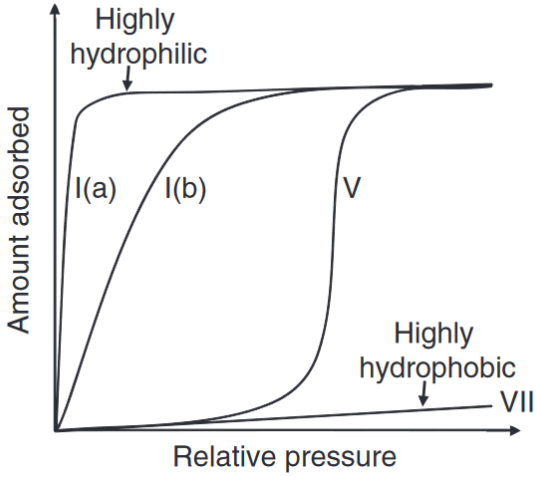


Figure 29 : Isothermes d'adsorption d'eau représentant les différents comportements vis à vis de l'eau [114]

Les MOFs de par leur nature hybride, constituée de briques inorganiques hydrophiles, parfois renforcée par la présence d'OMS, ponts hydroxyles, et leur partie organique hydrophobe, sont des solides dits 'amphiphiles'. Cependant, en l'absence de fonctions acides (ou basiques), il arrive que l'hydrophobicité domine, comme par exemple dans la série des MOFs à chaînes d'oxydes de zirconium MIL-140(Zr). Cela se traduit alors une faible adsorption d'eau même à haute teneur en humidité. Cela peut s'avérer crucial pour la capture d'un gaz ou d'une vapeur en conditions réelles en présence d'humidité de l'air.

Il est également possible de modifier l'hydrophobicité d'un MOF par le biais de la fonctionnalisation. Ainsi, pour l'UiO-66, l'ajout de groupement perfluorés, si cela impacte négativement le volume poreux, conduit à un caractère hydrophobe plus marqué, en témoigne la diminution de l'angle de contact avec l'eau alors qu'au contraire l'ajout d'une fonction -NH_2 va l'augmenter (Figure 30). Cette l'hydrophobicité peut permet d'améliorer l'adsorption de certains composés en présence d'eau qu'elle soit liquide [115] ou sous forme de vapeur [116].

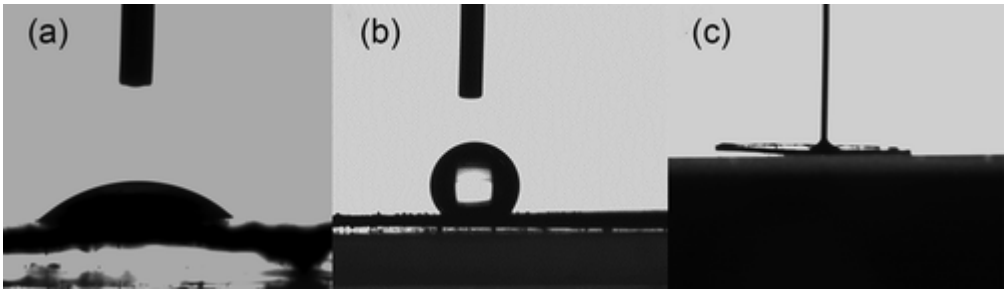


Figure 30 : Angle de contact de l'UiO-66 avec l'eau a) non fonctionnalisé b) fonctionnalisé avec du Fluor et c) fonctionnalisé avec NH_2 [115]

4.2.2. Les MOFs et l'adsorption de COVs

La partie précédente a permis de faire un état de l'avantage de la modularité des MOFs en tant qu'adsorbant pour divers composés. Dans cette partie, l'attention sera portée sur l'application spécifique de capture des COVs par les MOFs.

4.2.2.1. Adsorption en corps pur

Au vu du nombre important de COVs, de leur variété chimique et de la difficulté à les quantifier, leur élimination reste un défi de taille. Les MOFs, de par leur grande modularité, apparaissent comme des candidats privilégiés pour l'adsorption de cette famille de composés. Cependant, à ce jour, dans la plupart des études traitant de la capture des COVs par les MOFs, cela ne concerne qu'un nombre très limité de MOFs et COVs.

Par exemple le Cu-BTC ou HKUST-1 ou encore le MOF-199. Cela s'explique par leur synthèse très aisée mais aussi de par leur grande teneur en OMS et leur grande porosité. V. Chevalier *et al.*[117] ont étudié l'adsorption de cinq COVs à des concentrations comprises entre 0,5 et 2ppm : toluène, o-xylène, acétone, acétaldéhyde et éthanol. Ils ont calculé pour le Cu-BTC à partir des courbes de percée la capacité d'adsorption pour chacun des composés seuls. Le toluène est le composant présentant la meilleure capacité d'adsorption, 23,8 %wt, et l'acétaldéhyde, la moins bonne, 1,4 %wt. D'un point de vue général, il a été conclu que plus le COV possède un point d'ébullition élevé, plus il se trouvera adsorbé sur le MOF. En effet, la température d'ébullition d'un COV est en général liée à sa taille. Plus une molécule sera grande, plus son point d'ébullition sera haut. Possédant un plus grand nombre d'atomes à sa disposition, elle pourra également réaliser plus de forces dispersives. K. Vellingiri *et al.* [118] ont également étudié l'adsorption de 14 COVs différents par le Cu-BTC ainsi que l'Eu-BDC et le MOF-5 en comparaison avec trois adsorbants commerciaux : Tenax TA, Carbopack-X et Carboxen-1000, respectivement un polymère poreux, un charbon graphitique et un tamis moléculaire carboné. Ils ont montré que le Cu-BDC présentait les meilleures capacités d'adsorption quel que soit la molécule testée suivi par l'Eu-BDC. Cela s'explique d'après eux par un plus grand nombre de sites métalliques mais également par des interactions π- π avec la paroi des pores. Le Cu-BTC a également été comparé à un charbon actif et à trois autres MOFs, UiO-66, UiO66-NH_2 et Co-CUK-1 par K. Vikrant *et al.* [119]. Dans cette étude, le Cu-BTC est le meilleur adsorbant pour les molécules polaires, notamment les cétones, alors que le charbon actif est plus compétitif pour les molécules apolaires. Comme pour l'étude précédente, un haut point d'ébullition conduit à une meilleure adsorption. Pour les COVs polaires, il se produit une adsorption favorisée avec les groupements cétones et hydroxyles qui se coordinent facilement sur les OMS ce qui s'additionne à la contribution des chaînes alkyles via des interactions faibles avec les groupements aromatiques du ligand.

Les aromatiques

Parmi les COVs les plus étudiés, on retrouve les composés aromatiques, en particulier les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes). Ils représentent à eux seuls la majorité des études traitant de l'adsorption des COVs par les MOFs. Pour ce type de molécules apolaires, les matériaux qui semblent les plus favorables sont ceux qui possèdent des pores de dimension proche de celles de ces molécules ainsi que ligands avec des groupements aromatiques. En effet, les interactions concernées sont souvent des interactions faibles avec les murs des pores des MOFs et l'effet de confinement joue ici un rôle fondamental notamment pour l'arrangement des molécules aromatiques le long des pores.

S. Jafari *et al.* ont choisi d'étudier l'adsorption du toluène par le ZIF-8 [120]. Ils ont ainsi montré qu'après activation avec de l'air à 300°C pendant 3h, le ZIF-8 a une adsorption de 562,17 $mg.g^{-1}$ soit 57% du toluène injecté.

Les BTEX font partis des plus gros COVs en termes de taille. Leur adsorption nécessite donc de prendre en compte leur forme et leur taille pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption. C'est notamment l'objet de l'étude de K. Yang et al. [121] En effet, même s'ils ont montré que le MIL-101, MOF mésoporeux, faisait partie des meilleurs matériaux pour l'adsorption des BTEX dépassant les matériaux de références tels que les charbons actifs et zéolithes, il y a d'autres paramètres à prendre en compte. Bien que très proches chimiquement, le toluène et le benzène sont les plus petites des BTEX, et vont plus facilement entrer dans les micropores du MIL-101 (supertétraèdres). De plus, même pour des molécules de taille équivalente, leur géométrie peut également influencer l'adsorption (Figure 31).

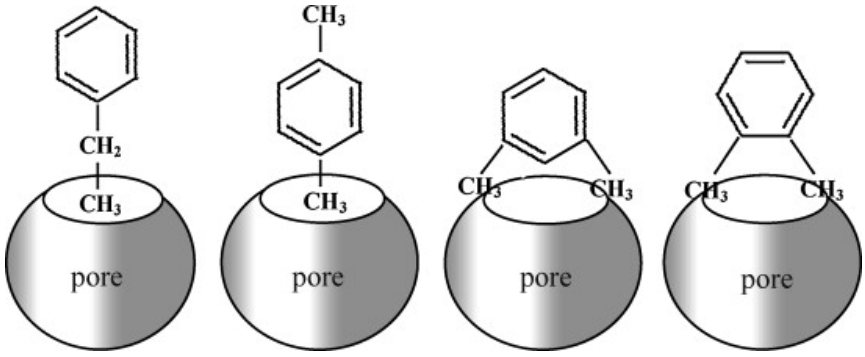


Figure 31 : Géométries de l'éthylbenzène et des xylènes, expliquant la différence de comportement d'adsorption[121]

En fonction de l'application désirée, le choix de la taille et la forme des pores peuvent donc être déterminant pour l'adsorption des BTEX. En effet, Lin-Hua Xie *et al.* ont comparé l'adsorption de BTEX, en particulier le benzène, avec trois MOFs : MIL-101, ZIF-8 et le BUT-66 [122]. Ce dernier possède une structure interpénétrée et microporeuse. Le MIL-101, de par son hydrophobicité et ses pores de grande taille, est un excellent adsorbant pour le benzène lorsque ce dernier est présent à haute concentration. En revanche, sa capacité chute en présence de traces de ces polluants. Au contraire, le BUT-66 possède une plus faible capacité d'adsorption à saturation mais une bien meilleure capacité à très faibles concentrations, de l'ordre du ppm. Cela s'explique par l'effet de confinement plus important avec le BUT-66. La topologie de ses pores a également son importance pour l'organisation des interactions polluant-polluant. Dans le cas du ZIF-8, MOF microporeux avec fenêtres d'accès de petite dimension (<4 Å), la capture des COVs est ici gouvernée la cinétique. En conditions statiques,[2] à l'équilibre thermodynamique, sa capacité d'adsorption pour le benzène est bonne ; cependant, en

[2] Statique = en présence d'une quantité constante de COV et adsorption ayant lieu dans un système fermé

conditions dynamiques (percée)[3], il n'absorbe que très peu de benzène. Ceci s'explique, d'après les auteurs, par la faible taille des fenêtres de ses pores, d'une dimension inférieure à celle du polluant. En revanche ce MOF présente une flexibilité liée à la rotation de ses ligands, ce qui induit un agrandissement de la taille des fenêtres et laisse ainsi pénétrer le benzène. Cette rotation étant cinétiquement lente, elle n'a pas le temps d'avoir lieu lorsque le MOF est étudié en dynamique.

Le Tableau suivant résume de manières synthétique les capacités d'adsorption des MOFs cités ci-dessus.

Tableau 8 : Exemple de capacités d'adsorption des aromatiques reportées dans littérature (liste non exhaustive)

COV	MOF	Capacité	Analyse	REF
Benzène	HKUST-1	7 mg/g	Courbes de percée, 1ppm, percée 100%	[119]
	UiO-66-NH_2	5,6 mg/g	Courbes de percée, 1ppm, percée 100%	
	UiO-66	4,7 mg/g	Courbes de percée, 1ppm, percée 100%	
	Co-CUK-1	1,9 mg/g	Courbes de percée, 1ppm, percée 100%	
	MIL-101 (Cr)	15,84 mmol/g	Isotherme à saturation, 25°C	[122]
	BUT-67	6,14 mmol/g	Isotherme à saturation, 25°C	
	ZIF-8	3,99 mmol/g	Isotherme à saturation, 25°C	
	BUT-66	3,97 mmol/g	Isotherme à saturation, 25°C	
	MIL-125-NH_2	317 mg/g	Isotherme : à saturation 25°C	[123]
Toluène	HKUST-1	23,8wt%	Courbe de percées ; 2,5 ppmv ; 23°C & 750mL/min	[117]
	HKUST-1	27,7 mg/g	Courbes de percée, 1ppm, percée 100%	[119]
	Co-CUK-1	2,35 mg/g	Courbes de percée, 1ppm, percée 100%	
	UiO-66	6,8 mg/g	Courbes de percée, 1ppm, percée 100%	
	UiO-66-NH_2	7 mg/g	Courbes de percée, 1ppm, percée 100%	
	ZIF-8	562 mg/g	Courbes de percées : 1000 ppmv 25°C	[120]
	MIL-125-NH_2	293 mg/g	Isotherme : à saturation 25°C	[123]
	Basolite A520	1,70 mmol/g	Courbe de percées ; 700 ppm ; 20°C & 20mL/min	[12]
	MIL-127	1,10 mmol/g	Courbe de percées ; 700 ppm ; 20°C & 20mL/min	[12]
	MIL-100 (Fe)	0,75 mmol/g	Courbe de percées ; 700 ppm ; 20°C & 20mL/min	[12]
Ethylbenzène	HKUST-1	16,5wt%	Courbe de percées ; 2,5 ppmv ; 23°C & 750mL/min	[117]
	MIL-101 (Cr)	1,2 mL/g	Isotherme : P/P°= 0,5 , 25°C	[121]
Styrène	HKUST-1	31,1 mg/g	Courbes de percée, 1ppm, percée 100%	[119]
	UiO-66-NH_2	17,2 mg/g	Courbes de percée, 1ppm, percée 100%	
	UiO-66	16,6 mg/g	Courbes de percée, 1ppm, percée 100%	
	Co-CUK-1	7,7 mg/g	Courbes de percée, 1ppm, percée 100%	
o-xylène	HKUST-1	14,7wt%	Courbe de percées ; 2,5 ppmv ; 23°C & 750mL/min	[117]

[3] Dynamique = expérience réalisée sous flux en système ouvert

	MIL-101 (Cr)	0,9 mL/g	Isotherme : P/P°= 0,5 , 25°C	[121]
m-xylène	HKUST-1	30,4 mg/g	Courbes de percée, 1ppm, percée 100%	[119]
	UiO-66-NH_2	16,9 mg/g	Courbes de percée, 1ppm, percée 100%	
	UiO-66	8,9 mg/g	Courbes de percée, 1ppm, percée 100%	
	Co-CUK-1	6,7 mg/g	Courbes de percée, 1ppm, percée 100%	
	MIL-101 (Cr)	0,8 mL/g	Isotherme : P/P°= 0,5 , 25°C	[121]
p-xylène	MIL-125-NH_2	301 mg/g	Isotherme : à saturation 25°C	[123]

En résumé, une adsorption efficace de composés aromatiques nécessite à la fois la présence de ligands aromatiques et de pores de dimensions proches de celles du COV pour optimiser les interactions avec ces composés.

Les alcools

La capture des alcools n'est pas gouvernée par ces mêmes paramètres. En effet c'est une molécule très polaire pouvant interagir avec les fonctions acides des MOFs, et qui possède également une chaîne alkyle susceptible de former des interactions dispersives avec les pores.
Ainsi, les MOFs possédant des sites métalliques instaurés accessibles sont a priori d'excellents candidats pour la capture en conditions anhydres des alcools. Saha *et al.* [124] ont montré que le MIL-101 est un excellent candidat pour la capture de l'éthanol de par la présence de sites métalliques insaturés.
La fonction hydroxyle des alcools permet également d'interagir par le biais de liaisons hydrogènes au sein d'un MOF. Ainsi le ZIF-90 possède une meilleure affinité que le ZIF-8 à cause de la propension du ZIF-90 à former des liaisons hydrogènes avec les alcools [125]. Cela s'explique par la présence d'une fonction aldéhyde dans le ligand du ZIF-90 (imidazole-2-carboxaldehyde), alors qu'elle est substituée par un groupement méthyl dans celui du ZIF-8 (2-methyl-imidazole). Cette tendance est confirmée pour d'autres alcools ayant des chaînes carbonées plus longues [126].
Xiu-Yuan Li *et al.* [127] ont également démontré que l'adsorption de méthanol et d'éthanol était favorisée par la présence d'atomes d'azote accessibles au sein des pores du MOF-1a-tz (Figure 32a).

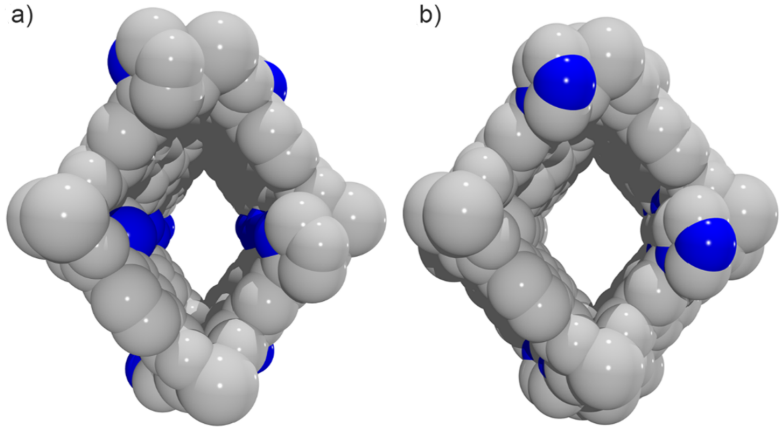


Figure 32 : Surface de pores du a) MOF-1a-tz avec atome d'azote (en bleu) accessible b) MOF-1a-im avec atomes d'azotes non accessibles

Ces atomes d'azote accessibles permettent d'améliorer l'interaction avec les alcools. En effet si sur la Figure 33 les interactions avec le méthanol e) et f) sont comparés, la liaison protique induite par 1a-tz via l'atome d'azote est plus forte que celle induite dans le cas du MOF 1a-im. De plus, lorsque l'interaction avec l'éthanol est comparée, le MOF possédant les atomes d'azotes accessibles (Figure 33f) permet d'adsorber deux molécules d'alcool plutôt qu'une seule dans le cas du 1a-im (Figure 33 c). Dans tous les cas, l'apport des atomes d'azote accessibles est bénéfique.

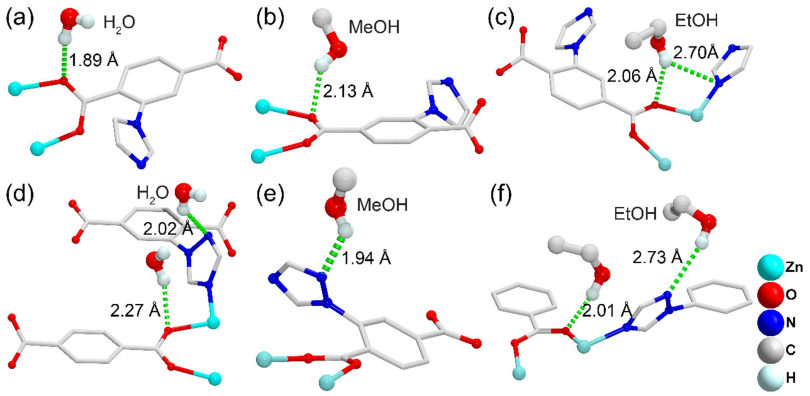


Figure 33 : Interaction des molécules d'intérêts (eau, méthanol et éthanol) avec le MOF 1a-im (a,b et c) et le MOF 1a-tz (d,e et f) [101]

M.F. de Lange *et al.* ont également réalisé une étude sur un large panel de MOFs, avec à la clé une base de données d'isothermes d'adsorption [128].

Tableau 9 : Capacités d'adsorption à saturation d'alcools reportées dans littérature, obtenus à partir d'isorthemes (liste non exhaustive)

COV	MOF	Capacité	Température	REF
Méthanol	MIL-101	36,3 mmol/g	25°C	[128]
	MIL-100	20 mmol/g	25°C	
	CAU-3	18 mmol/g	25°C	
	UiO-67	17 mmol/g	25°C	
	CAU-3-NH_2	14 mmol/g	25°C	
	MIL-125	13,6 mmol/g	25°C	
	MIL-53 (Al)	13 mmol/g	25°C	
	CAU-1	12,8 mmol/g	25°C	
	CAU-1-$(OH)_2$	10,8 mmol/g	25°C	
	ZIF-8	10,6 mmol/g	25°C	
	Aluminium fumarate	10,4 mmol/g	25°C	
	UiO-66	9,7 mmol/g	25°C	
	MIL-125-NH_2	9,1 mmol/g	25°C	
	CAU-10-H	8,5 mmol/g	25°C	
	MIL-53-NH_2 (Al)	7,5 mmol/g	25°C	
	CAU-8	7 mmol/g	25°C	
	MIL-140 C	6 mmol/g	25°C	
	MIL-140 A	3,6 mmol/g	25°C	
	ZIF-8	11 mmol/g	35°C	[126]
	ZIF-71	9 mmol/g	35°C	
	ZIF-90	8,6 mmol/g	35°C	
	1a-tz (Zr)	150 cm^3/g (STP)	10°C	[127]
	1a-im (Zr)	50 cm^3/g (STP)	10°C	

Ethanol	ZIF-8	6,3 mmol/g	35°C	[126]
	ZIF-90	6 mmol/g	35°C	
	ZIF-71	6 mmol/g	35°C	
	1a-tz (Zr)	100 cm^3/g (STP)	10°C	[127]
	1a-im (Zr)	25 cm^3/g (STP)	10°C	
1-propanol	ZIF-8	5 mmol/g	35°C	[126]
	ZIF-90	4,5 mmol/g	35°C	
	ZIF-71	4,5 mmol/g	35°C	
2-propanol	ZIF-8	5 mmol/g	35°C	[126]
	ZIF-90	4,5 mmol/g	35°C	
	ZIF-71	4,5 mmol/g	35°C	
	MIL-125-NH_2	321 mg/g	25°C	[123]
1-butanol	ZIF-8	4,3 mmol/g	35°C	[126]
	ZIF-90	4 mmol/g	35°C	
	ZIF-71	4 mmol/g	35°C	

Ainsi, pour les alcools, les paramètres qui semblent le plus influencer leur adsorption sont, entre autres : la présence sites métalliques insaturés et la possibilité d'interactions via des liaisons hydrogènes.

Les aldéhydes

Parmi les COVs polaires, la famille des aldéhydes est l'une des plus difficiles à traiter, en particulier lorsque ces deniers sont de petite taille. L'acétaldéhyde et le formaldéhyde, par exemple, sont extrêmement volatils avec une température d'ébullition inférieure à 25°C. Et pourtant, ils font parties des COVs les plus préoccupants en termes de qualité de l'air, car en forte concentration, ils sont dangereux pour la santé et sont classés CMR. Il est donc d'autant plus important de les éliminer. Plusieurs études ayant pour objet l'efficacité des MOFs pour la capture de ces composés ont été reportées.

Comme pour les alcools, les sites d'adsorption les plus intéressants sont ici les sites métalliques insaturés. Dans sa thèse, E. Alvarez a, dans un premier temps, étudié l'adsorption en corps pur de l'acétaldéhyde par un charbon actif, une zéolithe et quatre MOFs : Basolite A520, MIL-127 (Fe), MIL-100 (Al) et MIL-100 (Fe) [12]. Le but de cette étude n'était pas seulement de s'intéresser à la capacité d'adsorption de ces matériaux mais également à la désorption qu'il peut avoir lieu lorsque la température augmente, comme c'est le cas pour une véhicule stationnant en plein soleil. Après une phase d'adsorption à température ambiante, les MOFs ont été soumis à plusieurs phases de désorption à différentes températures. Ici, la quantité retenue lors de la montée en température entre 20°C et 50°C peut est considérée. Elle permet d'évaluer l'impact de l'élévation de température qui peut se produire dans un véhicule en été.

Tableau 10 : Évolution des quantités d'acétaldéhyde adsorbée en fonction de la température sous flux 20mL/min (Ar + 20% O_2) à 700ppm d'acétaldéhyde [12]

Acétaldéhyde	Basolite A520	MIL-127 (Fe)	MIL-100 (Fe)	MIL-100 (Al)	Zéolithe	Charbon actif
Quantité Adsorbée à 20°C mmol/g	1,40	1,73	1,80	2,60	2,40	0,67
Quantité retenue jusqu'à 50°C mmol/g	0,81	1,04	1,27	1,94	2,02	0,16

Quantité désorbée entre 20°C et 50°C en %	42%	39%	30%	25%	19%	76%

Le charbon actif ne présente pas une bonne affinité pour cette molécule car il est celui qui adsorbe le moins bien même à 20°C. Lorsque la température augmente à 50°C, c'est celui qui désorbe le plus.

En revanche, le MIL-100(Al), MIL-100(Fe) et le MIL-127(Fe), qui sont des MOFs ayant comme IBU des trimères possédant des sites métalliques insaturés, donnent les meilleurs résultats.

La zéolithe présente également des résultats similaires à ceux obtenus pour le MIL-100 (Al) ; cependant, dans son cas, lors de l'élévation en température du crotonaldéhyde est détecté. Il correspond au produit issu de la déshydratation catalytique de l'acétaldéhyde par les sites acides de la zéolithe. Au vu de sa toxicité ce n'est pas un produit souhaitable.

Les sites métalliques insaturés bien qu'étant des sites d'adsorption pour cette famille de composés ne sont pas forcément les plus efficaces notamment en présence d'humidité de l'air. Une stratégie alternative consiste alors à greffer des groupements amines pour augmenter l'affinité d'un MOF avec les aldéhydes. Ainsi Z. Wang *et al.* ont greffé sur les sites métalliques insaturés du MIL-101 (Cr) de l'éthylènediamine [129]. Cela a permis d'augmenter la capacité d'adsorption en formaldéhyde de ce MOF qui passe ainsi en conditions sèches de 3,34 mmol/g à 5,49 mmol/g. Cela s'explique par la réaction du formaldéhyde avec le doublet non liant de l'amine pour former une immine (Figure 34). De manière remarquable les performances de ce MOF greffé amine sont conservées en présence d'humidité et le composé est régénérable thermiquement à une température de moins de 100°C. On peut cependant s'interroger sur la compétition qui aurait lieu en conditions réelles avec le CO_2 de l'air présent à plus de 400 ppm ainsi que la dégradation possible de l'amine lors de multiples étapes de régénération thermique.

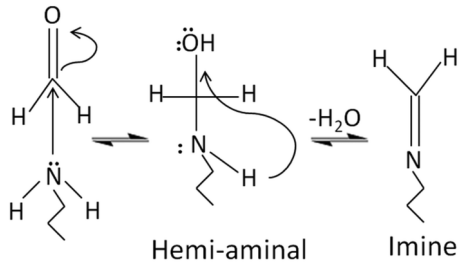


Figure 34 : Mécanisme d'interaction entre le formaldéhyde et l'amine[129]

Il est également possible d'ajouter une fonction amine au MOF en utilisant un ligand modifié, soit par synthèse directe, soit par modification post-synthèse. B. Kim et al, ont notamment comparé l'adsorption du formaldéhyde sur plusieurs MOFs et leurs équivalents fonctionnalisés : UiO-66, UiO-66-NH_2, MIL-101, MIL-101-NH_2, MIL-101-DETA et MIL-125-NH_2 [123]. Dans la Figure 35, sur la base des courbes de percées vis-à-vis d'un flux sec d'acétaldéhyde, les MOFs sans fonction amine (UiO-66 et MIL-101) sont ceux qui percent le plus vite et donc avec une moindre capacité que leurs analogues fonctionnalisés. Parmi ces derniers, le MIL-125-NH_2, même s'il possède une surface spécifique et un nombre de groupements amine plus faible que les autres MOFs, est celui qui présente la meilleure performance. Cela s'explique par le caractère microporeux du MOF ce qui combiné avec la présence des fonctions amine permet d'optimiser les interactions avec le formaldéhyde.

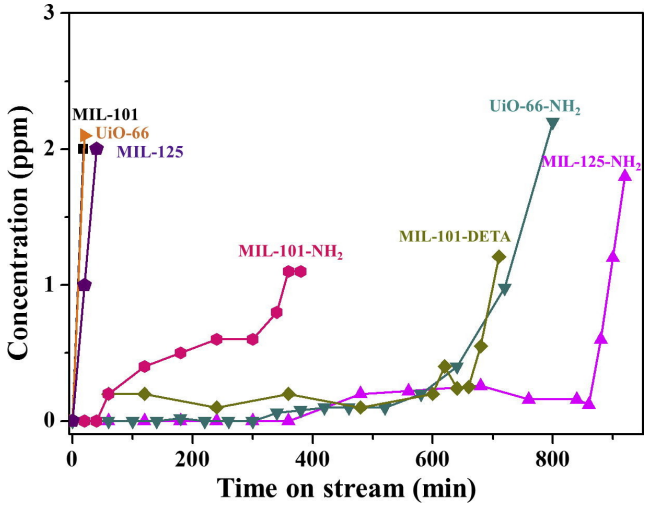


Figure 35 : Courbes de percées : 60 ppm de formaldéhyde en mélange avec du N_2, débit de 15 ml/min sur différents MOFs à 298 K/1 bar. [123]

N. Sadovnik et al ont également étudié l'interaction entre les groupes pyrazoles libres de l'Al-PDA (ou MOF-303) pour l'adsorption du formaldéhyde (Figure 36) [50]. Ce MOF conduit à une chimisorption associée à la formation d'une fonction oxyméthyle entre l'un des atomes du pyrazole et les groupements OH de la chaîne inorganique. De manière remarquable l'adsorption d'eau dans les pores a un effet favorable sur la capture du formaldéhyde. Des résultats similaires ont été observées avec le DUT-67, un pyrazole dicarboxylate de zirconium microporeux démontrant la versatilité de cette approche.

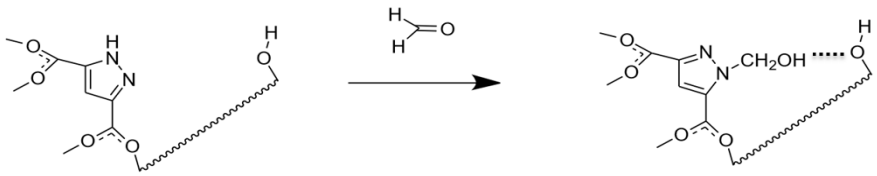


Figure 36 : Mécanisme d'interaction entre le formaldéhyde et les pores du pyrazole dicarboxylate d'aluminium [50]

Tableau 11 : Exemple de capacités d'adsorption d'aldéhydes reportées dans littérature (liste non exhaustive)

COV	MOF	Capacité	Analyse	REF
Formaldéhyde	(ED)-MIL-101(Cr)	5,49 mmol/g	Test en chambre, 150 ppm, 25°C	[129]
	MIL-101(Cr)	3,34 mmol/g	Test en chambre, 150 ppm, 25°C	[129]
	MIL-125(Ti)-NH_2	40,2 mg/g	Courbes de percées, 60 ppm, 25°C & 15ml/min	[123]
	UiO-66(Zr)-NH_2	35,9 mg/g	Courbes de percées, 60 ppm, 25°C & 15ml/min	[123]
	MIL-101(Cr)-DETA	28,5 mg/g	Courbes de percées, 60 ppm, 25°C & 15ml/min	[123]
	MIL-101(Cr)-NH_2	16,6 mg/g	Courbes de percées, 60 ppm, 25°C & 15ml/min	[123]
	MIL-125(Ti)	2,1 mg/g	Courbes de percées, 60 ppm, 25°C & 15ml/min	[123]
	UiO-66(Zr)	1,8 mg/g	Courbes de percées, 60 ppm, 25°C & 15ml/min	[123]
	MIL-101 (Cr)	1,7 mg/g	Courbes de percées, 60 ppm, 25°C & 15ml/min	[123]

Acétaldéhyde	HKUST-1	1,4 wt%	Courbe de percées ; 2,5 ppmv ; 23°C & 750mL/min	[117]
	MIL-100(Al)	2,60 mmol/g	Courbe de percées ; 700 ppm ; 20°C & 20mL/min	
	MIL-100(Fe)	1,80 mmol/g	Courbe de percées ; 700 ppm ; 20°C & 20mL/min	[12]
	MIL-127(Fe)	1,73 mmol/g	Courbe de percées ; 700 ppm ; 20°C & 20mL/min	[12]
	Basolite A520	1,40 mmol/g	Courbe de percées ; 700 ppm ; 20°C & 20mL/min	[12]
	Al-PDA (MOF-303)	4,17 mmol/g	Courbe de percées ; 700 ppm ; 23°C & 20mL/min	[50]
	MIL-127(Fe)	2,49 mmol/g	Courbe de percées ; 700 ppm ; 23°C & 20mL/min	[50]
	MIL-100(Fe)	1,73 mmol/g	Courbe de percées ; 700 ppm ; 23°C & 20mL/min	[50]

Ainsi, la présence de groupements amines ou pyrazoles pouvant interagir avec les aldéhydes ainsi que l'effet de confinement semblent être les paramètres les plus efficaces pour la capture de ces molécules.

4.2.2.2. Etude de l'adsorption de mélanges de COVs

1.1.1.8

En condition réelles, les COVs sont présents sous forme de mélange. Il se produit donc une compétition d'adsorption entre les différents COVs au sein des pores d'un même matériau.

C'est le cas notamment dans l'étude portant sur la capture d'un mélange de toluène et de o-xylène avec le Cu-BTC [117]. Alors qu'en corps pur le toluène est le mieux adsorbé, lorsqu'il est mis en mélange avec du o-xylène, celui-ci n'est plus du tout adsorbé. Cela est dû au fait que le toluène possède une meilleure interaction, sans doute à cause de son empilement plus favorable au sein des pores du MOF chassant ainsi des pores le xylène qui grâce à sa meilleure cinétique d'adsorption, est adsorbé en premier. Ces mêmes auteurs ont étudié l'adsorption d'un mélange d'acétone et de toluène et ont observé que ce dernier présente une meilleure affinité pour l'acétone qui occupe les plus petites cages et interagit avec les sites métalliques insaturés du cuivre. De plus, lorsqu'un mélange de 5 COVs étudiés est étudié, l'affinité suivante est obtenue : xylène > acétone > éthanol > acétaldéhyde > toluène, ce qui diffère de l'ordre obtenu en corps pur : toluène > o-xylène > éthanol > acétone > acétaldéhyde. Cela s'explique sans doute par des aspects cinétiques gouvernant la diffusion des espèces au sein des pores.

De la même manière, K. Vikrant *et al.* [119] ont observé une décroissance de la capacité totale d'adsorption lors de tests en mélange. La plus importante baisse est observée pour le Cu-BTC et le charbon actif. Pour l'UiO-66, l'UiO-66-NH_2 et le Co-CUK-1 ; en revanche, la capacité maximale pour les COVs totaux est meilleure que celle pour le meilleur des COVs seuls. Des blocages de pores ou au contraire des synergies d'adsorption peuvent donc se produire lorsque l'on est en présence d'un mélange de COVs.

L'UiO-66, ainsi que le ZIF-8, ont été étudiés par T. Virdis et al, pour l'adsorption dynamique d'un mélange de COVs constitué d'éthanol, ethyl acétate, 2-butanone et 2,3-butandione [130]. La concentration en COV est ici inférieure à 10 ppm, pour se rapprocher le plus possible des conditions réelles, liées ici à la décomposition de produits alimentaires. Dans le cas du ZIF-8, même si ses fenêtres

de pores sont plus petites que le diamètre des COVs, une adsorption est tout de même observée, cela en lien avec la flexibilité de la fenêtre d'accès aux pores déjà évoquée précédemment. Pour ces deux MOFs hydrophobes la conclusion est la même, plus la chaîne carbonée du COV est grande, plus ce dernier possède une affinité accrue avec les murs du pore. Cependant pour l'UiO-66, le temps de percée est plus long à cause d'une meilleure affinité (Figure 37). Cela s'explique par la présence de ponts hydroxyles dans son cluster métallique lui permettant d'établir des liaisons avec les fonctions protiques des COVs, là où pour le ZIF-8 ne peut proposer que des interactions de Van der Waals.

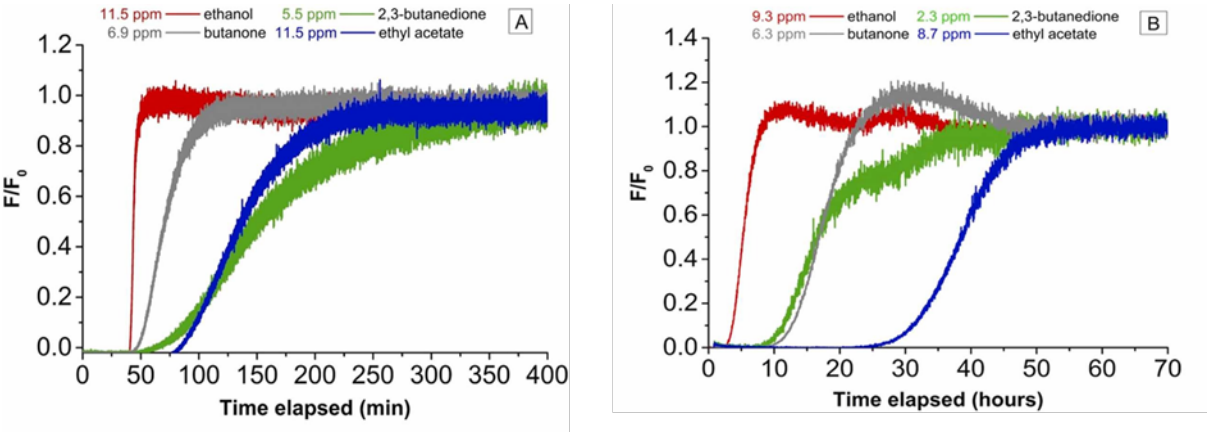


Figure 37 : Courbes de percées d'un mélange de 4 composés obtenues à 25°C et 50 Nml/min pour A) ZIF-8 et B) UiO-66. Code couleur : éthanol (rouge), 2,3-butanedione (vert), butanone (gris) et éthyl acétate (bleu)j

E. Alvarez a également étudié l'adsorption d'un cocktail de COVs par les MOFs, composé de BTEX, de styrène, d'acétate de butyle, de benzaldéhyde, de phénol, MIBK, de white spirit, de formaldéhyde et d'acétaldéhyde à des concentrations autour de 400 $\mu g.m^{-3}$(formaldéhyde, acétaldéhyde, o-xylène, phénol), de 3900 $\mu g.m^{-3}$ pour le white spirit et autour de 200 $\mu g.m^{-3}$ pour le reste des COVs. Pour obtenir de telles concentrations, les COVs ont été dilués dans le méthanol, sauf pour le formaldéhyde lui dilué dans l'eau, le white spirit ayant été utilisé à l'état pur. Dans cette étude il faut noter que même si l'influence du méthanol n'est pas analysée, celle-ci ne doit pas être négligeable car c'est finalement le COV qui est le plus concentré une fois le mélange injecté dans la chambre environnementale de 1 m^3. Ce COV aura donc une influence quant à la compétition entre les différentes espèces. Les trois MOFs testés ont été le MIL-127(Fe), la Basolite A520 et le MIL-100(Fe). Ces derniers n'ont pas été testés sous forme de poudre mais mis en forme (granules mm) respectivement avec 20% de bentonite, 10% d'alumine et 10% de bentonite. Ils avaient, également, au préalable été testés en corps purs (toluène et acétaldéhyde) par spectroscopie Infra-rouge operando sous forme de pastille sans liant. Le MIL-100(Fe) avait été identifié comme étant le meilleur candidat pour l'adsorption de l'acétaldéhyde, même si ces performances étaient très proches de celles du MIL-127. La Basolite A520 était quant à elle la meilleure pour le toluène. Ce test est réalisé dans une chambre environnementale où à l'état initial la température était de 23°C et l'humidité relative de 50% Durant ces tests, plusieurs prélèvements ont été réalisés (noté P1, P3, X et P4). Les conditions dans lesquelles les tests ont été réalisés sont décrit à la Figure 38. A noter que dans cette chambre, les matériaux sont placés dans une cassette servant de filtre à une centrale de dépollution permettant de diriger le flux d'air de l'habitacle vers les adsorbants via un ventilateur.

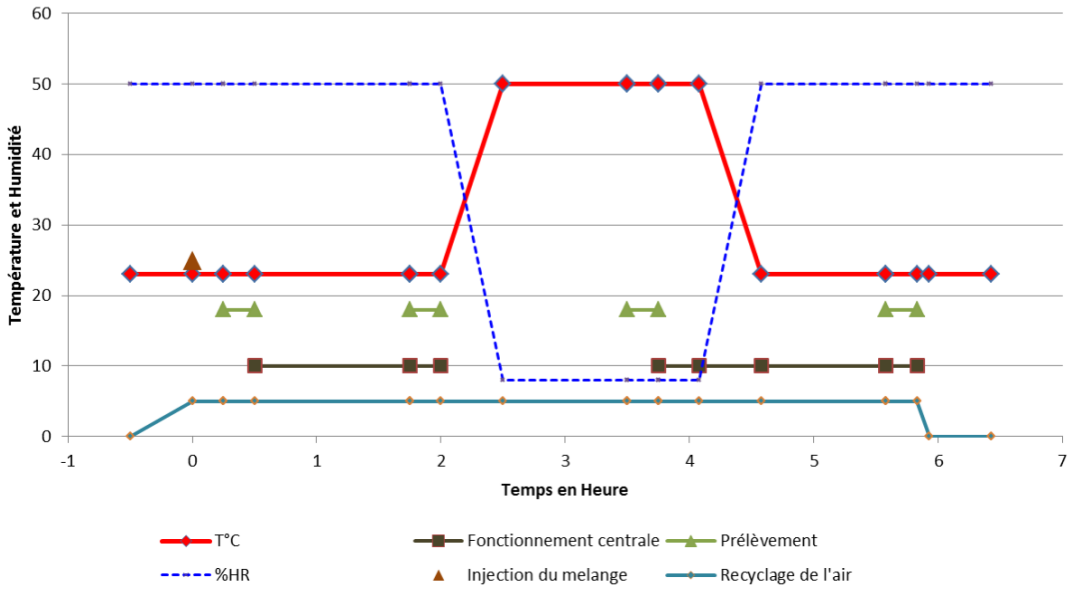


Figure 38 : Protocole utilisé dans la chambre environnementale

Les trois MOFs (MIL-100, MIL-127 et Basolite A520) ont alors été étudiés dans cette chambre et comparés à deux charbons actifs et une zéolithe. Les pourcentages de COVs adsorbés pour chacun des prélèvements sont décrits à la Figure 39.

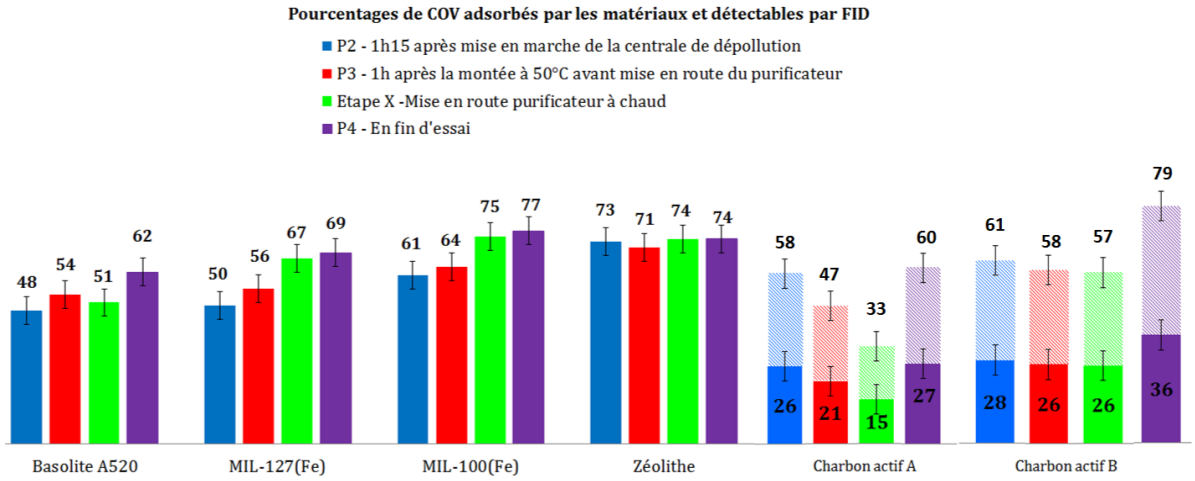


Figure 39: Pourcentage de COVs adsorbés par les matériaux après les différents prélèvements P2 (bleu), P3 (rouge), X (vert) et P4 (violet). Pour les charbons actifs A et B la partie colorée de l'histogramme correspond à la quantité calculée pour 25 g de charbon alors que l'intégralité de l'histogramme (colorée + hachurée) correspondent à celle pour respectivement 45 g et 55 g

En mélange, le MIL-100(Fe) a montré les meilleurs résultats avec 61% des COVs adsorbés tout en restant moins performant que la zéolithe à température ambiante après 1h15 de mise en marche de la centrale de dépollution. Ces résultats sont différents des résultats obtenus en corps purs notamment en ce qui concerne l'adsorption d'aromatiques. Cela peut s'expliquer par le fait que ce MOF possède les plus grandes cages et donc le plus d'espace pour adsorber le mélange de COVs (y compris le méthanol). Il faut aussi noter que les MOFs étudiés en chambre environnementale ont été mis en forme. Cette mise en forme peut fortement impacter l'adsorption notamment à cause de liants pouvant également ralentir la cinétique d'adsorption voire écranter certains sites d'adsorption des COVs [131]. En mélange et avec une mise en forme, les interprétations s'avèrent souvent complexes et nécessitent des caractérisations complémentaires. Lors de la montée en température, de P1 à P3,

les MOFs sont les seuls adsorbants qui continuent d'adsorber des COVs et en particulier, la Basolite A520 et le MIL-127. Cela pourrait être expliqué par une meilleure diffusion dans les pores microporeux. Pour les autres adsorbants, un relargage est observé en particulier pour les charbons actifs. Les MOFs démontrent un meilleur stockage sans fuite, mais également de bonnes performances d'adsorption à 50°C, supérieurs à ceux des autres adsorbants.

4.2.2.3. Etude de l'influence de l'eau sur l'adsorption

En conditions réelles, les COVs sont en mélange avec d'autres COVs et en présence d'eau. Dans le cas d'une application de purification habitacle, cette humidité peut drastiquement affecter les performances des adsorbants. En effet, même si V. Chevalier *et al.* [117] avaient montré les bonnes capacités d'adsorption du Cu-BTC que ce soit en adsorption en corps pur ou en mélange, la présence d'eau affecte grandement ses capacités avec une baisse de 48% à 20% d'humidité relative et 97% pour une humidité relative de 40%. Ceci s'explique par l'occupation des OMS par l'eau mais aussi par la dégradation progressive du MOF en présence d'eau.

Le MOF-177 est également instable à l'eau et lorsqu'il est exposé à de l'humidité (entre 0% et 50%), il perd 35% de sa capacité d'adsorption pour le toluène. Pour des taux d'humidité plus élevées sa valeur reste la même[132].

En environnement humide, le ZIF-8 est modérément affecté pour des humidités relatives de 40 à 60% et conserve respectivement 73% et 62% de sa capacité d'adsorption maximale. A partir de 80% d'humidité en revanche, cette d'adsorption n'est plus que de 36% [120].

Pour les autres MOFs, les effets peuvent être moins importants. Par exemple pour le BUT-66 [122], lorsque l'humidité atteint 80%, la capacité d'adsorption du benzène reste à 70% de sa capacité sans la présence d'eau. Cela peut s'expliquer par le fait que les sites d'adsorption de l'eau et du benzène sont indépendants les uns des autres. B. Smit et al ont récemment suivi une stratégie similaire pour la capture du CO_2 en conditions humides avec des poches microporeuses entre cycles aromatiques pour capturer le CO_2 en présence de 80 % d'humidité relative[133].

Certains composés d'une même famille chimique peuvent être plus ou moins affectés par l'humidité. Pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, des résultats différents ont été obtenus par N. Sadovnik pendant sa thèse. En effet, la présence d'eau à 50% HR a été observée comme étant défavorable à l'adsorption de l'acétaldéhyde alors que celle du formaldéhyde est moins impactée, notamment les MOFs à base de ligands pyrazoles, en relation avec la chimisorption du formaldéhyde sur ce ligand.

En ce qui concerne la capture des acides carboxyliques, K. Dedecker *et al.* [134] ont étudié l'adsorption de l'acide acétique sur neuf MOFs différents en vue de leur utilisation pour la protection d'objets du patrimoine à base d'acétate de cellulose (films, livres) : UiO-66, UiO-66-NH_2, UiO-66-2CF_3, UiO-NDC, MIL-101, MIL-101-en, MIL-140A, MIL-140B et le ZIF-8. Pour chacun d'entre eux, l'isotherme de l'acide acétique a été mesurée et le coefficient d'Henry calculé afin d'estimer l'affinité du MOF pour l'acide acétique. En corps pur, les MOFs les plus prometteurs sont le MIL-101 et l'UiO-66-NH_2. Cependant, en présence d'humidité la situation est très différente. Les solides les plus performants ne sont finalement, pas ceux avec la meilleure affinité pour l'acide acétique mais ceux présentant le meilleur compromis entre affinité pour l'acide acétique et caractère hydrophobe. Ainsi, des tests en chambre environnementale hermétique, réalisés en injectant une quantité donnée d'acide acétique tout en contrôlant l'humidité relative et en mesurant la concentration du polluant au cours du temps grâce à un détecteur de COV total, ont permis d'identifier les meilleurs MOFs pour la capture de traces d'acide acétique. Ce sont les solides microporeux hydrophobes MIL-140B et l'UiO-66-$(CF_3)_2$, qui permettent

d'abaisser avec le plus d'efficacité la quantité de COV au sein de la chambre avec pour le MOF perfluoré une concentration qui passe en quelques heures de 362 µg.dm^{-3} à 7,1 µg.dm^{-3}.

Dans une étude récente, M.I. Severino Nevez et al ont également démontré que les MOFs présentant des centres métalliques accessibles, en particulier les MIL-100(Fe) et MIL-127(Fe), possèdent une très grande affinité pour l'acide acétique (Figure 40)[135]. En effet, même en présence d'eau, une excellente capacité d'adsorption est observée à cause de la chimisorption de l'acide acétique sur ces OMS. Il s'avère que le C=O de l'acide acétique se coordonne sur les OMS du trimère tandis que le groupement OH de l'acide carboxylique, remplaçant l'eau, établit des liaisons hydrogènes avec les atomes d'oxygène du trimère, permettant au final d'avoir une interaction beaucoup forte qu'avec l'eau. En effet, les énergies d'interaction ont été calculées pour l'acide acétique et l'eau, elles sont respectivement de -130KJ/mol e -99,3KJ/mol ce qui est en accord avec les observations. En mélange, il a été observé que changer le taux d'humidité relative ne modifie pas la quantité d'acide acétique capturé lors d'expériences en percée, en accord avec cette chimisorption sélective. C'est en quelque sorte un changement de paradigme dans la capture des COVs polaires avec des MOFs possédant des OMS : plus besoin d'hydrophobicité pour capturer ces molécules acides même à l'échelle de traces. Pour cette étude, d'autres COVs polaires ont également été testés : l'acide formique, l'acide propionique, le méthanol, l'acétone et l'acétaldéhyde. En ce qui concerne les deux autres acides carboxyliques (propionique et formique) des résultats similaires à ceux de l'acide acétique ont été obtenus mais avec des énergies plus faibles. Pour le méthanol, les expériences en Désorption-Programmée en Température (TPD), ont montré une sélectivité en faveur pour le méthanol ainsi qu'une température de désorption élevée (150°C) proche de celle de l'acide acétique. Cette forte interaction a été expliquée par une adsorption dissociative menant la formation d'un groupement methoxy pouvant se coordonner aux sites insaturés du fer. Enfin, pour l'acétone et l'acétaldéhyde aucune sélectivité n'a été observée en faveur de ces COVs polaires. En effet, les expériences en TPD ont montré une désorption simultanée de l'eau et de l'acétone une désorption à plus faible température que celle de l'eau pour l'acétaldéhyde.

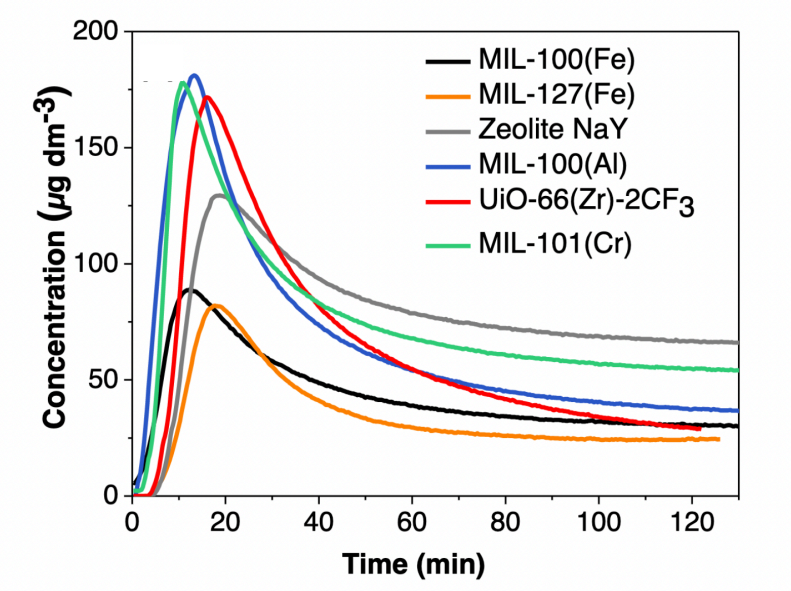


Figure 40 : Profil d'abattement pour une injection de 100 ppm d'acide acétique en présence de 40% HR, en noir MIL-100 (Fe), en orange MIL-127 (Fe) en gris Zeolithe NaY , en bleu MIL-100 (Al, en rouge UiO-66-$(CF_3)_2$ (Zr) et en vert MIL-101 (Cr)[135].

En résumé, à partir de cette étude bibliographique, certaines conclusions semblent se dégager. Tout d'abord, il faut prendre en compte les conditions dans lesquelles ces études ont été menées. L'adsorption étant très dépendante de la concentration, il faudra donc rester vigilant quant à l'interprétation des conclusions selon l'application considérée. De plus, la capacité d'adsorption d'un COV en conditions réelles ne peut pas être déterminée en fonction des études en corps purs, sans eau ; en effet, en conditions réelles, ces COVs sont en mélange à des quantités variables et en présence d'eau de l'air. Ces COVs sont en compétition entre eux parfois pour les mêmes sites d'adsorption. Soit des MOFs ayant une forte sélectivité pour certaines classes de COVs sont à privilégier, possiblement à utiliser en mélange ou avec un autre type d'adsorbant (ex : charbon actif) soit des MOFs possédant plusieurs sites d'adsorption afin que différentes molécules cibles puissent être adsorbées en limitant si possible les phénomènes de compétition. Ainsi, pour les molécules polaires, les MOFs possédant des sites métalliques insaturés (HKUST-1, MIL-100, etc,) favorisent leur adsorption, à condition que leur interaction avec le COV soit supérieure à celle de l'eau. Les sites acides de Brønsted peuvent être également utilisé pour la formation de liaisons hydrogènes, le plus souvent en présence d'eau libre, avec ces mêmes molécules comme avec les hydroxyles des clusters et/ou les fonctions -NH_2 du MIL-125-NH_2. Pour les molécules apolaires, les MOFs microporeux et aromatiques semblent être les plus prometteurs : ZIF-8 ou le MIL-101(Cr) par exemple. Si un MOF combine deux types de sites : apolaire et OMS, cela peut se traduire par l'adsorption combinée de molécules apolaires et polaires. Cela peut s'obtenir en fonctionnalisant un MOF hydrophile avec OMS, par une fonction hydrophobe comme le -CF_3. Pour créer des sites supplémentaires pour interagir avec les molécules apolaires mais aussi défavoriser l'adsorption de l'eau pour éviter l'occupation des sites d'adsorption des molécules polaires.

En plus, des sites d'adsorption à proprement parler, un paramètre qui influence l'adsorption des COVs est la taille des pores. Il faut que les fenêtres d'accès soient à la fois suffisamment larges pour que les COVs pénètrent dans les pores mais ne pas aller trop au-delà afin d'optimiser l'effet de confinement avec le COV. C'est le cas, notamment, pour le MIL-125-NH_2 et la capture de formaldéhyde : le MOF possède des fenêtres étant de 0,4nm et le diamètre maximal des pores de ce MOF atteint 1,1 nm.

4.2.3. Industrialisation

Les MOFs sont des candidats très prometteurs pour la capture des COVs. Cependant pour qu'un matériau soit utilisé dans un contexte automobile, son efficacité n'est pas le seul paramètre à prendre en compte. Il faut également qu'il soit industrialisable. C'est une question d'intérêt majeure au sein de la communauté des MOFs. En effet, le nombre de publications traitant de ce sujet a été multiplié par 6 durant les 4 dernières années (Figure 41).

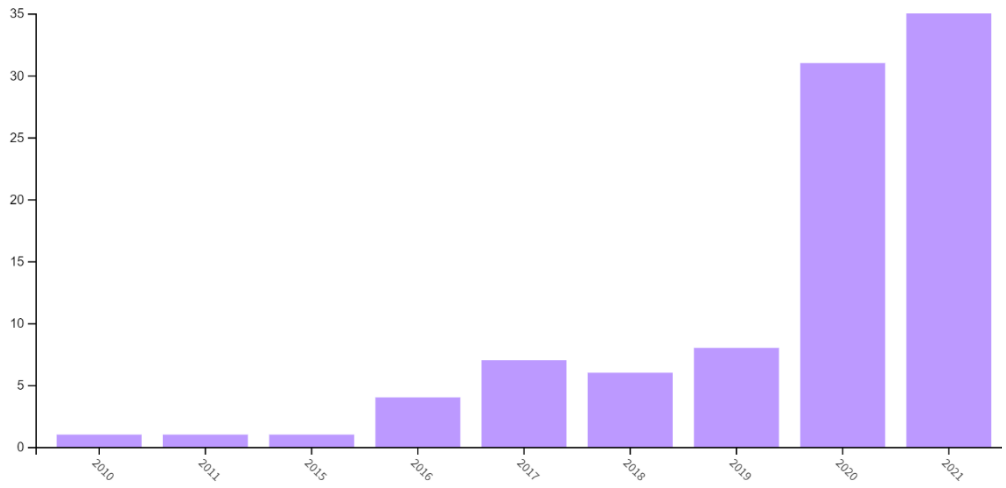


Figure 41: Evolution du nombre d'article entre 2010 et 2022 en utilisant les mots clés "Metal Organic Frameworks" et "Industrialization" au fil du temps (déterminée via l'outil d'analyse de web of science)

Pour être industrialisable, un MOF doit cependant répondre à un certain nombre critères détaillés ci-dessous.

4.2.3.1. Stabilité

La stabilité des MOFs est l'un des paramètres les plus importants pour leur utilisation pratique. La stabilité d'un MOF dépend fortement des conditions opératoires. Il faut ici un adsorbant pouvant être utilisé avec une dégradation minimale en conditions opératoires afin notamment d'éviter toute baisse de porosité pouvant conduire à un remplacement de l'adsorbant. Il existe plusieurs types de stabilité, notamment chimique, thermique et mécanique [136]. Dans le cas d'une utilisation pour un filtre habitacle automobile, la stabilité chimique est celle qui est la plus critique. En effet, dans les filtres habitacle, les MOFs ne seront pas soumis à une forte pression mécanique ou une température élevée mais par contre ils pourront être exposés à l'humidité et les pollutions gazeuses avec des molécules acides ou oxydantes (SOx, NOx,..), que ce soit en circuit fermé ou ouvert.

La stabilité chimique est liée principalement à la force de liaisons entre le cluster métallique et le ligand organique. Plus cette liaison est forte et plus le MOF sera stable. Il faudra donc choisir des MOFs dont la stabilité est avérée en s'inspirant de couples métal/ligands s'appariant convenablement selon la théorie du « Hard and Soft Acids and Bases » (HSAB) : des MOFs à base de cations durs (ex : Al^{3+}, Zr^{4+}) seront très stables si associés à des ligands durs (ex : carboxylates, phosphonates) de même que ceux établis avec des cations mous (ex : Ni^{2+}) le seront si associés avec des ligands mous (azolates) [136]. Ceci explique notamment la grande différence de stabilité entre le carboxylate de zinc MOF-5 et le ZIF-8, un imidazolate de Zn [137].

Pour un métal ou une IBU donnés, la stabilité chimique va dépendre également du nombre de fonctions chélatantes du ligand. Ainsi des MOFs tels que le MIL-88 ou le MIL-101 construits à partir de ligands dicarboxylates seront moins stables que le MIL-100 et le MIL-127, formés respectivement à partir d'un ligand tri- et tetra-carboxylate [136]. La nucléarité[4] de la IBU a aussi un effet sur la stabilité. Plus elle est importante et plus le MOF sera stable. C'est pour cela, notamment, que l'UiO-66 est

[4] Nucléarité = le nombre d'atome central métallique engagé dans des liaisons des cooridinations avec les ligands au sein du cluster inorganique.

extrêmement stable. De plus de manière générale, les IBU discrètes conduisent à des MOFs moins stables (chimiquement, thermiquement) que leurs analogues sous forme de chaîne 1D.

Enfin, si la liaison de coordination n'est pas la plus stable mais que le MOF possède tout de même des propriétés intéressantes, il est possible de le protéger. Deux techniques peuvent alors être employées : la fonctionnalisation du MOF par une fonction hydrophobe (ex : $-CF_3$) ou l'incorporation du MOF au sein d'une matrice protectrice via la formation de matériaux composites à partir de graphène, ou nanotube de carbone, par exemple [136].

4.2.3.2. Mise à l'échelle

Afin de pouvoir industrialiser la synthèse d'un MOF, il faut réussir à passer de l'échelle laboratoire, c'est-à-dire de quelques milligrammes ou dizaines de grammes à des synthèse à l'échelle de plusieurs tonnes. En général, il faut passer par une échelle intermédiaire, dite 'pilote de laboratoire', de quelques kilogrammes.

Un paramètre souvent utilisé pour déterminer ou non la viabilité d'une synthèse à grande échelle est ce qui est communément appelé rendement espace temps ou « Space Time Yield » (STY). Il est défini comme la quantité de MOF (en kg) produite par volume du réacteur (en m^3) par jour de synthèse [72]. Plus ce rendement est grand et, toutes choses égales par ailleurs, plus le MOF sera facilement industrialisable. A noter que pour les MOFs, la partie traitement après synthèse ou étape dite d'activation, correspond au lavage du MOF et sert à éliminer les impuretés résiduelles pour optimiser la porosité du MOF. Cela a pour conséquence de faire baisser le STY de par la quantité de solvant supplémentaire et/ou du temps d'activation. Il est nécessaire d'optimiser non seulement la synthèse mais également les différentes étapes de lavage. Dans le Tableau 12, sont ainsi décrits les STY en fonction des différentes synthèses possibles pour un MOF donné. Cependant le STY ne doit pas être le seul critère à retenir pour une industrialisation. En effet, la voie de synthèse va également impacter la qualité du produit final (taille des particules, cristallinité, porosité…).

Tableau 12 : Exemples de Space Time Yield (STY) reporté en fonction du type de synthèses utilisées pour les MOFs , tableau adapté de [138]

Exemple de MOFs		**STY (kg m^{-3} day^{-1})**
HKUST-1	Réacteur en T avec chauffage post-synthèse	4533
	Réacteur préchauffé	4399
	Chauffage par aérosol	494
	Micro fluidique	5.8
	Électrochimie	225
	Pression ambiante	2035
	Réacteur à flux tubulaire et chauffage par micro-onde	64800
	Micro fluidique	5.8
ZIF-8	Réacteur préchauffé	3875
	Chauffage par aérosol	69.4
	Électrochimie	100
UiO-66(Zr)	Réacteur en T avec chauffage post-synthèse	672
	Solvothermale avec chauffage micro-onde	2241
	Solvothermale avec chauffage conventionnel	23
	Réacteur à flux tubulaire et chauffage par micro-onde	3618
Al-fum	Réacteur fermé pression ambiante	5339
MIL-53(Al)-CF_3	Électrochimie	160
	Réacteur en colonne	1300
	Réacteur à flux tubulaire et chauffage par micro-onde	3618
Fe(BTC)	Chauffage par aérosol	64
	Électrochimie	20

MOF-74(Ni)	Réacteur fermé pression ambiante	680
MIL-100(Fe)	Réacteur fermé pression ambiante	1.5
		94
	Réacteur fermé hydrothermal	1700
MIL-160(Al)	Pression ambiante	185
CALF-20 (Al)	Pression ambiante	553

Afin d'aller vers une industrialisation de la production, il faut également optimiser la nature des solvants utilisés. Bien que pour une échelle laboratoire, l'utilisation de solvants toxiques, couteux, …, reste d'ores et déjà problématique, leurs risques s'accroissent à l'échelle industrielle. C'est dans cette optique que les chercheurs étudient de plus en plus la possibilité de rendre les synthèses plus vertes. Par exemple S. Wang et al ont ainsi répertorié les études traitant des synthèses de MOF stables, respectant les règles de la chimie verte [139]. Une synthèse verte est définie comme le fait d'utiliser des précurseurs plus respectueux de l'environnement, c'est-à-dire moins polluants, moins dangereux pour la santé, mais également afin d'essayer de limiter l'empreinte environnementale sur leur cycle de vie, notamment en termes de disponibilité de la matière première et/ou du coût énergétique de leur synthèse (Figure 42). Ils s'intéressent, par exemple, aux MOFs synthétisés à partir de métaux présentant une valence élevée et une toxicité faible : Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Zr^{4+} et Ti^{4+}. Ils recensent plus d'une vingtaine de MOFs prometteurs en termes de production verte à base d'Aluminium, quatre à base de Fer, plus d'une dizaine à base de Zirconium et seulement deux à base de Titane.

Figure 42 : Les douze principes de la chimie verte [140]

Parmi les moyens de rendre une synthèse plus verte, il est possible de modifier les précurseurs et/ou le solvant réactionnel. Par exemple H. Chevreau et al, ont montré la possible synthèse à grande échelle du MIL-127(Fe) [141]. Cette synthèse a été modifiée pour éviter l'utilisation de produit corrosif et très nocif comme l'acide fluorhydrique (HF) et a permis également d'utiliser un solvant vert : isopropanol. Ils ont ainsi obtenu un rendement de 60% ainsi qu'un rendement en temps et en volume de 60 $kg.m^{-3}.jour^{-1}$.

Outre l'effet du solvant, il est également intéressant de bien sélectionner le précurseur métallique. Ainsi, il faut si possible proscrire l'utilisation de chlorures, ces derniers étant parfois très corrosifs. Cela peut s'avérer déterminant pour une production à l'échelle industrielle pour limiter les problèmes liés à la corrosion des réacteurs. Il faut néanmoins garder à l'esprit que les nitrates peuvent également poser des problèmes (sécurité, corrosion). L'utilisation de sels d'acétate ou encore de précurseurs sous forme de métaux est une alternative mais généralement plus difficile à mettre en œuvre car ces précurseurs sont moins réactifs et/ou plus coûteux.

Une alternative aux sels métallique consiste à réaliser la synthèse par voie électrochimique. Cela permet d'utiliser directement une source métallique plutôt que des sels. Cette voie a, de plus, déjà été utilisée pour une synthèse industrielle par BASF [142]. Cependant, cette route peut soulever des points critiques tel que le coût du matériel spécifique et/ou coût énergétique qu'elle implique.

Le coût énergétique de la synthèses peut-être réduit en travaillant à pression ambiante et/ou à basse température [143]. Il est même parfois possible de fabriquer certains MOFs à température ambiante, comme c'est le cas du MOF-808 dont la synthèse dans l'eau a été réalisée à 25°C par S. Dai *et al.* [144]

La méthode en flux continu ou « flow chemistry » est également très avantageuse. Cela offre la possibilité d'utiliser des conditions plus dures tout en n'augmentant pas les risques. Le bilan énergétique est plus avantageux, tout comme la consommation de solvant. Cela permet également de facilement contrôler la qualité des produits durant toutes les étapes de synthèse. Enfin ce type de réacteur est facilement transposable à plus grande échelle [142]. Ce procédé permet d'obtenir, de plus, de « space-timing yields » records (voir Tableau 13).

Tableau 13 : Exemple de MOFs produit par "flow chemistry" et leur "Space Time Yield"

MOF	STY ($kg.m^{-3}.jour^{-1}$)	Référence
ZIF-8	11 625	[145]
	210 000	[146]
HKSUT-1	64 800	[147]
Al-fumarate	97 159	[148]

Enfin, un critère parfois déterminant pour l'industrialisation de ces matériaux est leur coût de production. En effet, dans le cas de la purification de l'air habitacle, les MOFs seront en compétition avec les charbons actifs, poreux commerciaux très bon marché, de l'ordre de 1 à 10 dollars par kilogramme [149].
Ainsi, pour la première fois une analyse économique complète de la production d'un MOF a été réalisé par M.I. Severino *et al.*, en 2021 [150]. Cette analyse a montré que le coût le plus important provient de l'achat des matières premières et particulièrement du ligand, ici dérivé du fulfural. Si ce dernier venait à atteindre le prix de 10$ par Kg, le prix du MIL-160 pourrait être abaissé à: 55 $/kg pour une production de 100 tonnes et 29,5 $/kg pour une production à l'échelle d'une kilotonne.
De plus, un autre MOF a ouvert récemment la voie à l'industrialisation de ces matériaux : le CALF-20. J-B. Lin *et al.* ont montré le potentiel de ce MOF pour la capture du CO_2 en post-combustion [151]. Il présente une excellente capacité d'adsorption même en présence de 40% HR. Sa cyclabilité est

excellente, le MOF étant stable même après 450 000 cycles. De plus, le mécanisme d'adsorption repose sur de la physisorption, permettant ainsi à ce MOF d'être facilement régénéré. Enfin, la mise à l'échelle de ce MOF est simple, la synthèse se faisant en peu d'étape et de manière verte. Les précurseurs métalliques et organiques sont également disponibles à faible coût. Cela est d'autant plus important que ces derniers constituent, d'après une étude de coût publiée récemment, l'un des freins majeurs à l'industrialisation des MOFs. Ainsi le CALF-20 est sans aucun doute un MOF extrêmement prometteur pour une 1ère industrialisation à grande échelle des MOFs, étant donné qu'il répond à tous les critères :

- Application : capture du CO_2 (fumées, cimenterie) en présence d'humidité.
- Régénérable et stable dans les conditions opératoires
- Synthèse verte, mise à l'échelle et bas coût de production
- Faible toxicité

4.2.3.3. Des exemples d'industrialisation de MOFs

Même si le coût de production de MOFs reste l'un des freins majeurs à leur industrialisation, une entreprise a été l'un des pionniers dans ce domaine. BASF s'est investie dans les MOFs depuis près de vingt ans. Il a notamment commercialisé le HKUST-1 en 2005 puis d'autres MOFs tels que ZIF-8 (Basolite Z1200), MIL-53(Al) (Basolite A100), Al fumarate (Basolite A520), Fe-BTC (Basolite F300) ou encore le MOF-177 (Basolite Z377)[152].

Depuis, d'autres entreprises se sont lancées dans l'industrialisation de ces matériaux. Il y a ainsi plusieurs dizaines de start-ups depuis quelques années et dont l'objectif affiché concerne les MOFs et leurs applications (Figure 43).

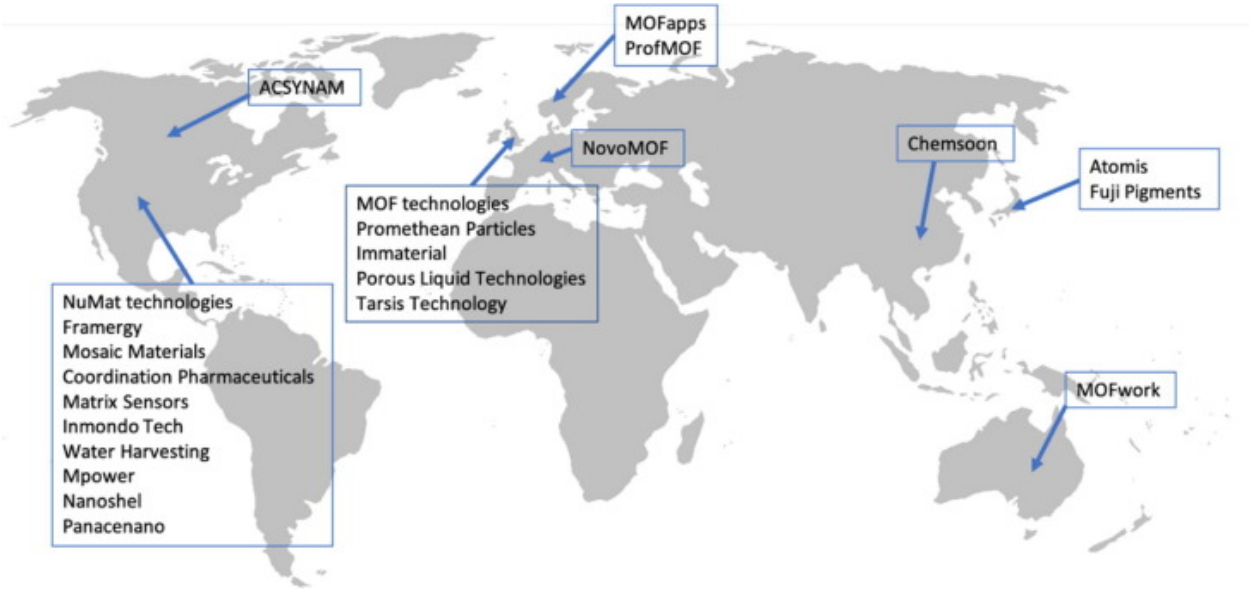


Figure 43 : Exemples de start-ups travaillant sur les MOFs dans le monde [153]

En ce qui concerne la qualité de l'air intérieure, une nouvelle start-up « SquairTech » a été créée en 2021 [154], et qui traite tout particulièrement de la capture du formaldéhyde ou des NOx.

4.3. Critères de sélection des MOFs pour une application automobile

En résumé, le ou les MOFs choisi(s) pour une application dans le filtre habitacle automobile devra(ont) respecter à terme les critères suivants :

- Une stabilité chimique suffisante en particulier en présence d'humidité, cette dernière étant en moyenne de 50% en France mais pouvant être plus élevée dans l'habitacle.

- Une synthèse verte pour une production à grande échelle
- Une capacité d'adsorption élevée pour les COVs d'intérêt, surtout à des concentrations très faibles. Les concentrations de COVs dans l'habitacle des véhicules de l'ex-Groupe PSA étant de l'ordre de la centaine de $\mu g.m^{-3}$
- Une cinétique d'adsorption rapide pour protéger rapidement les utilisateurs du véhicule
- Une bonne sélectivité pour les COVs d'intérêts même en présence d'eau

Afin de trouver le ou les meilleurs candidats pour cette application, un ensemble de 16 MOFs a été retenu dans le cadre de cette thèse (Tableau 14). Les critères relatifs à une synthèse verte réalisable à plus grande échelle ont été temporairement mis de côté. Le but étant dans un premier temps d'étudier une série de MOFs présentant suffisamment de paramètres chimiques et structuraux diversifiés et comprendre comment ceux-ci influencent l'adsorption de COVs.

Les critères suivants ont été pris en compte :

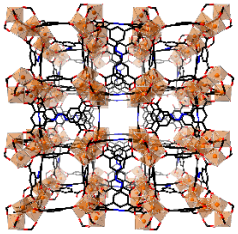
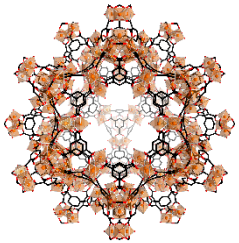
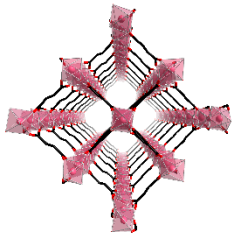
- Nature du cluster inorganique : chaîne, trimère, etc
- Géométrique des pores : tunnel et/ou cage
- Taille de pores : mésoporeux et/ou microporeux
- Présence de sites actifs : OMS (acidité de Lewis), acidité et/ou basicité de Brønsted
- Fonctionnalisation du ligand : CF_3, NH_2, etc.
- Balance hydrophile/hydrophobe

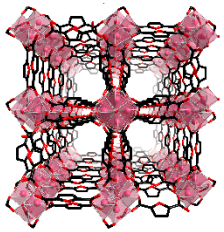
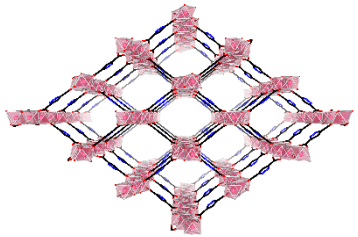
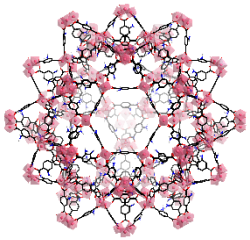
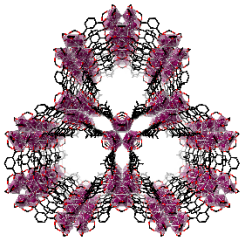
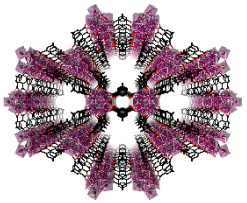
A noter que la description de l'hydrophilicité et/ou hydrophobicité d'un MOF peut être relative et dépend beaucoup de la définition que l'on donne à ces termes. Pour des raisons de commodité et dans la suite de ce manuscrit, les matériaux sont décrits comme « hydrophiles » si leur marche d'adsorption de l'eau a lieu avant 0,4 P/P°, « amphiphiles » lorsqu'elle se produit entre 0,4 et 0,6 P/P° et « hydrophobes » pour une marche apparaissant après 0,6 P/P°.

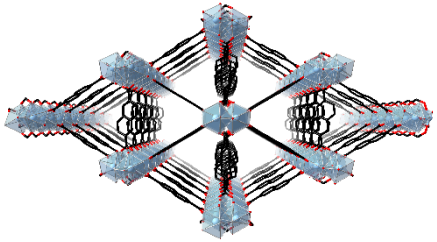
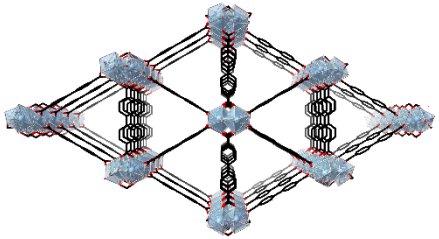
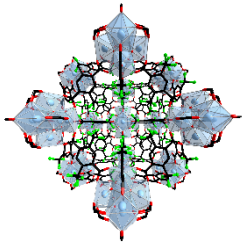
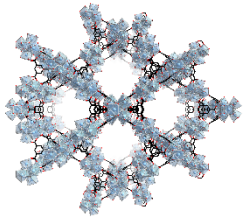
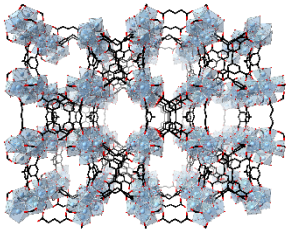
Comme explicité dans la section 4.2.2, certains MOFs ont déjà été étudiés pour l'adsorption des COVs. Cela a permis de mettre en lumière certaines caractéristiques essentielles à la bonne adsorption de ces molécules. En revanche, la capture étant très dépendante des conditions opératoires, il est nécessaire de fournir une étude plus complète sur le cas spécifique des COVs odorants dans l'habitacle. L'objectif étant d'obtenir à la fois des données sur un nombre important de MOFs, pour 3 COVs différents qui seront étudiés en corps purs, en mélanges et en compétition avec l'eau. La finalité de cette étude est d'aller vers une meilleure compréhension des paramètres clés régissant la capture de chacun de ces COVs : 1-butanol (alcool), l'éthylbenzène (aromatique) et l'acétaldéhyde (carbonyle).

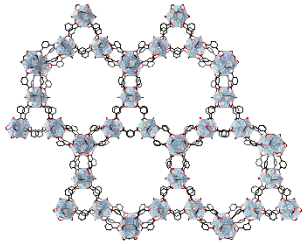
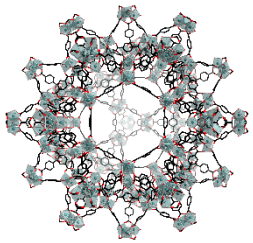
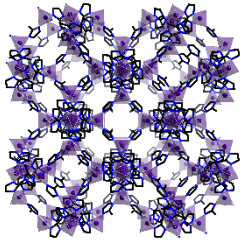
Pour ce faire, ces MOFs vont dans un premier temps être étudiés dans une chambre environnementale en présence d'eau (50% HR), mise en place dans le cadre de cette thèse. Cette dernière permettra à la fois d'obtenir une information quant à la cinétique d'adsorption en mode statique de ces matériaux mais également d'avoir une idée de l'adsorption relative de chacun des matériaux en compétition avec les molécules d'eau, au bout d'une heure. Cette étude sera comparée avec une étude en modélisation réalisée par l'équipe de G. Maurin à l'ICGM (laboratoire partenaire). Dans un second temps et pour se rapprocher des quantités de COVs présents dans l'habitacle, l'adsorption des COVs sera étudiée en corps pur puis en mélange sur les différents MOFs. Cela sera fait à l'aide d'un protocole mis en place spécialement dans le cadre de cette thèse en Chromatographie phase Gazeuse couplée à un spectromètre de masse et par injection via thermodésorption (TD-GC-MS). Les résultats en composé seuls seront également comparés à l'étude réalisée en modélisation et à des isothermes.

Tableau 14 : Liste des MOFs sélectionnés pour l'étude, dénomination, structure, type et taille de pores, caractère vis à vis de l'eau et description des sites actifs. Code couleur : C (noir), O (rouge), N (bleu foncé), Fe (orange), Al (rose pâle), Ti (fushia), Zr (bleu clair), Cr (vert de gris) et Zn (violet)

Dénomination	Structure	Type et taille des pores	Caractère vis à vis de l'eau	Sites actifs (potentiels)	Ref
MIL-127 3,3',5,5'-azobenzenetetracarboxylate de fer $Fe_6O_2(TazBz)_3X_2$ (X = Cl ou OH) <u>Brique inorganique :</u> Trimère d'octaèdres de fer (III)		Cage : 10 Angströms Tunnel : 6 Angström Microporosité	Amphiphile	<u>Acides de Lewis, redox</u> : OMS <u>Acides de Brønsted :</u> faible au niveau de l'eau coordinée	[155]
MIL-100 Trimésate de Fer $Fe_3OH(H_2O)_2BTC$ <u>Brique inorganique :</u> Trimère d'ocatèdres de fer(III) assemblés sous forme de supertétraèdre		<u>Supertétrèdre :</u> Microporosité <u>Cages :</u> 25 Angströms accessible via 6 Angströms 29 Angströms accessible via 9 Angströms Mesoporosité	Amphiphile	<u>Acides de Lewis, redox</u> : OMS <u>Acides de Brønsted :</u> faible au niveau de l'eau coordinée	[67]
Basolite A520 Fumarate d'Aluminium Al(OH)Fum <u>Brique inorganique :</u> Chaîne-hydroxo 1D d'Aluminium		<u>Tunnel :</u> 6 Angtsröms Microporosité	Modérément Hydrophile	<u>Acides de Brønsted :</u> très faible au niveau des ponts hydroxiles du cluster	[156]

MIL-160 2,5-furandicaboxylate d'Aluminium Al(OH)furan <u>Brique inorganique :</u> Chaîne-hydroxo helicoïdale 1D d'Aluminium		<u>Tunnel</u> : 5 Angtsröms Microporosité	Hydrophile	<u>Acides de Brønsted :</u> très faible au niveau des ponts hydroxyles du cluster	[69]
Al-PDA 3,5-pyrazoledicarboxylate d'Aluminium Al(OH)PDA. H_2O <u>Brique inorganique :</u> Chaîne-hydroxo 1D d'Aluminium		<u>Tunnel</u> : 6 Angtsröms Microporosité	Hydrophile	<u>Acides de Brønsted :</u> très faible au niveau des ponts hydroxyles du cluster	[157]
Basolite A120 2-amino-terephtalate d'Aluminium $Al_3O(OH)(H_2O)_2(NH_2\text{-}BDC)_3$ <u>Brique inorganique :</u> Trimère d'octoèdres d'aluminium assemblés sous forme de supertétraèdre		<u>Supertétrèdre</u> : Microporosité <u>Cages :</u> 26 Angströms accessible via 12 Angströms 34 Angströms accessible via 16 Angströms Mesoporosité	Hydrophile	<u>Acides de Lewis</u> : OMS <u>Acides de Brønsted :</u> faible au niveau de l'eau coordinée et au niveau de la fonctionnalisation	[158]
MIL-177-LT 3,3',5,5'-diphénylméthyltetracarboxylate de Titane $Ti_{12}O_{15}(mdip)_3(formate)_6$ <u>Brique inorganique :</u> Oxo cluster de titane		<u>Tunnel</u> : 11 Angtsröms Microporosité	Amphiphile	Pas de sites particuliers sauf en cas de départ des formates présents dans la structure auquel cas OMS	[159]
MIL-177-HT 3,3',5,5'-diphénylméthyltetracarboxylate de Titane $Ti_{12}O_{15}(mdip)_3$ <u>Brique inorganique :</u> Chaîne d'octaèdres de titane		<u>Tunnel</u> : 10 Angtsröms Microporosité	Hydrophobe	Pas de sites particuliers	[159]

MIL-140B 1,4-naphalènedicarboxylate de Zirconium ZrO(NDC) <u>Brique inorganique :</u> Chaîne 1D d'oxyde de Zirconium		<u>Tunnel :</u> 4 Angtsröms Microporosité	Hydrophobe	Pas de sites particuliers	[160]
MIL-140C Biphényl-4,4'-dicarboxylate de Zirconium ZrO(BPDC) <u>Brique inorganique :</u> Chaîne 1D d'oxyde de Zirconium		<u>Tunnel :</u> 6-7 Angtsröms Microporosité	Hydrophobe	Pas de sites particuliers	[160]
UiO-66-$(CF_3)_2$ 2,5-bis(trifluorométhyl)-terephtalate de Zirconium $Zr_6(OH)_4O_4(BDC)_{12}$ <u>Brique inorganique :</u> Hexamère d'antiprisme à base carrée de Zirconium		<u>Cages :</u> 7 Angströms (octaèdrale) 12 Angströms (tétraédrale) Microporosité	Amphiphile	<u>Acides de Lewis</u> : OMS lié aux défauts <u>Acides de Brønsted :</u> très faible au niveau des ponts hydroxyles du cluster	[161]
MOF-808 Trimésate de Zirconium $Zr_3(OH)_4O_4(BTC)_2(COOH)_6$ <u>Brique inorganique :</u> hexamère d'antiprismes à base carrée de Zirconium arrangés sous forme de supertétraèdres		<u>Supertétraèdre :</u> Microporosité <u>Cages :</u> 18 Angströms Microporosité	Hydrophile	<u>Acides de Lewis</u> : OMS <u>Acides de Brønsted :</u> très faible au niveau des ponts hydroxyles du cluster	[162]
MIP-201 3,3',5,5'-diphénylméthyltetracarboxylate de Zirconium <u>Brique inorganique :</u> Hexamère d'antiprisme à base carrée de Zirconium		<u>Cage :</u> 2 Angströms <u>Tunnel :</u> 6 Angströms Microporosité	Hydrophile	<u>Acides de Lewis</u> : OMS lié aux défauts <u>Acides de Brønsted :</u> très faible au niveau des ponts hydroxyles du cluster	

MIP-206 Isophtalate de Zirconium $[Zr_{12}(\mu_3\text{-}O)_8(\mu_2\text{-}OH)_6(formate)_6][Zr_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(formate)_4]_3(IPA)_{18}$ Briques inorganiques : hexamère d'antiprisme à base carrée de Zirconium et assemblage de deux de ces clusters		Tunnel : 5 Angströms Microporosité 22 Angströms Mésoporosité	Amphiphile	Acides de Lewis : OMS si présence de défauts Acides de Brønsted : très faible au niveau des ponts hydroxyles du cluster	[163]
MIL-101 Téréphtalate de Chrome $Cr_3O(OH)(H_2O)_2(BDC)_3$ Brique inorganique : Trimère d'octaèdres de chrome(III) assemblés sous forme de supertétraèdre		Supertétraèdre : Microporosité Cages : 26 Angströms accessible via 12 Angströms 34 Angströms accessible via 14 et 16 Angströms Mésoporosité	Amphiphile	Acides de Lewis : OMS Acides de Brønsted : faible au niveau de l'eau coordinée	[67]
Basolite Z1200 2-methylimidazolate de zinc $Zn(mimd)_2$ Brique inorganique : Ion isolé de zinc		Cage : 12,5 Angströms	Hydrophobe	Pas de sites actifs	[65]

Références

[1] R. Maynard, M. Krzyzanowski, N. Vilahur, M.-E. Héroux, Weltgesundheitsorganisation, et Regionalbüro für Europa, *Evolution of WHO air quality guidelines past, present and future*. 2017. Consulté le: 19 mars 2020. [En ligne]. Disponible sur: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0019/331660/Evolution-air-quality.pdf?ua=1

[2] « La Revue de l'Institut Veolia - Qualité de l'air intérieur (2020).pdf ». Consulté le: 19 mars 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://www.institut.veolia.org/sites/g/files/dvc2551/files/document/2020/02/La%20Revue%20de%20l%27Institut%20Veolia%20-%20Qualit%C3%A9%20de%20l%27air%20int%C3%A9rieur%20%282020%29.pdf

[3] A. Luengas, A. Barona, C. Hort, G. Gallastegui, V. Platel, et A. Elias, « A review of indoor air treatment technologies », *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 14, nº 3, p. 499-522, sept. 2015, doi: 10.1007/s11157-015-9363-9.

[4] « Campagnes ». https://www.oqai.fr/fr/campagnes (consulté le 19 mars 2020).

[5] *Décret n° 2011-1728 du 2 décembre 2011 relatif à la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public*. 2011.

[6] « Légifrance - Publications officielles - Journal officiel - JORF n° 0298 du 10/12/2020 ». https://www.legifrance.gouv.fr/download/pdf?id=raRlE9gofcET7O-TJmpU4Jf-kKrCNlGL2eLZcYDfvps= (consulté le 22 juin 2022).

[7] « Air Purifier Market Size | Industry Report, 2022-2030 ». https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/air-purifier-market (consulté le 21 juin 2022).

[8] « Covid-19 : déjà 300 lycées franciliens équipés de purificateurs d'air d'ici fin janvier 2022 », *Région Île-de-France*. http://www.iledefrance.fr/covid-19-deja-300-lycees-franciliens-equipes-de-purificateurs-dair-dici-fin-janvier-2022 (consulté le 21 juin 2022).

[9] « Insee - Institut national de la statistique et des études économiques ». https://insee.fr/fr/accueil (consulté le 25 mars 2020).

[10] T. Yang, P. Zhang, B. Xu, et J. Xiong, « Predicting VOC emissions from materials in vehicle cabins: Determination of the key parameters and the influence of environmental factors », *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 110, p. 671-679, juill. 2017, doi: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.03.049.

[11] M. Mandalakis, E. G. Stephanou, Y. Horii, et K. Kannan, « Emerging Contaminants in Car Interiors: Evaluating the Impact of Airborne PBDEs and PBDD/Fs », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, nº 17, p. 6431-6436, sept. 2008, doi: 10.1021/es7030533.

[12] E. Alvarez, « Traitement de l'air habitacle par des matériaux hybrides de type Metal-Organic Frameworks The Structure of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520 », These de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE), 2016. Consulté le: 28 août 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://www.theses.fr/2016SACLV006

[13] J. Lee *et al.*, « Quantitative analysis of adsorption and desorption of volatile organic compounds on reusable zeolite filters using gas chromatography », *PLOS ONE*, vol. 15, nº 1, p. e0227430, janv. 2020, doi: 10.1371/journal.pone.0227430.

[14] O. US EPA, « Technical Overview of Volatile Organic Compounds », *US EPA*, 18 août 2014. https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds (consulté le 25 mars 2020).

[15] L. Zhu, D. Shen, et K. H. Luo, « A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods », *J. Hazard. Mater.*, vol. 389, p. 122102, mai 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122102.

[16] « Comparaison des seuils olfactifs de substances chimiques avec des indicateurs de sécurité utilisés en milieu professionnel - Article de revue - INRS ». http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ND%202221 (consulté le 29 novembre 2019).

[17] Linda B. Buck, « Nobel Lecture : Unraveling the sense of smell ». 8 décembre 2004.

[18] B. Hultén, N. Broweus, et M. van Dijk, *Sensory marketing*. Basingstoke: Palgrave Macmillan, 2009.

[19] Benoit O et Pannier G., « Les polluants atomosphériques et les odeurs : nature, mesures, méthodes d'élimination . Synthèse bibliographiques. »

[20] Y. Yoshio et E. Nagata, « Measurement of Odor Threshold by Triangular Odor Bag Method », 2003.

[21] « (PDF) Liking and wanting pleasant odors: Different effects of repetitive exposure in men and women », *ResearchGate*. https://www.researchgate.net/publication/262979429_Liking_and_wanting_pleasant_odors_Different_effects_of_repetitive_exposure_in_men_and_women (consulté le 25 mars 2020).

[22] M. C. Mar. 14 et 2019, « The Scary Truth Behind That New Car Smell », *The Healthy*, 14 mars 2019. https://www.thehealthy.com/respiratory/new-car-smell/ (consulté le 25 mars 2020).

[23] « Ford new car smell: Why automaker wants to get rid of it », *usatoday*. https://www.usatoday.com/story/money/cars/2018/11/19/ford-new-car-smell-patent/2052967002/ (consulté le 23 mars 2020).

[24] M. Wensing, « Standard Test Methods for the Determination of VOCs and SVOCs in Automobile Interiors », in *Organic Indoor Air Pollutants*, T. Salthammer et E. Uhde, Éd. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, p. 147-164. doi: 10.1002/9783527628889.ch7.

[25] Wei Nan et Zheng Minggang, « Influence of environmental factors and vehicle factors on voc volatilization characteristics in automobiles », *Chem. Eng. Trans.*, vol. 71, p. 331-336, déc. 2018, doi: 10.3303/CET1871056.

[26] J. Faber, K. Brodzik, et Chemical Laboratory, Materials Testing Department, BOSMAL Automotive Research and Development Institute Ltd, 43-300 Bielsko-Biała, Poland, « Air quality inside passenger cars », *AIMS Environ. Sci.*, vol. 4, nº 1, p. 112-133, 2017, doi: 10.3934/environsci.2017.1.112.

[27] J. Faber, K. Brodzik, A. Golda-Kopek, D. Lomankiewicz, J. Nowak, et A. Swiatek, « Comparison of Air Pollution by VOCs Inside the Cabins of New Vehicles », *Environ. Nat. Resour. Res.*, vol. 4, nº 3, p. p155, juill. 2014, doi: 10.5539/enrr.v4n3p155.

[28] K. Brodzik, J. Faber, D. Łomankiewicz, et A. Gołda-Kopek, « In-vehicle VOCs composition of unconditioned, newly produced cars », *J. Environ. Sci.*, vol. 26, nº 5, p. 1052-1061, mai 2014, doi: 10.1016/S1001-0742(13)60459-3.

[29] « Air Pollution in New Vehicles as a Result of VOC Emissions from Interior Materials ». http://www.pjoes.com/Air-Pollution-in-New-Vehicles-as-a-Result-of-VOC-r-nEmissions-from-Interior-Materials,89138,0,2.html (consulté le 29 novembre 2019).

[30] J. T. M. Buters *et al.*, « Toxicity of parked motor vehicle indoor air », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, nº 7, p. 2622-2629, avr. 2007, doi: 10.1021/es0617901.

[31] T. Yoshida et I. Matsunaga, « A case study on identification of airborne organic compounds and time courses of their concentrations in the cabin of a new car for private use », *Environ. Int.*, vol. 32, nº 1, p. 58-79, janv. 2006, doi: 10.1016/j.envint.2005.04.009.

[32] « Institut national de l'environnement industriel et des risques ». https://www.ineris.fr/fr (consulté le 25 mars 2020).

[33] M. Noguchi, S. Tanaka, K. Watanabe, et A. Yamasaki, « Correlation between Odor Concentration and Volatile Organic Compounds (VOC) Composition of Environmental Tobacco Smoke (ETS) », *CrystEngComm*, vol. 13, nº 10, oct. 2016, doi: 10.3390/ijerph13100994.

[34] X. Li, L. Zhang, Z. Yang, P. Wang, Y. Yan, et J. Ran, « Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 235, p. 116213, mars 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.116213.

[35] « COV (composés organiques volatils) : Dossier complet | Techniques de l'Ingénieur ». https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/traitements-de-l-air-42600210/cov-composes-organiques-volatils-g1835/ (consulté le 6 avril 2020).

[36] L.-M. SUN, F. MEUNIER, N. BRODU, et M.-H. MANERO, « Adsorption - Aspects théoriques », *Ref : TIP452WEB - « Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique »*, 10 décembre 2016. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42332210-operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide/download/j2730/adsorption.html (consulté le 26 mars 2020).

[37] P. L. Cloirec, « L'adsorption dans le traitement de l'air », p. 23, 2017.

[38] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, et M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer Netherlands, 2004. doi: 10.1007/978-1-4020-2303-3.

[39] « A review on activated carbon adsorption for volatile organic compounds (VOCs) in: Reviews in Chemical Engineering Volume 35 Issue 5 (2019) ». https://www.degruyter.com/view/journals/revce/35/5/article-p649.xml (consulté le 25 mars 2020).

[40] N. KANIA, A. PONCHEL, et E. MONFLIER, « La catalyse organométallique en phase aqueuse assistée par des charbons actifs », *Ref : TIP142WEB - « Chimie verte »*, 10 novembre 2011. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42493210-intensification-des-procedes-et-methodes-d-analyse-durable/download/in142/la-catalyse-organometallique-en-phase-aqueuse-assistee-par-des-charbons-actifs.html (consulté le 26 mars 2020).

[41] « (PDF) Elimination du mercure en phase aqueuse et en phase gazeuse par un nouvel adsorbant activé », *ResearchGate*. https://www.researchgate.net/publication/330997485_Elimination_du_mercure_en_phase_aqueuse_et_en_phase_gazeuse_par_un_nouvel_adsorbant_active/figures?lo=1 (consulté le 26 mars 2020).

[42] X. Zhang *et al.*, « Biochar for volatile organic compound (VOC) removal: Sorption performance and governing mechanisms », *Bioresour. Technol.*, vol. 245, p. 606-614, déc. 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2017.09.025.

[43] « BESPOKE Air Purifier in Grey Air Purifiers - AX350A9350G/AA | Samsung US », *Samsung Electronics America*. https://www.samsung.com/us/home-appliances/air-purifiers/cube-air-purifier/bespoke-air-purifier-in-grey-ax350a9350g-aa/ (consulté le 12 mai 2022).

[44] « Purificateurs d'air et ventilateurs tour | Dyson.fr ». https://www.dyson.fr/traitement-de-l-

air/purificateurs-ventilateurs (consulté le 12 mai 2022).

[45] D. Saha, N. Mirando, et A. Levchenko, « Liquid and vapor phase adsorption of BTX in lignin derived activated carbon: Equilibrium and kinetics study », *J. Clean. Prod.*, vol. 182, p. 372-378, mai 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.02.076.

[46] X. Yang *et al.*, « Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with varying pore structure », *J. Environ. Sci.*, vol. 67, p. 104-114, mai 2018, doi: 10.1016/j.jes.2017.06.032.

[47] C. Ma, X. Li, et T. Zhu, « Removal of low-concentration formaldehyde in air by adsorption on activated carbon modified by hexamethylene diamine », *Carbon*, vol. 49, nº 8, p. 2873-2875, juill. 2011, doi: 10.1016/j.carbon.2011.02.058.

[48] P. L. CLOIREC et P. PRÉ, « Risques et prévention dans les installations d'adsorption de COV », *Ref : TIP452WEB - « Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique »*, 10 mars 2013. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42327210-genie-des-procedes-et-protection-de-l-environnement/download/j3930/risques-et-prevention-dans-les-installations-d-adsorption-de-cov.html (consulté le 15 avril 2020).

[49] E. Gallego, F. J. Roca, J. F. Perales, et X. Guardino, « Experimental evaluation of VOC removal efficiency of a coconut shell activated carbon filter for indoor air quality enhancement », *Build. Environ.*, vol. 67, p. 14-25, sept. 2013, doi: 10.1016/j.buildenv.2013.05.003.

[50] N. Sadovnik, « Elimination du formaldéhyde par adsorbants recyclables de type MOFs », These de doctorat, Normandie, 2021. Consulté le: 7 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: http://www.theses.fr/2021NORMC232

[51] E. Hunter-Sellars, J. J. Tee, I. P. Parkin, et D. R. Williams, « Adsorption of volatile organic compounds by industrial porous materials: Impact of relative humidity », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 298, p. 110090, mai 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110090.

[52] K. J. Heo, J. W. Noh, B. U. Lee, Y. Kim, et J. H. Jung, « Comparison of filtration performance of commercially available automotive cabin air filters against various airborne pollutants », *Build. Environ.*, vol. 161, p. 106272, août 2019, doi: 10.1016/j.buildenv.2019.106272.

[53] « Propriétés générales des zéolites », *Techniques de l'Ingénieur*. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-operations-unitaires-genie-de-la-reaction-chimique-tiajb/archive-1/zeolites-j6675/proprietes-generales-des-zeolites-j6675niv10001.html (consulté le 26 mars 2020).

[54] « Faujasite », *Chemical Structure*, 14 septembre 2015. https://chemicalstructure.wordpress.com/portfolio/faujasite/ (consulté le 11 mai 2022).

[55] S. Mintova, N. H. Olson, V. Valtchev, et T. Bein, « Mechanism of Zeolite A Nanocrystal Growth from Colloids at Room Temperature », *Science*, vol. 283, nº 5404, p. 958-960, févr. 1999, doi: 10.1126/science.283.5404.958.

[56] « Zéolithes », *Techniques de l'Ingénieur*. https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/42319210-fabrication-des-grands-produits-industriels-en-chimie-et-petrochimie/download/j6675/zeolithes.html (consulté le 8 septembre 2022).

[57] K. Tanabe, « Industrial application of solid acid–base catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 181, nº 2, p. 399-434, mai 1999, doi: 10.1016/S0926-860X(98)00397-4.

[58] A. J. Schwanke, R. Balzer, et S. Pergher, « Degradation of Volatile Organic Compounds with Catalysts-Containing Zeolite and Ordered Mesoporous Silica », in *Handbook of Ecomaterials*, L. M. T.

Martínez, O. V. Kharissova, et B. I. Kharisov, Éd. Cham: Springer International Publishing, 2017, p. 1-12. doi: 10.1007/978-3-319-48281-1_71-1.

[59] M. Guarracino et A. Gagliardini, « Absorbent products for feminine hygiene with zeolite and silica odor control system », DE69626498T2, 4 décembre 2003 Consulté le: 12 mai 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://patents.google.com/patent/DE69626498T2/en

[60] J. Pawlesa, A. Zukal, et J. Čejka, « Synthesis and adsorption investigations of zeolites MCM-22 and MCM-49 modified by alkali metal cations », *Adsorption*, vol. 13, nº 3-4, p. 257-265, nov. 2007, doi: 10.1007/s10450-007-9023-7.

[61] M. Kraus, U. Trommler, F. Holzer, F.-D. Kopinke, et U. Roland, « Competing adsorption of toluene and water on various zeolites », *Chem. Eng. J.*, vol. 351, p. 356-363, nov. 2018, doi: 10.1016/j.cej.2018.06.128.

[62] B. Yilmaz, N. Trukhan, et U. Müller, « Industrial Outlook on Zeolites and Metal Organic Frameworks », *Chin. J. Catal.*, vol. 33, nº 1, p. 3-10, janv. 2012, doi: 10.1016/S1872-2067(10)60302-6.

[63] M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimpoor, S. Jahani, A. Omidi, et M. Khatami, « A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 118, p. 401-425, sept. 2019, doi: 10.1016/j.trac.2019.06.007.

[64] A. J. Howarth *et al.*, « Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks », *Nat. Rev. Mater.*, vol. 1, nº 3, p. 15018, mars 2016, doi: 10.1038/natrevmats.2015.18.

[65] K. S. Park *et al.*, « Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 103, nº 27, p. 10186-10191, juill. 2006, doi: 10.1073/pnas.0602439103.

[66] S. S-Y. Chui *et al.*, « A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu3(TMA)2(H2O)3]n » *Science*, vol.283, n°5405, p. 1148-1150, Feb 1999, doi: 10.1126/science.283.5405.1148

[67] G. Férey *et al.*, « A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area », *Science*, sept. 2005, doi: 10.1126/science.1116275.

[68] J. H. Cavka *et al.*, « A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, nº 42, p. 13850-13851, oct. 2008, doi: 10.1021/ja8057953.

[69] A. Cadiau *et al.*, « Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation », *Adv. Mater.*, vol. 27, nº 32, p. 4775-4780, août 2015, doi: 10.1002/adma.201502418.

[70] D. Ongari, L. Talirz, et B. Smit, « Too Many Materials and Too Many Applications: An Experimental Problem Waiting for a Computational Solution », *ACS Cent. Sci.*, vol. 6, nº 11, p. 1890-1900, nov. 2020, doi: 10.1021/acscentsci.0c00988.

[71] K. M. Jablonka *et al.*, « Big-Data Science in Porous Materials: Materials Genomics and Machine Learning | Chemical Reviews », *Chem. Rev.*, vol.120, n°16, p. 8066-8129, june 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00004

[72] A. G. Marquez *et al.*, « Green scalable aerosol synthesis of porous metal–organic frameworks », *Chem. Commun.*, vol. 49, nº 37, p. 3848-3850, avr. 2013, doi: 10.1039/C3CC39191D.

[73] G. Maurin, C. Serre, A. Cooper, et G. Férey, « The new age of MOFs and of their porous-

related solids », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, n° 11, p. 3104-3107, 2017, doi: 10.1039/C7CS90049J.

[74] P. Horcajada *et al.*, « Metal–Organic Frameworks in Biomedicine », *Chem. Rev.*, vol. 112, n° 2, p. 1232-1268, févr. 2012, doi: 10.1021/cr200256v.

[75] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, et G. Férey, « Metal–Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 45, n° 36, p. 5974-5978, 2006, doi: 10.1002/anie.200601878.

[76] A. Dhakshinamoorthy, Z. Li, et H. Garcia, « Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, n° 22, p. 8134-8172, nov. 2018, doi: 10.1039/C8CS00256H.

[77] K. Schlichte, T. Kratzke, et S. Kaskel, « Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu3(BTC)2 », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 73, n° 1, p. 81-88, août 2004, doi: 10.1016/j.micromeso.2003.12.027.

[78] M. O'Keeffe et O. M. Yaghi, « Deconstructing the Crystal Structures of Metal–Organic Frameworks and Related Materials into Their Underlying Nets », *Chem. Rev.*, vol. 112, n° 2, p. 675-702, févr. 2012, doi: 10.1021/cr200205j.

[79] K. M. Thomas, « Adsorption and desorption of hydrogen on metal–organic framework materials for storage applications: comparison with other nanoporous materials », *Dalton Trans.*, n° 9, p. 1487, 2009, doi: 10.1039/b815583f.

[80] V. Guillerm *et al.*, « A Series of Isoreticular, Highly Stable, Porous Zirconium Oxide Based Metal-Organic Frameworks », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, n° 37, Art. n° 37, sept. 2012, doi: 10.1002/anie.201204806.

[81] X. Zou et G. Zhu, *Microporous Materials for Separation Membranes*. John Wiley & Sons, 2019.

[82] K. K. Gangu, S. Maddila, S. B. Mukkamala, et S. B. Jonnalagadda, « A review on contemporary Metal–Organic Framework materials », *Inorganica Chim. Acta*, vol. 446, p. 61-74, mai 2016, doi: 10.1016/j.ica.2016.02.062.

[83] C. Petit, « Present and future of MOF research in the field of adsorption and molecular separation », *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 20, p. 132-142, juin 2018, doi: 10.1016/j.coche.2018.04.004.

[84] H.-C. Zhou, J. R. Long, et O. M. Yaghi, « Introduction to Metal–Organic Frameworks », *Chem. Rev.*, vol. 112, n° 2, p. 673-674, févr. 2012, doi: 10.1021/cr300014x.

[85] J. S. Lee et S. H. Jhung, « Vapor-phase adsorption of alkylaromatics on aluminum-trimesate MIL-96: An unusual increase of adsorption capacity with temperature », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 129, n° 1, p. 274-277, avr. 2010, doi: 10.1016/j.micromeso.2009.09.021.

[86] J. L. C. Rowsell et O. M. Yaghi, « Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 44, n° 30, p. 4670-4679, 2005, doi: 10.1002/anie.200462786.

[87] M. Eddaoudi *et al.*, « Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage », *Science*, vol. 295, n° 5554, p. 469-472, janv. 2002, doi: 10.1126/science.1067208.

[88] A. H. Assen *et al.*, « Ultra-Tuning of the Rare-Earth fcu-MOF Aperture Size for Selective Molecular Exclusion of Branched Paraffins », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, n° 48, p. 14353-14358, 2015, doi: 10.1002/anie.201506345.

[89] A. M. Ebrahim, B. Levasseur, et T. J. Bandosz, « Interactions of NO_2 with Zr-Based MOF: Effects of the Size of Organic Linkers on NO_2 Adsorption at Ambient Conditions », *Langmuir*, vol. 29, n° 1, p. 168-174, janv. 2013, doi: 10.1021/la302869m.

[90] D.-X. Xue *et al.*, « Topology meets MOF chemistry for pore-aperture fine tuning: **ftw** -MOF platform for energy-efficient separations *via* adsorption kinetics or molecular sieving », *Chem. Commun.*, vol. 54, n° 49, p. 6404-6407, 2018, doi: 10.1039/C8CC03841D.

[91] P. Zhou, L. Yue, X. Wang, L. Fan, D.-L. Chen, et Y. He, « Improving Ethane/Ethylene Separation Performance of Isoreticular Metal–Organic Frameworks via Substituent Engineering », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, n° 45, p. 54059-54068, nov. 2021, doi: 10.1021/acsami.1c17818.

[92] J. Pang *et al.*, « Solvent-Assisted, Thermally Triggered Structural Transformation in Flexible Mesoporous Metal–Organic Frameworks » *Chemistry of Materials*, vol.31, n°21, p. 8787-8793, oct 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b02582.

[93] S. Krause *et al.*, « A Stimuli-Responsive Zirconium Metal–Organic Framework Based on Supermolecular Design », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 56, n° 36, p. 10676-10680, 2017, doi: 10.1002/anie.201702357.

[94] C. Serre *et al.*, « Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or CrIII(OH)·{O2C−C6H4−CO2}·{HO2C−C6H4−CO2H}x·H2Oy », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, n° 45, p. 13519-13526, nov. 2002, doi: 10.1021/ja0276974.

[95] S. Seth et S. Jhulki, « Porous flexible frameworks: origins of flexibility and applications », *Mater. Horiz.*, vol. 8, n° 3, p. 700-727, mars 2021, doi: 10.1039/D0MH01710H.

[96] A. Gonzalez-Nelson, F.-X. Coudert, et M. A. van der Veen, « Rotational Dynamics of Linkers in Metal–Organic Frameworks », *Nanomaterials*, vol. 9, n° 3, Art. n° 3, mars 2019, doi: 10.3390/nano9030330.

[97] S. Henke and R. A. Fisher, « Gated Channels in a Honeycomb-like Zinc−Dicarboxylate−Bipyridine Framework with Flexible Alkyl Ether Side Chains » *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, n°7, p.2064-2067, doi: 10.1021/ja109317e

[98] S. Yang *et al.*, « Irreversible Network Transformation in a Dynamic Porous Host Catalyzed by Sulfur Dioxide », *ACS Publications*, 25 mars 2013. https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja401061m (consulté le 21 avril 2022).

[99] C. Serre *et al.*, « An Explanation for the Very Large Breathing Effect of a Metal–Organic Framework during CO2 Adsorption », *Adv. Mater.*, vol. 19, n° 17, p. 2246-2251, sept. 2007, doi: 10.1002/adma.200602645.

[100] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk, et G. Férey, « Role of solvent-host interactions that lead to very large swelling of hybrid frameworks », *Science*, vol. 315, n° 5820, p. 1828-1831, mars 2007, doi: 10.1126/science.1137975.

[101] Ü. Kökçam-Demir *et al.*, « Coordinatively unsaturated metal sites (open metal sites) in metal–organic frameworks: design and applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, n° 9, p. 2751-2798, 2020, doi: 10.1039/C9CS00609E.

[102] P. M. Forster, J. Eckert, J.-S. Chang, S.-E. Park, G. Férey, et A. K. Cheetham, « Hydrogen Adsorption in Nanoporous Nickel(II) Phosphates », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, n° 5, p. 1309-1312, févr. 2003, doi: 10.1021/ja028341v.

[103] B. Chen, S. Xiang, et G. Qian, « Metal−Organic Frameworks with Functional Pores for Recognition of Small Molecules », *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, n° 8, p. 1115-1124, août 2010, doi:

10.1021/ar100023y.

[104] M. H. Weston *et al.*, « Phosphine Gas Adsorption in a Series of Metal–Organic Frameworks », *Inorg. Chem.*, vol. 54, nº 17, p. 8162-8164, sept. 2015, doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b01055.

[105] J. W. Yoon *et al.*, « Controlled Reducibility of a Metal–Organic Framework with Coordinatively Unsaturated Sites for Preferential Gas Sorption », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, nº 34, p. 5949-5952, 2010, doi: 10.1002/anie.201001230.

[106] J. F. Eubank *et al.*, « Porous, rigid metal(III)-carboxylate metal-organic frameworks for the delivery of nitric oxide », *APL Mater.*, vol. 2, nº 12, p. 124112, déc. 2014, doi: 10.1063/1.4904069.

[107] A. Kumar *et al.*, « Direct Air Capture of CO2 by Physisorbent Materials », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, nº 48, p. 14372-14377, nov. 2015, doi: 10.1002/anie.201506952.

[108] J. Jiang et O. M. Yaghi, « Brønsted Acidity in Metal–Organic Frameworks », *Chem. Rev.*, vol. 115, nº 14, p. 6966-6997, juill. 2015, doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00221.

[109] A. Vimont *et al.*, « Investigation of Acid Sites in a Zeotypic Giant Pores Chromium(III) Carboxylate», *J. Am. Chem. Soc*., vol. 128, n°10, p. 3218–3227, february 2006, doi: 10.1021/ja056906s

[110] T. M. McDonald *et al.*, « Cooperative insertion of CO2 in diamine-appended metal-organic frameworks », *Nature*, vol. 519, nº 7543, p. 303-308, mars 2015, doi: 10.1038/nature14327.

[111] N. Hiyoshi *et al.,* « Adsorption of Carbon Dioxide on Aminosilane-modified Mesoporous Silica », *Journal of The Japan Petroleum Institute - J JPN PET INST*, vol. 48, p29-36, march 2005, doi : 10.1627/jpi.48.29

[112] A. Houshmand, W. M. A. Wan Daud, et M. S. Shafeeyan, « Exploring Potential Methods for Anchoring Amine Groups on the Surface of Activated Carbon for CO2 Adsorption », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 46, nº 7, p. 1098-1112, avr. 2011, doi: 10.1080/01496395.2010.546383.

[113] S. Couck *et al.,* « An Amine-Functionalized MIL-53 Metal−Organic Framework with Large Separation Power for CO2 and CH4». *J. Am. Chem. Soc*. vol.131, n°18, p.6326–6327, doi: 10.1021/ja900555r

[114] L.-H. Xie, M.-M. Xu, X.-M. Liu, M.-J. Zhao, et J.-R. Li, « Hydrophobic Metal–Organic Frameworks: Assessment, Construction, and Diverse Applications », *Adv. Sci.*, vol. 7, nº 4, p. 1901758, 2020, doi: 10.1002/advs.201901758.

[115] N. Yuan, X.-R. Gong, et B.-H. Han, « Hydrophobic Fluorous Metal–Organic Framework Nanoadsorbent for Removal of Hazardous Wastes from Water », *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 4, nº 2, p. 1576-1585, févr. 2021, doi: 10.1021/acsanm.0c03050.

[116] K. Dedecker *et al.*, « Metal-Organic Frameworks for Cultural Heritage Preservation: The Case of Acetic Acid Removal », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, nº 16, p. 13886-13894, avr. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b02930.

[117] V. Chevalier, J. Martin, D. Peralta, A. Roussey, et F. Tardif, « Performance of HKUST-1 Metal-Organic Framework for a VOCs mixture adsorption at realistic concentrations ranging from 0.5 to 2.5 ppmv under different humidity conditions », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, nº 3, p. 103131, juin 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103131.

[118] K. Vellingiri *et al.*, « Metal organic frameworks as sorption media for volatile and semi-volatile organic compounds at ambient conditions », *Sci. Rep.*, vol. 6, nº 1, p. 1-11, juin 2016, doi: 10.1038/srep27813.

[119] K. Vikrant, K.-H. Kim, V. Kumar, D. A. Giannakoudakis, et D. W. Boukhvalov, « Adsorptive removal of an eight-component volatile organic compound mixture by Cu-, Co-, and Zr-metal-organic frameworks: Experimental and theoretical studies », *Chem. Eng. J.*, vol. 397, p. 125391, oct. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2020.125391.

[120] S. Jafari, F. Ghorbani-Shahna, A. Bahrami, et H. Kazemian, « Effects of Post-Synthesis Activation and Relative Humidity on Adsorption Performance of ZIF-8 for Capturing Toluene from a Gas Phase in a Continuous Mode », *Appl. Sci.*, vol. 8, n° 2, p. 310, févr. 2018, doi: 10.3390/app8020310.

[121] K. Yang, Q. Sun, F. Xue, et D. Lin, « Adsorption of volatile organic compounds by metal–organic frameworks MIL-101: Influence of molecular size and shape », *J. Hazard. Mater.*, vol. 195, p. 124-131, nov. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.020.

[122] L.-H. Xie, X.-M. Liu, T. He, et J.-R. Li, « Metal-Organic Frameworks for the Capture of Trace Aromatic Volatile Organic Compounds », *Chem*, vol. 4, n° 8, p. 1911-1927, août 2018, doi: 10.1016/j.chempr.2018.05.017.

[123] B. Kim, Y.-R. Lee, H.-Y. Kim, et W.-S. Ahn, « Adsorption of volatile organic compounds over MIL-125-NH2 », *Polyhedron*, vol. 154, p. 343-349, nov. 2018, doi: 10.1016/j.poly.2018.08.010.

[124] B. B. Saha, « Ethanol adsorption onto metal organic framework: Theory and experiments », p. 8, 2015.

[125] J. A. Gee, J. Chung, S. Nair, et D. S. Sholl, « Adsorption and Diffusion of Small Alcohols in Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIF-8 and ZIF-90 », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 6, p. 3169-3176, févr. 2013, doi: 10.1021/jp312489w.

[126] K. Zhang *et al.*, « Alcohol and water adsorption in zeolitic imidazolate frameworks », p. 3, 2013.

[127] X.-Y. Li, Y. Song, D. Xiang, et C. He, « Promoted H2O and alcohols adsorption performances by modifying the channel of MOF with uncoordinated N atom », *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 122, p. 108295, déc. 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.108295.

[128] M. F. de Lange *et al.*, « Metal–Organic Frameworks in Adsorption-Driven Heat Pumps: The Potential of Alcohols as Working Fluids », *Langmuir*, vol. 31, n° 46, p. 12783-12796, nov. 2015, doi: 10.1021/acs.langmuir.5b03272.

[129] Z. Wang, W. Wang, D. Jiang, L. Zhang, et Y. Zheng, « Diamine-appended metal–organic frameworks: enhanced formaldehyde-vapor adsorption capacity, superior recyclability and water resistibility », *Dalton Trans.*, vol. 45, n° 28, p. 11306-11311, juill. 2016, doi: 10.1039/C6DT01696K.

[130] T. Virdis, C. Walgraeve, A. Ioannidis, H. Van Langenhove, et J. F. M. Denayer, « Multi-component ppm level adsorption of VOCs on the ZIF-8 and UiO-66 MOFs: Breakthrough analysis with selected ion flow tube mass spectrometry », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, n° 6, p. 106568, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106568.

[131] P. Iacomi, U.-H. Lee, A. H. Valekar, J.-S. Chang, et P. L. Llewellyn, « Investigating the effect of alumina shaping on the sorption properties of promising metal–organic frameworks », *RSC Adv.*, vol. 9, n° 13, p. 7128-7135, 2019, doi: 10.1039/C9RA00534J.

[132] K. Yang, F. Xue, Q. Sun, R. Yue, et D. Lin, « Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MOF-177 », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 1, n° 4, p. 713-718, déc. 2013, doi: 10.1016/j.jece.2013.07.005.

[133] P. G. Boyd *et al.*, « Data-driven design of metal-organic frameworks for wet flue gas CO2 capture - PubMed ». *Nature*, vol 576, n°7786, p. 253-256, déc. 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1798-7

[134] K. Dedecker *et al.*, « Metal-Organic Frameworks for Cultural Heritage Preservation: The Case of Acetic Acid Removal», *ACS Applied Materials & Interfaces,* vol 10, n°16, p.13886-13894, doi: 10.1021/acsami.8b02930

[135] M. I. Severino *et al.*, « MOFs with Open Metal(III) Sites for the Environmental Capture of Polar Volatile Organic Compounds », *Angew. Chem.*, vol. n/a, nº n/a, doi: 10.1002/ange.202211583.

[136] R. D. Angel, G. Mouchaham, F. Nouar, A. Tissot, et C. Serre, « Robust and environmentally friendly MOFs », in *Metal-organic Frameworks in Biomedical and Environmental Engineering*, 2021.

[137] J. J. Low *et al.*, « Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration ». *Journal of the American Chemical Society,* vol. 131, n°43, p. 15834-15842, doi: 10.1021/ja9061344

[138] M. I. Severino Neves, « Towards MOFs integration for the Preservation of Cultural Heritage », 2022.

[139] S. Wang et C. Serre, « Toward Green Production of Water-Stable Metal–Organic Frameworks Based on High-Valence Metals with Low Toxicities », *ACS Sustain. Chem. Eng.*, p. acssuschemeng.9b01022, juin 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b01022.

[140] « Introduction a la chimie verte », *Parlons sciences*. https://parlonssciences.ca/ressources-pedagogiques/les-stim-en-contexte/introduction-a-la-chimie-verte (consulté le 9 mai 2022).

[141] H. Chevreau *et al.*, « Synthesis of the biocompatible and highly stable MIL-127(Fe): from large scale synthesis to particle size control », *CrystEngComm*, vol. 18, nº 22, p. 4094-4101, mai 2016, doi: 10.1039/C5CE01864A.

[142] M. Rubio-Martinez, C. Avci-Camur, A. W. Thornton, I. Imaz, D. Maspoch, et M. R. Hill, « New synthetic routes towards MOF production at scale », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, nº 11, p. 3453-3480, juin 2017, doi: 10.1039/C7CS00109F.

[143] M. PANCHAL *et al.*, « Low temperature process for the synthesis of mof carboxylate nanoparticles », US20210277042A1, 9 septembre 2021 Consulté le: 8 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://patents.google.com/patent/US20210277042A1/en

[144] S. Dai *et al.*, « Monodispersed MOF-808 Nanocrystals Synthesized via a Scalable Room-Temperature Approach for Efficient Heterogeneous Peptide Bond Hydrolysis », *Chem. Mater.*, vol. 33, nº 17, p. 7057-7066, sept. 2021, doi: 10.1021/acs.chemmater.1c02174.

[145] A. S. Munn, P. W. Dunne, S. V. Y. Tang, et E. H. Lester, « Large-scale continuous hydrothermal production and activation of ZIF-8 », *Chem. Commun.*, vol. 51, nº 64, p. 12811-12814, 2015, doi: 10.1039/C5CC04636J.

[146] A. Polyzoidis, T. Altenburg, M. Schwarzer, S. Loebbecke, et S. Kaskel, « Continuous microreactor synthesis of ZIF-8 with high space–time-yield and tunable particle size », *Chem. Eng. J.*, vol. 283, p. 971-977, janv. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.08.071.

[147] M. Taddei, D. A. Steitz, J. A. van Bokhoven, et M. Ranocchiari, « Continuous-Flow Microwave Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Highly Efficient Method for Large-Scale Production », *Chem. - Eur. J.*, vol. 22, nº 10, p. 3245-3249, mars 2016, doi: 10.1002/chem.201505139.

[148] M. Rubio-Martinez *et al.*, « Scalability of Continuous Flow Production of Metal-Organic Frameworks », *ChemSusChem*, vol. 9, nº 9, p. 938-941, mai 2016, doi: 10.1002/cssc.201501684.

[149] G. G. Stavropoulos et A. A. Zabaniotou, « Minimizing activated carbons production cost », *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, nº 7, p. 952-957, juill. 2009, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.04.002.

[150] M. I. Severino, E. Gkaniatsou, F. Nouar, M. L. Pinto, et C. Serre, « MOFs industrialization: a complete assessment of production costs », *Faraday Discuss.*, vol. 231, nº 0, p. 326-341, oct. 2021, doi: 10.1039/D1FD00018G.

[151] J.-B. Lin *et al.*, « A scalable metal-organic framework as a durable physisorbent for carbon dioxide capture », *Science*, vol. 374, nº 6574, p. 1464-1469, déc. 2021, doi: 10.1126/science.abi7281.

[152] J. Ren, X. Dyosiba, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mathe, et S. Liao, « Review on the current practices and efforts towards pilot-scale production of metal-organic frameworks (MOFs) », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 352, p. 187-219, déc. 2017, doi: 10.1016/j.ccr.2017.09.005.

[153] U. Ryu *et al.*, « Recent advances in process engineering and upcoming applications of metal–organic frameworks », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 426, p. 213544, janv. 2021, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213544.

[154] « SquairTech - Sorbents for air quality ». https://www.squair.tech/ (consulté le 9 mai 2022).

[155] A. Dhakshinamoorthy *et al.*, « Iron(III) metal–organic frameworks as solid Lewis acids for the isomerization of α-pinene oxide », *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, nº 2, p. 324-330, févr. 2012, doi: 10.1039/C2CY00376G.

[156] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, et U. Müller, « The progression of Al-based metal-organic frameworks – From academic research to industrial production and applications », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 157, p. 131-136, juill. 2012, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.08.016.

[157] F. Fathieh, M. J. Kalmutzki, E. A. Kapustin, P. J. Waller, J. Yang, et O. M. Yaghi, « Practical water production from desert air », *Sci. Adv.*, vol. 4, nº 6, p. eaat3198, juin 2018, doi: 10.1126/sciadv.aat3198.

[158] P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, et F. Kapteijn, « Synthesis and Characterization of an Amino Functionalized MIL-101(Al): Separation and Catalytic Properties », *Chem. Mater.*, vol. 23, nº 10, p. 2565-2572, mai 2011, doi: 10.1021/cm103644b.

[159] S. Wang *et al.*, « A phase transformable ultrastable titanium-carboxylate framework for photoconduction », *Nat. Commun.*, vol. 9, nº 1, p. 1660, déc. 2018, doi: 10.1038/s41467-018-04034-w.

[160] V. Guillerm *et al.*, « A Series of Isoreticular, Highly Stable, Porous Zirconium Oxide Based Metal–Organic Frameworks », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, nº 37, p. 9267-9271, 2012, doi: 10.1002/anie.201204806.

[161] C. Zlotea *et al.*, « Effect of NH2 and CF3 functionalization on the hydrogen sorption properties of MOFs », *Dalton Trans.*, vol. 40, nº 18, p. 4879-4881, avr. 2011, doi: 10.1039/C1DT10115C.

[162] H. Furukawa *et al.*, « Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, nº 11, p. 4369-4381, mars 2014, doi: 10.1021/ja500330a.

[163] S. Wang *et al.*, « A Mesoporous Zirconium-Isophthalate Multifunctional Platform », *SSRN Electron. J.*, 2020, doi: 10.2139/ssrn.3659552.

Chapitre 2

Tables des matières

Introduction *85*

1 Protocole expérimental *86*

1.1 La chambre environnementale **86**

1.2 Quantités étudiées **87**

1.3 L'adsorption **88**

1.3.1 Comparaison avec la littérature 88
1.3.2 Préparation de la chambre 92
1.3.3 Etude de l'eau 93
1.3.4 En corps pur 95
1.3.5 Paramètres clés 96

2 Résultats *99*

2.1 Choix des adsorbants **99**

2.2 Etude de l'acétaldéhyde **100**

2.2.1 Tests en chambre d'adsorption 100
2.2.2 Suivi de l'humidité relative 105

2.3 Etude du 1-butanol **107**

2.3.1 Tests en chambre d'adsorption 107
2.3.2 3.2.2. Suivi de l'humidité relative 110

2.4 Etude de l'éthylbenzène **111**

2.4.1 Tests en chambre d'adsorption 111
3.4.2. Suivi de l'humidité relative 114

Conclusion *116*

Références *118*

Introduction

En Europe, en conditions moyennes, l'habitacle est soumis à une humidité relative (HR) autour de 50%. Cette dernière ne pose pas de problème à proprement parler pour les passagers mais va impacter fortement l'efficacité des filtres habitacle. Elle rentre, en effet, directement en compétition avec les COVs et peut donc être adsorbée à leur place. Par exemple, la capacité d'adsorption de certains charbons actifs diminue significativement en présence d'humidité relative [1]. Au contraire il existe des cas, où il y a des synergies d'adsorption entre les COVs et l'eau [2]. L'adsorbant idéal est donc celui permettant d'adsorber les COVs sans être affecté par la présence d'eau soit parce qu'une synergie d'adsorption a lieu entre les COVs et l'eau soit parce que l'adsorbant est sélectif des COVs par rapport à l'eau.
Les travaux de thèse (Alvarez 2016) ont déjà porté sur l'étude de l'adsorption des COVs par les MOFs pour une application automobile [3]. Cependant, la compréhension de l'influence de l'eau sur les performances n'a pas été alors évaluée. Il y a donc un manque d'information à ce sujet pour cette application.

Le but envisagé de ce chapitre a été d'étudier l'effet des propriétés structurales et physico-chimiques des MOFs pré-identifiés dans le chapitre 1) sur la capture de certains COVs (aussi précisés dans le chapitre 1) en présence de 50% HR. Ainsi, sur les 16 MOFs proposés dans le chapitre 1, une liste restreinte de 10 MOFs, ainsi qu'un charbon actif par souci de comparaison, a été sélectionnée pour une étude expérimentale approfondie. A cette issue, des corrélations entre performances et propriétés physico-chimiques ont pu être établies. Les propriétés physico-chimiques étudiées ont été les suivantes :

- La géométrie et taille de pores,
- Caractère hydrophilie/hydrophobe,
- Sites d'adsorption caractéristiques (acidité, centres métalliques…)

Pour déterminer la compétition entre les molécules d'eau et les COVs, la méthode la plus courante est l'utilisation de courbes de percées : c'est-à-dire un flux composé de COVs chargé en humidité qui traverse un tube rempli du solide à analyser. Le flux effluent est ensuite analysé pour remonter à la quantité de chacune des molécules adsorbées par le solide. Ce sont cependant des analyses en conditions dynamiques (hors équilibre). Des analyses à l'équilibre, par exemple en mesurant des isothermes d'adsorption de vapeurs, après avoir pré-adsorbé de l'eau au préalable, peuvent également être réalisées pour fournir des informations complémentaires. Dans les deux cas, ces mesures nécessitent un équipement spécifique et/ou des temps de mesures importants ce qui n'est pas adapté à une étude de présélection. De plus, ces équipements n'étaient pas disponibles au laboratoire ni chez Stellantis. Finalement, ces techniques ne permettent pas de refléter complétement les variations de conditions d'exposition des filtres habitacles. Un des objectifs a donc été ici de sélectionner puis de mettre au point une autre technique d'analyse, plus simple et plus rapide.

Ainsi il est possible de suivre l'évolution de la concentration en COV en présence d'humidité dans une chambre hermétique, une technique qualitative utilisée précédemment pour étudier l'adsorption de traces d'acide acétique dans le cadre de la conservation du patrimoine. Cela avait permis d'identifier les MOFs les plus efficaces pour cette application [4], [5].

C'est ainsi qu'il a été décidé de mettre en place une chambre environnementale similaire pour l'étude de la compétition entre l'adsorption de COVs en présence d'eau. Sa mise en place ainsi que l'élaboration du protocole associé sont décrits dans ce chapitre.

Dans un second temps, les résultats obtenus pour chacun des COVs d'intérêt, l'acétaldéhyde, le 1-butanol et l'éthylbenzène, seront présentés. En complément, afin de mieux comprendre les résultats

expérimentaux, une étude de modélisation de l'adsorption des COVs a été réalisée en collaboration avec l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) avec des calculs réalisés par le Dr. Carla SOARES VIARES et le Prof. Guillaume MAURIN.

Enfin, les propriétés des MOFs d'intérêt pour l'adsorption de COVs en conditions humides seront décrites.

1 Protocole expérimental

1.1 La chambre environnementale

Le but de cette étude a été de suivre l'adsorption de COVs en présence d'eau. Pour ce faire, une chambre d'adsorption a été conçue à partir d'un modèle déjà mis au point par M. Pinto *et al*. [4]. Le principe est le suivant : une quantité connue de COV sous sa forme liquide (ou vapeur) est injectée dans un récipient clos et hermétique en présence ou non d'une quantité connue d'eau/humidité. Après évaporation, l'évolution de la concentration de la vapeur, en absence puis en présence de matériau adsorbant, est suivie à l'aide d'un détecteur de COVs à Photoionisation ou Photoionization Dector (PID), en anglais.

Le principe de la photoionisation est le suivant : des photons d'énergie de 10,6 eV sont émis par une lampe UV à base de Krypton. Ces derniers vont interagir avec les COVs présents dans l'environnement et les transformer en ions. A l'aide de deux électrodes, ils vont être déplacés et seront à l'origine d'un courant proportionnel à la concentration de COVs mesurée. Cette méthode est facile à mettre en place, mais présente certains désavantages. Elle permet en effet de déterminer une quantité de COV totale mais ne permet pas de distinguer les différentes vapeurs entre elles. De plus, tous les COVs n'étant pas ionisés de la même façon, un facteur de correction propre au COV étudié doit être appliqué afin d'obtenir la concentration réelle mesurée. Le détecteur utilisé lors de cette étude est installé sur une sonde DSII-5 de la marque GrayWolf. Il est équipé d'une lampe de 10,6 eV permettant de mesurer des concentrations comprises entre 0 et 20 ppm. Cet outil est également composé de deux autres détecteurs permettant de suivre la température et l'humidité relative. Comme indiqué précédemment, pour obtenir la concentration, il faut appliquer un facteur de correction spécifique à chacune des espèces étudiées. Ces facteurs pour les COVs retenus sont indiqués dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Facteurs de correction à appliquer pour les COVs d'intérêt[6]

COV	Facteur de correction
Acétaldéhyde (Ace)	4,9
1-butanol (But)	4
Ethylbenzène (EB)	0,5

Dans notre cas, la chambre hermétique choisie est un dessiccateur en verre de 21 L (Figure 44). Elle est surmontée d'un tricol. Les trois entrées permettent de contrôler à la fois l'injection du COV d'intérêt mais aussi les purges nécessaires au bon déroulement de la mesure. Elles seront explicitées à la section 1.3.2. Le détecteur est placé, en début de mesure, directement dans la chambre afin de réduire le plus possible la réexposition du matériau à l'air extérieur, une fois qu'il est placé dans la chambre. De plus, si le détecteur n'était plongé qu'à moitié dans la chambre cela conduirait à des risques de fuites liées à un manque d'étanchéité à l'interface entre le détecteur et la chambre.

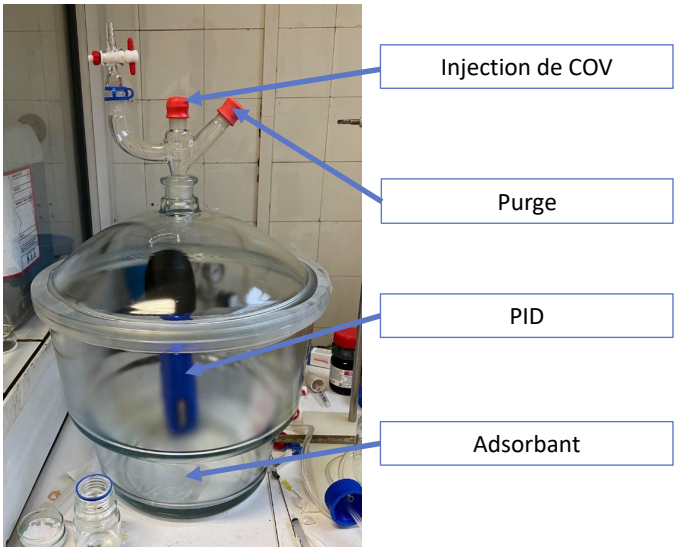


Figure 44 : Description de dispositif de la chambre d'adsorption

1.2 Quantités étudiées

Le volume moyen de l'habitacle d'un véhicule est de 3 m^3. Les filtres standards utilisent environ 140 g de charbon actif. Selon T. Yoshida *et al*. [7], la concentration totale en COV la plus élevée est mesurée dans les voitures en sortie d'usine. La concentration totale mesurée serait de 14 $mg.m^{-3}$ soit 14 $\mu g.dm^{-3}$. Cette concentration est obtenue en conditions statiques comme pour la chambre environnementale.

Le volume de notre chambre environnementale étant de 21 dm^{-3}, pour se placer dans des conditions où le ratio, volume étudié sur masse d'adsorbant utilisé, est équivalent à celui de l'habitacle, il faudrait utiliser environ 940 mg d'adsorbant par expérience. Cependant, dans le cadre de la capture de l'acide acétique en chambre environnementale[4], il a été montré que 50 g de MOFs étaient capables d'adsorber efficacement les traces d'acide acétique sans atteindre la saturation, après exposition à 350 $\mu g.dm^{-3}$ de COV pendant 1h. Dans l'optique de rationner la quantité de matériau par test, il a ainsi été choisi d'utiliser 350 mg de MOFs au lieu de 940 mg.

En ce qui concerne la quantité de COV, pour se placer dans des conditions de concentration similaires à celles mesurées par [7], pour une voiture en régime statique en sortie d'usine, à savoir 14 $\mu g/dm^3$, il faudrait injecter 0,5 µL d'acétaldéhyde ou, 0,4 µL d'éthylbenzène ou 0,4 µL de 1-butanol dans la chambre. Cela étant difficilement réalisable même avec les microseringues à disposition, il a été ainsi décidé de travailler avec des injections de volumes 10 fois plus élevées pour minimiser les erreurs liées à l'injection, soit 5 µL. L'injection d'une solution diluée, comme dans la thèse d'E. Alvarez, afin de réduire la concentration des COVs d'intérêt, n'est pas possible ici au vu du fonctionnement du PID. Il serait impossible de discriminer avec ce détecteur le COV d'intérêt du solvant de dilution. De plus, même si un solvant dit « transparent » au PID était utilisé (i.e. très peu détecté, ex : méthanol), il rentrerait en compétition d'adsorption dans les pores du MOF avec les COVs testés ici dans la chambre d'adsorption. Pour éviter cela on pourrait décider d'utiliser de l'eau, car la quantité injectée serait négligeable comparé à l'eau présente dans la chambre à 50% d'humidité relative mais cela n'est pas possible pour les COVs apolaires, peu miscibles dans l'eau, ici l'éthylbenzène.

1.3 L'adsorption

1.3.1 Comparaison avec la littérature

Comme évoqué précédemment, cette chambre est inspirée de celle utilisée par K. Dedecker *et al.* pour l'étude de la capture de l'acide acétique (AA) pour la conservation du patrimoine (Figure 45). Cette dernière possède un volume de 2,9 L.

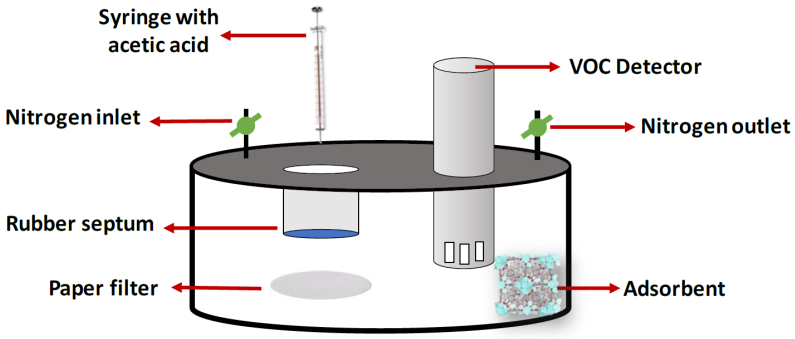


Figure 45 : Chambre d'adsorption utilisée par K. Dedecker et al.[4]

Dans cette étude, l'humidité relative choisie a été de 40% et a été obtenue par le biais d'une boîte de pétri contenant une solution saturée en carbonate de potassium. Ensuite, 1 µL d'acide acétique est injecté sur un papier filtre. Une concentration d'environ 200 µg.dm^{-3} est alors obtenue dans la chambre (Figure 46). A noter que théoriquement cette concentration devrait être égale à 360 µg.dm^{-3}. Cette concentration plus faible que celle prévue théoriquement est sans doute liée à l'utilisation du papier filtre. Cette hypothèse est discutée plus loin dans cette section.

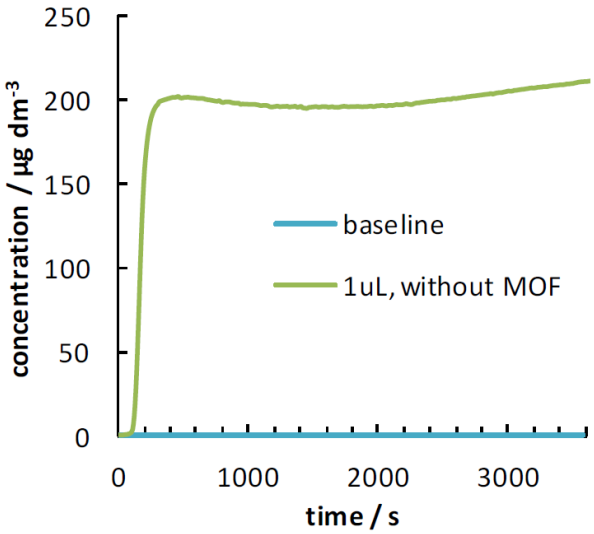


Figure 46 : Profil cinétique de la concentration de l'acide acétique obtenu dans la chambre utilisée par K. Dedecker et al pour une injection de 1µL d'acide acétique en absence de matériaux adsorbants

Dans l'optique de reproduire les résultats issus de la littérature, des tests d'injection ont été réalisés avec l'acide acétique (AA) dans la chambre de 21 L. Afin de respecter la concentration de l'étude de référence [4], 7 µL de ce COV ont été injectés dans la chambre de 21 L. Pour ces essais préliminaires, aucune préparation au préalable de la chambre n'a été réalisée. Les COVs déjà présents dans la chambre d'adsorption, issus de l'atmosphère de la pièce, ont juste été considérés comme une valeur

de base (blanc). De plus, la chambre était soumise à l'humidité relative ambiante. La courbe bleue présentée en Figure 47 retrace l'évolution, en fonction du temps, de la concentration de l'AA dans la chambre d'adsorption de 21 L. Son profil est différent par rapport à celui obtenu dans la chambre de 2,9 L. Il y a une décroissance dans la concentration de COVs au cours du temps non observée lors de l'étude de K. Dedecker *et al.* De plus, un autre test a été réalisé mais cette fois-ci en injectant l'AA dans la chambre de 21 L sans utiliser de papier filtre pour diffuser la goutte (courbe rose). La quantité maximale mesurée est différente entre ces deux tests. Lors du test avec papier filtre une concentration de 200 µg.dm^{-3} est obtenue, similaire à celle obtenue précédemment. Lors de celui sans papier filtre, elle est de l'ordre de 350 µg.dm^{-3} là aussi en accord avec la concentration théorique. L'utilisation de papier filtre n'a manifestement pas un effet positif sur la dispersion du COV, ne permettant pas une vaporisation complète de la quantité injectée de COV.

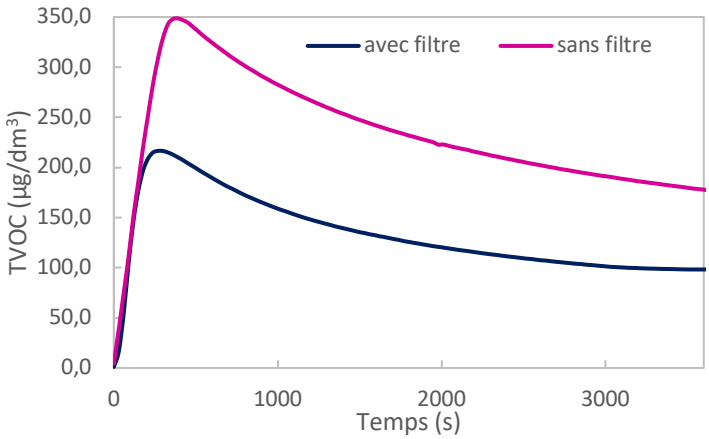


Figure 47 : Injection de 7µL d'acide acétique dans la chambre d'adsorption de 21L. En bleu le profil obtenu en injectant la goutte de COV sur un papier filtre, en rose celui obtenu sans utilisation de papier filtre

Cette décroissance des concentrations au cours du temps a posé la question de l'étanchéité de notre chambre d'adsorption. Pour comprendre si le problème venait ou non de la chambre ou du COV, il a été décidé d'étudier l'injection d'un second composé : le tétrahydrofurane (THF), plus volatil que l'AA. Son profil est décrit en Figure 48.

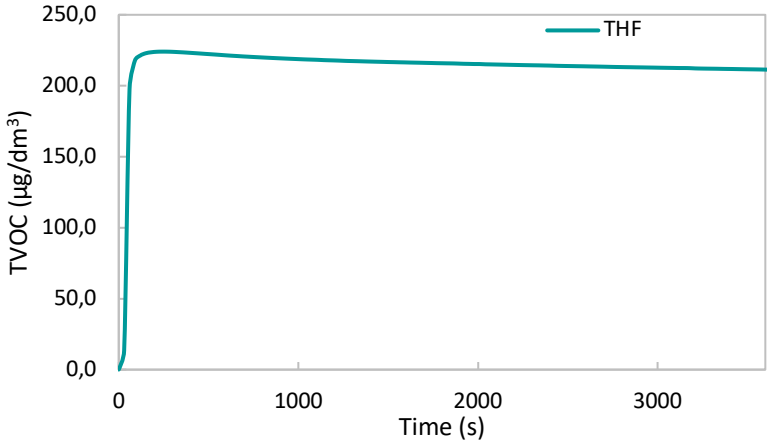


Figure 48 : Profil obtenu dans la chambre d'adsorption de 21L après injection de 7µL de THR sans utilisation de papier filtre

Le profil du THF ne montre ici pas de décroissance importante contrairement au profil de AA. Ce test avec le THF (P_{sat}= 19,3 KPa à 20°C et T_{eb}= 66°C), plus volatil que l'AA (P_{sat}= 1,5 KPa à 20°C et T_{eb}= 117,9°C), montre que la décroissance de l'AA n'est pas liée à un manque d'étanchéité de la chambre.

Il a été donc nécessaire de tester d'autres paramètres.

1.3.1.1 *Influence de la température*

Une première hypothèse pouvant expliquer cette différence est la condensation de l'acide acétique sur les parois en verre du dessiccateur. Afin de vérifier cela, le dessiccateur a été placé dans un bain d'eau chaude à 55 °C pour minimiser la différence de température entre l'intérieur de la chambre et les parois en verre. La comparaison des profils obtenus est décrite dans la Figure 49.

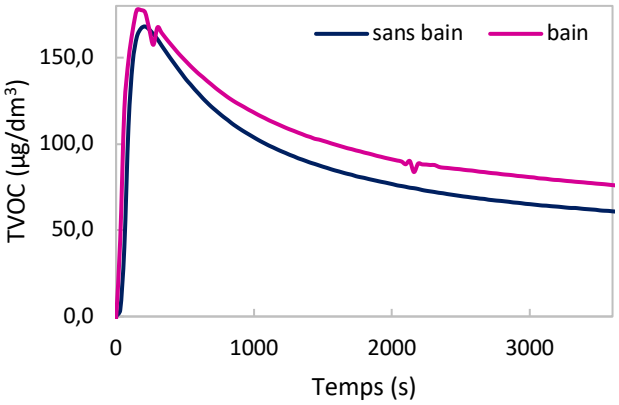


Figure 49 : Comparaison des profils cinétique de la concentration d'acide acétique obtenus en plongeant ou non la chambre d'adsorption dans un bain d'eau chaude, après injection de 7µL d'acide acétique avec utilisation d'un papier filtre. En bleu le profil obtenu sans bain et en rose avec un bain

Sur cette figure, fort est de constater que la température de la paroi n'a pas d'influence significative sur la décroissance de la concentration d'AA. La légère différence observée reste dans la marge d'erreur de la mesure et du test. L'hypothèse d'une condensation du COV à température ambiante n'est donc pas retenue.

1.3.1.2 *Influence du sens du détecteur dans la chambre*

L'une des différences majeures entre les deux chambres, est le sens du détecteur. En effet dans la chambre de 3L, le détecteur est positionné la tête en bas. Ainsi, la direction du capteur est au plus proche de la goutte qui se vaporise. Deux analyses ont donc été effectuées dans la chambre de 21 L : une avec la tête du détecteur en position haute i.e. l'analyseur au plus proche du tricol d'injection et l'autre avec la tête du détecteur en position « basse », i.e. au plus proche de la goutte qui se vaporise. Pour plus de simplicité, ces deux configurations seront notées respectivement « position haute » et « position basse ».

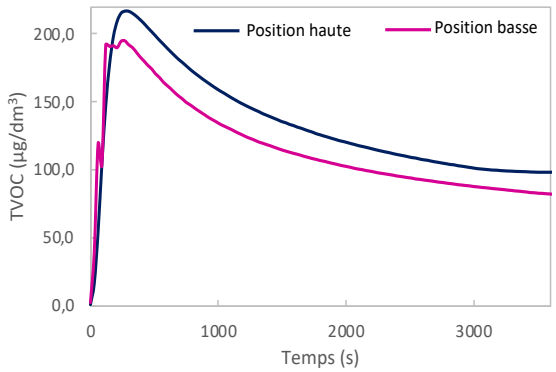


Figure 50 : Comparaison des profils cinétiques de la concentration d'acide acétique obtenus avec le détecteur à l'envers et à l'endroit dans la chambre. Ils ont été obtenus en injectant 7µL d'acide acétique avec utilisation d'un papier filtre. En bleu le profil obtenu en position haute et en rose en position basse

Ces résultats suggèrent que la position du détecteur n'est pas déterminante quant au profil cinétique de l'acide acétique.

1.3.1.3 Influence de la taille de la chambre

Une autre différence importante entre les deux chambres est leur volume. En effet, le dessiccateur est sept fois plus grand que la chambre utilisée précédemment par K. Dedecker *et al*.

Pour analyser ce paramètre, trois « chambres » ont été étudiées (Figure 51) : un réacteur de synthèse en verre de 5 L, le dessiccateur de 21L, et un autre réacteur en verre de 30 L. Puis 2 ; 7, et 12 µL d'acide acétique ont été respectivement injectés, en absence de papier filtre, afin d'avoir des concentrations similaires dans l'ensemble des chambres testées. Les profils cinétiques obtenus sont décrits à la Figure 52.

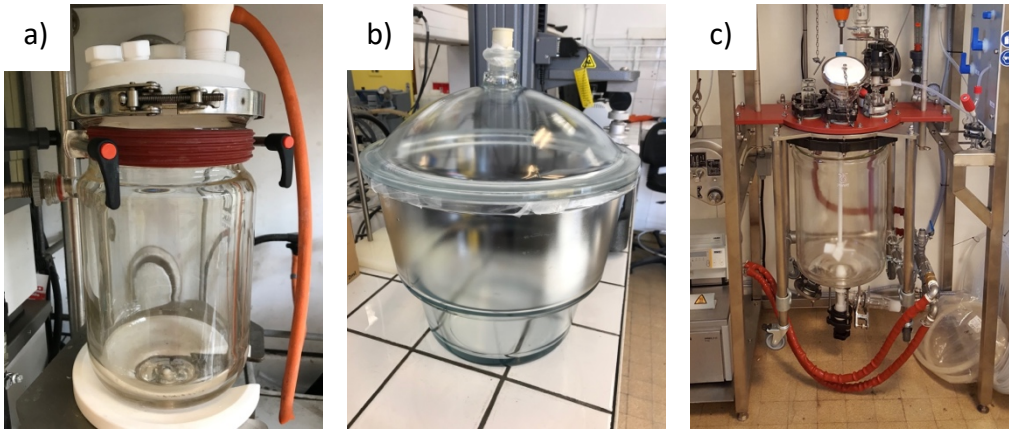


Figure 51 : Présentation des différentes chambres testées: a) réacteur de 5L b) dessiccateur en verre de 21L et c) réacteur de 30L

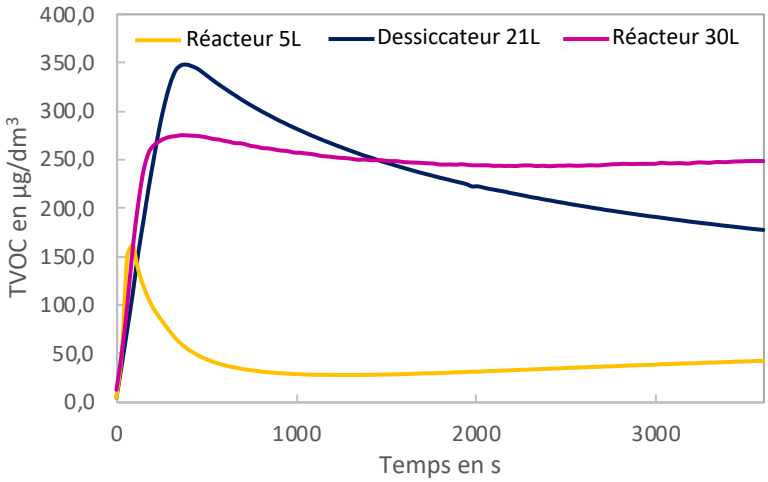


Figure 52 : Comparaison des profils cinétiques de la concentration d'acide acétique obtenus pour une injection sans filtre de respectivement 2 µL, 7 µL et 12 µL dans réacteur de 5 L (en jaune), dans un dessiccateur de 21 L (en bleu marine) et dans un réacteur de 30 L (en rose)

Visiblement la taille du réacteur a un effet non négligeable sur le profil de l'acide acétique. En effet, plus celle-ci augmente et moins la décroissance du COV est importante dans la chambre. Cela n'est pas intuitif par rapport à ce qui est observé dans la littérature [4]. En effet, la chambre de référence de Dedecker [4] est sept fois plus petite que le dessiccateur utilisé ici dans notre étude. Cependant, le profil le plus proche de ce celui obtenu par K. Dedecker *et al.* [4] est celui obtenu avec le plus grand réacteur. Cela va donc totalement à l'encontre de notre hypothèse.

Une nouvelle hypothèse a alors été proposée : la quantité en COV décroit au cours du temps car ce dernier s'adsorbe partiellement sur les parties plastiques du détecteur. Chez Dedecker *et al,* le détecteur n'est pas placé tout entier dans la chambre pendant la mesure, seule sa « tête » étant introduite. De plus, elle est constituée de métal et non pas de plastique comme dans notre cas. En outre, plus la chambre est petite et plus ratio surface en plastique et volume de la chambre est grand. L'adsorption par ces plastiques sera donc plus rapide et favorisée dans une petite chambre. Pour s'en assurer, le détecteur a été enveloppé par un ruban en Teflon afin de limiter tout contact possible entre les parties en plastique et l'AA (Figure 53a). Les profils cinétiques suivants ont été obtenus (Figure 53b)

a) b)

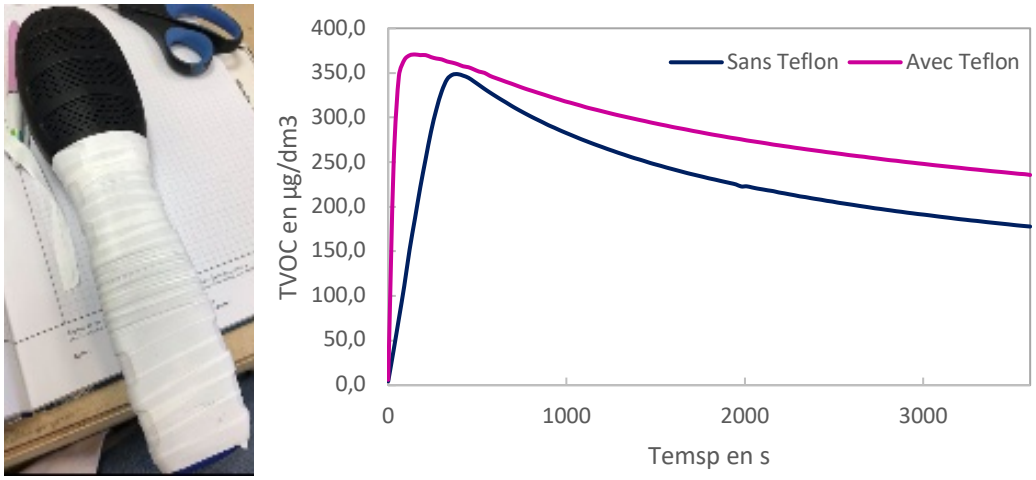


Figure 53 : a) Photographie du détecteur PID utilisé lorsqu'il est recouvert de Teflon, b) Profils cinétiques de la concentration d'acide acétique obtenus dans le dessiccateur après injection de 7 µL en présence du détecteur (en bleu) et en présence du détecteur enroulé de scotch Teflon (en rose)

La pente de décroissance est nettement moins prononcée après le recouvrement par du Teflon, ce qui confirme notre hypothèse.

Dans la suite de cette étude, ce COV ne sera plus utilisé car il ne fait pas partie des COVs choisis dans cette étude.

Ces différents tests auront au final permis d'ajuster le protocole :

- Aucun papier filtre ne sera utilisé car il empêche une partie du COV de se vaporiser
- Le détecteur peut être utilisé en position haute ou en position basse ; par souci pratique il sera donc utilisé à l'endroit
- Le PID n'a pas été recouvert de Teflon. Cependant, les profils d'adsorption de COV des solides poreux ont été systématiquement comparés au profil cinétique de concentration du COV injecté dans la chambre en l'absence d'adsorbant pour s'assurer qu'ils ne réagissent pas avec les plastiques du détecteur

1.3.2 Préparation de la chambre

Avant toute mesure, la chambre d'adsorption doit être préparée afin d'obtenir des résultats reproductibles. Les étapes de cette préparation sont décrites dans la Figure 54.

Comme vu précédemment le détecteur ne permet pas d'identifier les composés détectés. Le but a donc été ici d'étudier les COVs individuellement. Pour ce faire, il a fallu, dans un premier temps, éliminer tous les COVs présents dans la chambre, issus de la pièce dans laquelle se trouve la chambre.

Un flux d'azote est utilisé afin de réaliser une purge jusqu'à ce que le détecteur indique une concentration inférieure à 10 ppb. Lors de cette étape, l'humidité diminue elle aussi jusqu'à atteindre 1,5% HR. Le but de cette chambre étant d'étudier l'adsorption en présence de molécules d'eau, il a donc fallu rétablir une humidité relative au sein de la chambre. Ainsi, un flux de N_2 humide saturé en eau, obtenu par bullage dans de l'eau MilliQ, passe au travers de la chambre jusqu'à obtention des 50%HR requis pour les mesures (environ 5 minutes). Une fois cette étape de préparation terminée, il a été possible d'injecter le COV d'intérêt et de commencer les mesures.

Figure 54 : Schéma décrivant les étapes de préparation de la chambre d'adsorption avant chaque mesure

1.3.3 Etude de l'eau

Lors de la préparation de la chambre et plus particulièrement lors de l'utilisation d'un flux de N_2 humide, l'humidité relative augmente comme prévu mais c'est aussi le cas de la concentration totale en COVs (TVOC) (Figure 55).

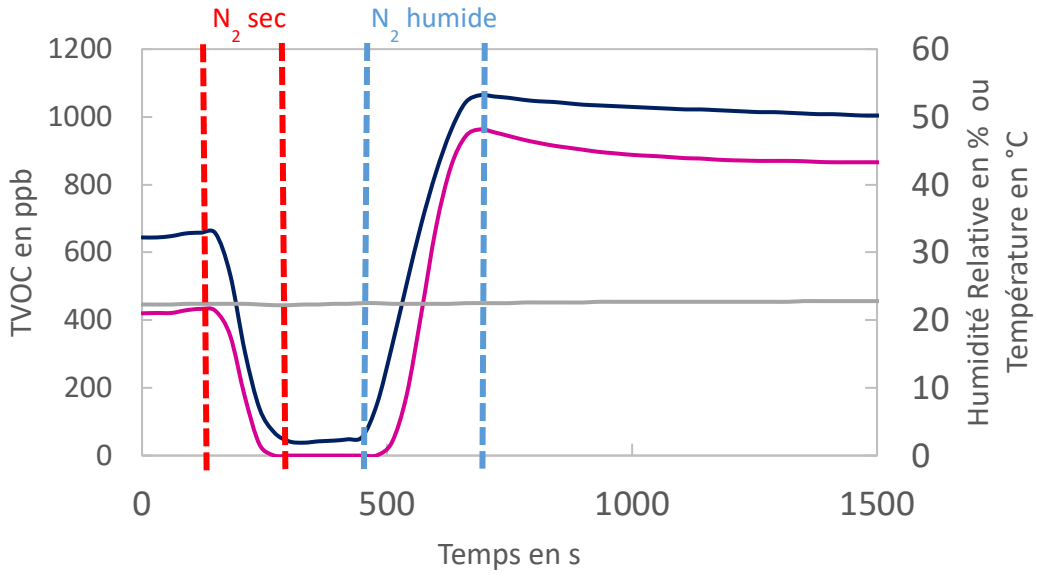


Figure 55 : Suivi de la concentration en COV (courbe bleue foncée), de l'humidité relative (courbe rose) et de la température (courbe grise) en fonction du temps pendant la préparation de la chambre d'adsorption

Cette concentration étant d'environ 1 ppm sans facteur de correction appliqué, il est préférable d'identifier les composants à l'origine de cette pollution, notamment afin de savoir si ces derniers sont en effet négligeables ou non dans la chambre.

Cette identification est réalisée via chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). Une injection en Solide Phase Micro Extraction (SPME) a été réalisée. Les paramètres de l'ISO Standard 17943 ont été utilisés [8]. Cette dernière préconise l'ajout de sel dans l'eau afin d'y diminuer la solubilité des COVs et donc de pousser l'équilibre vers un dégazement des COVs dissouts dans l'eau vers l'espace de tête du flacon. Le prélèvement SPME se fait ensuite dans cet espace. Afin de s'assurer de la provenance des COVs, trois tubes ont été analysés, un tube vide, un tube contenant le sel pour saturer l'eau et un tube contenant l'eau MilliQ saturé en sel. Ces trois échantillons permettent de déterminer quels sont les COVs issus de l'eau MilliQ. Les chromatogrammes suivants ont été obtenus (Figure 56) :

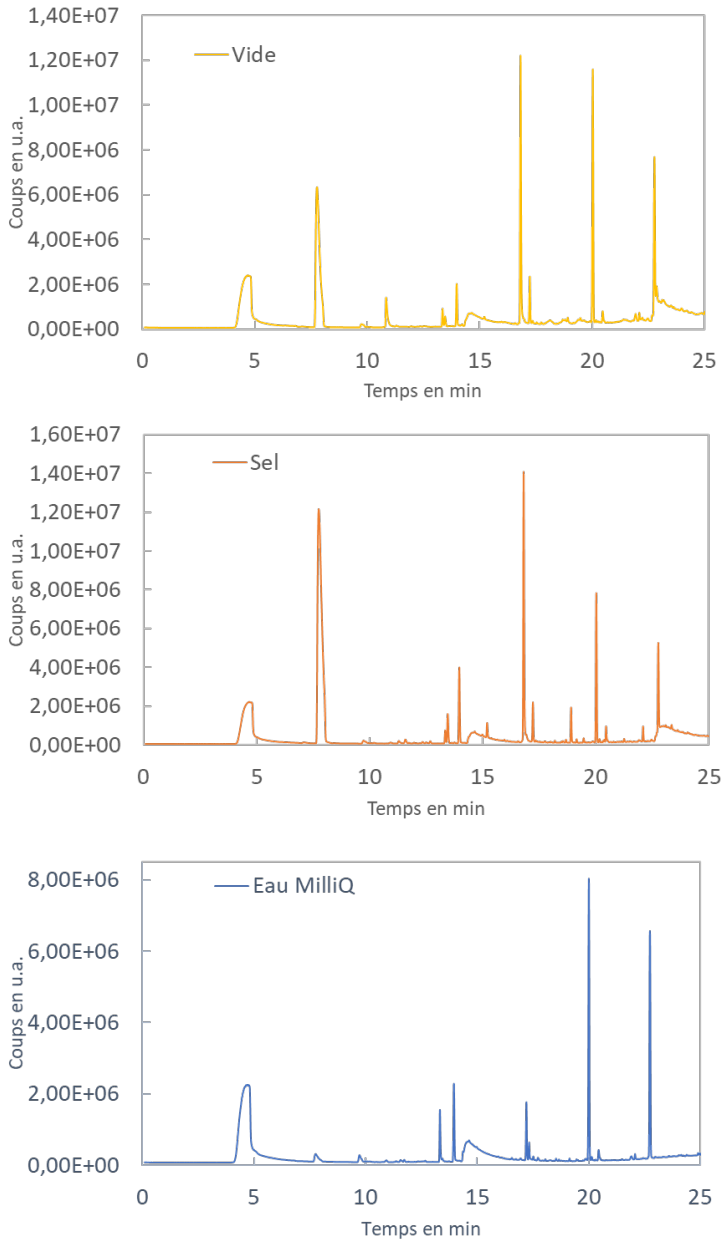


Figure 56 : Chromatogrammes obtenus après injection de l'espace de tête des tubes par SPME : Tube vide (jaune), Tube contenant du sel (orange), Tube contenant de l'eau MilliQ saturée en sel

Il s'avère qu'aucun COV ne semble provenir uniquement de l'eau. Ceux détectés proviennent plutôt de l'air « ambiant » car présents dans tous les tubes. Quant aux COV détectés lors de la préparation de la chambre, ils peuvent en revanche provenir d'un biais qui existe sur les PID utilisés en conditions humides. En effet, il est possible qu'une partie de l'eau se condense sur la lampe UV et provoque une fausse détection de COVs [9].

1.3.4 En corps pur

Pour chaque COV, il est dans un premier temps nécessaire d'obtenir leur profil dans la chambre environnementale en présence d'humidité et en absence d'adsorbant. Ces courbes de concentrations, une fois obtenues, seront comparées à celles obtenues en présence d'adsorbant, afin de déterminer les capacités d'adsorption des solides poreux pour chaque espèce.

Pour ce faire, la chambre a été préparée comme décrit précédemment. 5 µL de COV ont été ensuite injectés dans la chambre. Le profil de concentration du COV injecté ainsi que ceux en température et humidité sont suivis. Le choix de 5 µl a été fait pour obtenir une concentration réelle inférieure à 100 ppm (après facteur de correction) pour chacun des COVs tout en étant dans la fourchette de fiabilité du détecteur (0 à 20ppm avant facteur de correction). A noter que contrairement à l'acétaldéhyde et au 1-butanol où 5 µL sont injectés, la quantité d'éthylbenzène a dû être modifiée. En effet, ce dernier étant très bien détecté par le PID (i.e. facteur de correction < 1, cf Tableau 15), une injection de 5 µl entraîne une saturation. Il a donc été nécessaire de passer à une injection de 1 µL. Ainsi pour déterminer les erreurs d'injection combinées à celle de la mesure, l'injection d'un COV seul a été répétée 7 fois. La Figure 57 regroupe les profils de concentration obtenus pour des injections répétées.

Pour chacun de ces profils, une injection moyenne a été déterminée ainsi que leurs écart-types. Le Tableau 16 regroupe ces valeurs pour un temps de 1h dans la chambre correspondant à la durée de chacune des mesures.

Tableau 16: Concentration moyenne et écart-type obtenus après 1h de mesure pour chacun des COVs avec facteur correctif (7 injections par COV).

COV	Concentration Moyenne à 1h	Ecart-type Moyen à 1h	Coefficient de variation en %
Ace	77 536 ppb	4430 ppb	6%
But	48 639 ppb	1152 ppb	2%
EB	5 064 ppb	1572 ppb	31%

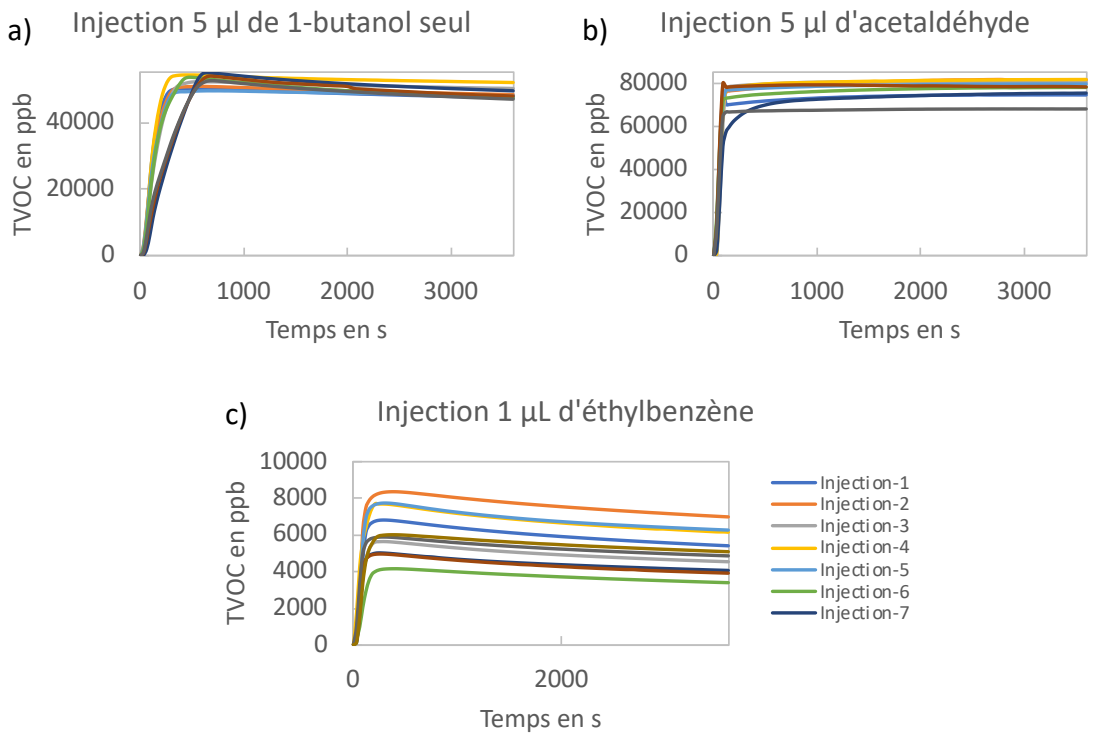


Figure 57 : Répétabilité d'injection des COVs après injection (avec facteur correctif) de a) 5 µL d'acétaldéhyde b) 5 µL de 1-butanol et c) 1 µL d'éthylbenzène

L'écart-type et donc l'erreur sur la répétabilité est plus grande pour l'acétaldéhyde. Cela s'explique par sa grande volatilité liée à température d'ébullition de 20,2°C. Pour pouvoir le prélever, il faut donc, en amont, refroidir la solution liquide d'acétaldéhyde ainsi que la seringue d'injection en les plongeant dans un bain de glace. Lors de l'injection et au contact avec les mains « chaudes » du manipulateur, une petite quantité de COV peut s'échapper de la seringue comparativement aux deux autres COVs.

Il faut également constater que le coefficient de variation pour l'éthylbenzène est nettement plus grand que pour les autres vapeurs, car la quantité injectée est plus faible. Cela augmente donc l'erreur relative sur la mesure.

1.3.5 Paramètres clés

Afin de comparer les différences de performance des adsorbants, un processus de traitement des données a été établi. Pour chaque couple COV / MOF, deux paramètres sont à prendre en considération (Figure 58) :

- La capacité d'adsorption après 1h : Elle correspond à la différence entre la valeur de concentration du profil COV seul et du profil en présence d'adsorbant à 3600 s soit 1h.
- Le taux d'adsorption entre 1200 s et 3600 s : Il correspond à la différence de pente du profil COV seul et de celui en présence d'adsorbant.

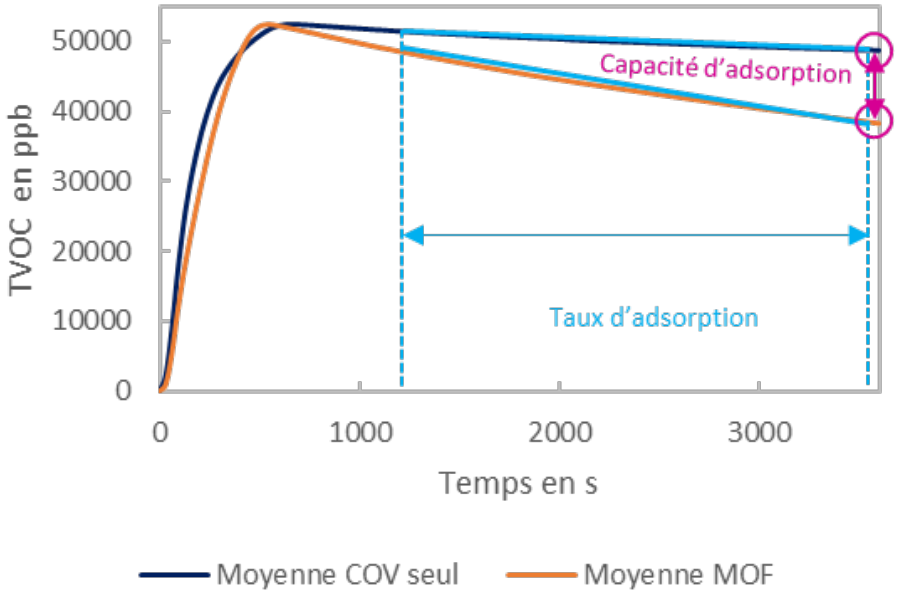


Figure 58 : Description des deux paramètres clés Capacité d'adsorption et Taux d'adsorption. Le courbe bleu marine représente le profil moyen d'un COV seul et en orange profil en présence d'un adsorbant

La mise en place des deux paramètres a permis de mettre en évidence deux types de profils d'adsorption (Figure 59). En effet, pour des capacités d'adsorption similaires, l'adsorbant peut capturer le COV de manière continue au cours du temps (Figure 59a) ou de manière « instantanée » (Figure 59b). Cette dernière appellation signifie que le solide va adsorber la majorité des polluants dès les premiers instants de la mesure puis va capturer plus lentement le COV lors de la suite de la mesure.

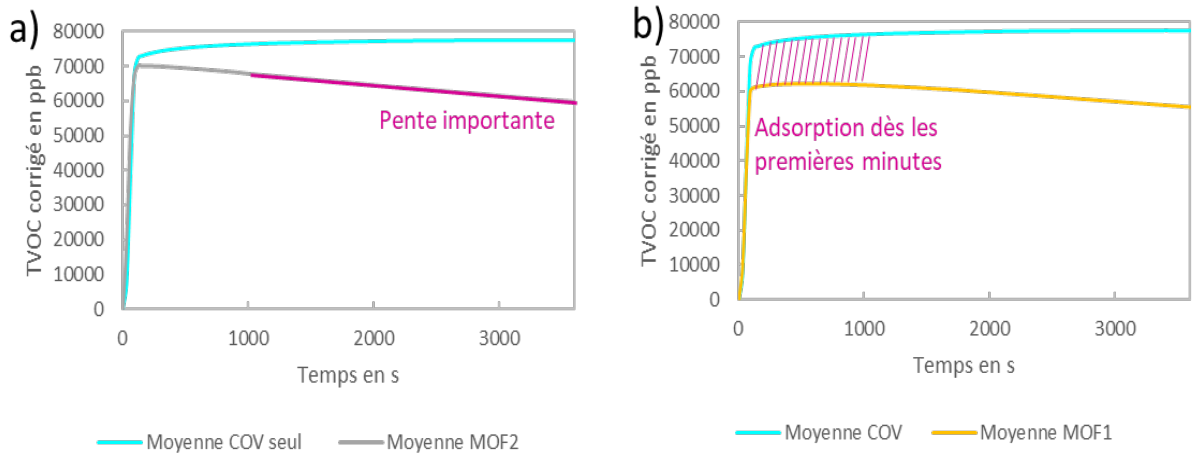


Figure 59 : Profils d'adsorption types dans la chambre a) Au cours du temps et b) Adsorption « instantanée ».

A partir de ces deux paramètres clés, une cartographie d'adsorption est élaborée. Chacun des adsorbants a été préalablement activé, par chauffage sous vide, afin de vider ses pores contenant éventuellement d'autres COVs ainsi que de l'eau. Le protocole d'activation est décrit à la section 2.1. Chaque solide a ensuite été testé trois fois pour étudier la reproductibilité de la performance et l'écart-type de la mesure. Puis, la moyenne de ces trois mesures a été déterminée. L'erreur pour chaque adsorbant est illustrée par une ellipse englobant les trois mesures et la moyenne.

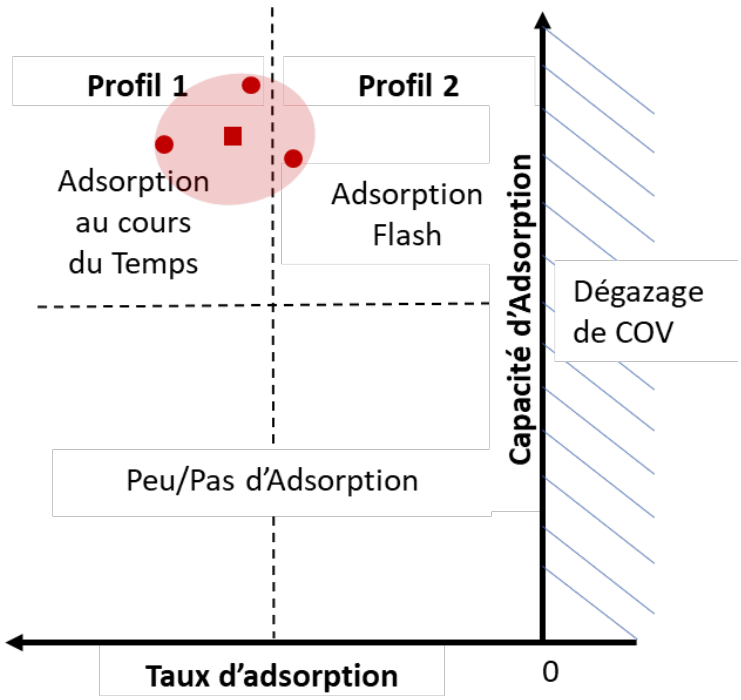


Figure 60 : Construction de la capacité d'adsorption. Les ronds rouges illustrent chaque mesure obtenue pour un mesure, le carré rouge le moyenne des trois mesures et l'ellipse rouge la dispersion des mesures

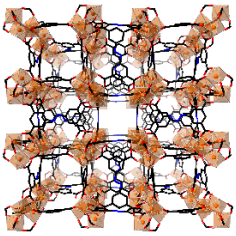
Cette cartographie permet une comparaison rapide de l'efficacité d'adsorption des MOFs pour chaque COV. Il est possible à la fois d'évaluer la cinétique d'adsorption sur un temps court (1 h) ainsi que la capacité d'adsorption en présence d'eau.

2 Résultats

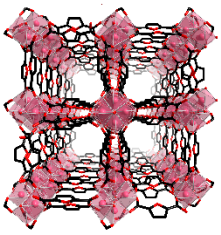
2.1 Choix des adsorbants

L'études des 16 MOFs, sélectionnés dans le Chapitre 1, en chambre d'adsorption n'a pas été possible par manque de temps. En effet, suite à une panne du détecteur PID survenue après l'étude réalisée sur l'acide acétique, cette série de tests n'a pas pu être initiée pendant 6 mois. Le nombre de MOFs étudiés dans la chambre d'adsorption a donc été réduit à 10 MOFs, les plus représentatifs possibles en termes de diversité structurale et chimique.

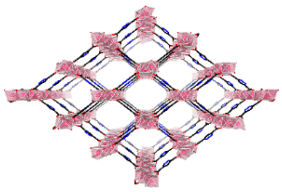
Tableau 17 : Rappel des propriétés des MOFs retenus pour l'étude de l'adsorption des COVS



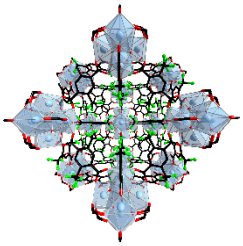
MIL-127
Microporosité
Amphiphile
OMS
Acide Bröndsted (faible)



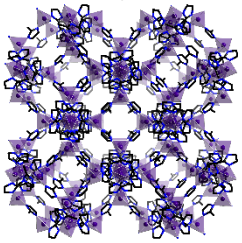
MIL-160
Microporosité
Hydrophile
Acide Bröndsted (faible)



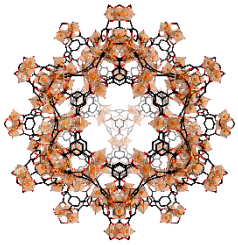
Al-PDA
Microporosité
Hydrophile
Acide Bröndsted (faible)
Basicité Brönsted (faible)



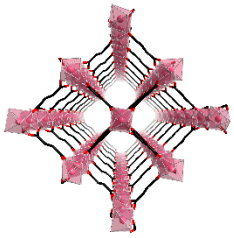
UiO-66-$(CF_3)_2$
Microporosité
Amphiphile
Acide Bröndsted (faible)
Fonction $-(CF_3)_2$



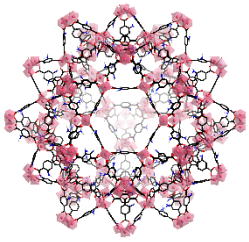
ZIF-8
(Basolite Z1200)
Microporosité
Hydrophobe



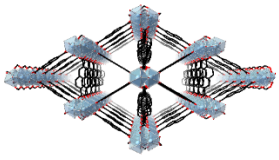
MIL-100
Mésoporosité
Amphiphile
OMS
Acide Bröndsted (faible)



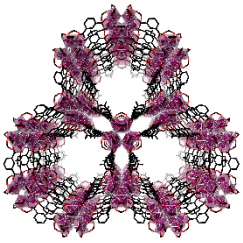
MIL-53-FA
(Basolite A520)
Microporosité
Hydrophile
Acide Bröndsted (faible)



MIL-101-NH_2
(Basolite A120)
Mésoporosité
Hydrophile
OMS
Acide Bröndsted (faible)
Basicité Brönsted (faible)



MIL-140-B
Microporosité
Hydrophobe



MIL-177-LT
Microporosité
Amphiphile
OMS
Acide Bröndsted (faible)

Les MIL-100 et le MIL-127 sont des carboxylates de fer constitués de trimères d'octaèdres et sont considérés comme des MOFs « amphiphiles ». Le MIL-127 est un solide microporeux alors que le MIL-100 contient des cages mésoporeuses. Ainsi, comparer les résultats entre le MIL-127 et le MIL-100 permet d'étudier l'impact du confinement avec des MOFs ayant la même brique inorganique.
L'Al-PDA (ou MOF-303), le MIL-160 et la Basolite A520 possèdent des structures assez similaires. Ces solides sont construits à partir d'une chaîne 1D d'aluminium, même si cette dernière est différente d'un solide à l'autre avec une configuration cis/trans, cis, trans, respectivement. Ce sont tous des solides microporeux et hydrophiles. Leur principale différence provient de la nature de leur espaceur organique, soit aromatique : fonctions pyrazole ou furane soit aliphatique (fumarique). Leurs pores sont des tunnels avec une taille de pores assez proche (5-7 Å). Ces solides permettront de tester donc principalement l'effet de la nature de l'espaceur organique.
La comparaison du groupement précédent avec le MIL-177-LT, un MOF lui aussi avec une porosité 1D mais constitué à partir à base d'oxoclusters de titane et non de chaînes métalliques, est d'intérêt pour voir l'effet de la nature des hydroxyles provenant soit du cluster (MOF Ti) ou de chaînes (MOFs Al) sur l'adsorption des COVs.
Les solides MIL-101-NH_2(Al) (Basolite A120) et MIL-100(Fe) ont eux aussi des structures similaires, avec des trimères métalliques et des cages mésoporeuses, même si les fenêtres d'accès aux cages du MIL-100 sont plus petites que celles du MIL-101. Leur comparaison va permettre de comprendre l'effet de l'ajout d'une fonction basique -NH_2 sur l'adsorption des COVs.
Les ZIF-8 et MIL-140B, tous deux solides microporeux et hydrophobes, mais de structures bien différenciées (3D versus tunnels triangulaires) va permettre d'analyser, entre autres, l'effet de la géométrie des pores et de l'hydrophobicité sur la capture des COVs.
L'UiO-66-$(CF_3)_2$ a également été retenu pour son adsorption efficace de l'acide acétique et l'acétaldéhyde et afin d'avoir un MOF de référence [4].
Avant d'être testés en chambre, les MOFs ont été d'abord chauffés pendant une 1h sous vide à 100°C puis 1h à 150°C et enfin 15h à 200°C. Ils ont ensuite été stockés dans un dessiccateur sous vide.

2.2 Etude de l'acétaldéhyde

2.2.1 Tests en chambre d'adsorption

Les MOFs retenus ainsi qu'un charbon actif fourni par un sous-traitant de Stellantis ont été étudiés en chambre environnementale, 1 à 1, en présence de 5 µl d'acétaldéhyde et 50% HR. Cela correspond à environ 80 ppm de COV. Pour chaque cartographie, il est possible de tracer soit la capacité d'adsorption en µmol/g soit en cm^3/cm^3. Pour passer de l'une à l'autre, la densité des MOFs doit être connue. Les densités cristallographiques ont été utilisées et sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau 18 : densité cristallographie des MOFs en $g.cm^{-3}$

MOF	Densité
MIL-100	0,758 $g.cm^{-3}$
MIL-101-NH_2	0,442 $g.cm^{-3}$
MIL-127	1,002 $g.cm^{-3}$
MIL-160	1,113 $g.cm^{-3}$
MIL-53-FA	1,088 $g.cm^{-3}$
Al-PDA	0,997 $g.cm^{-3}$
UiO-66-$(CF_3)_2$	1,823 $g.cm^{-3}$
MIL-140B	1,430 $g.cm^{-3}$
ZIF-8	0,894 $g.cm^{-3}$
MIL-177-LT	1,287 $g.cm^{-3}$

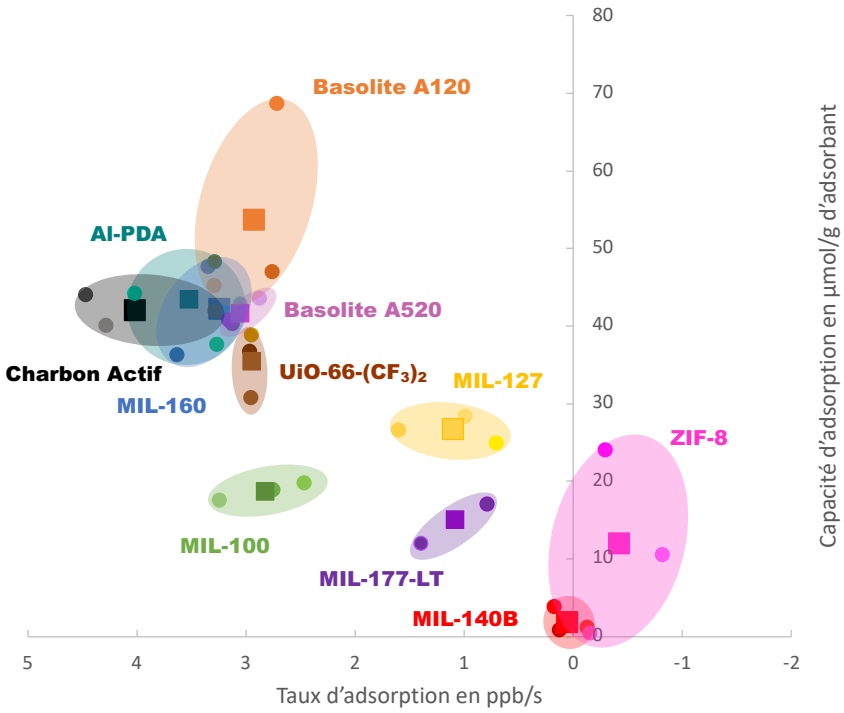
Dans cette étude, les expériences ont été effectuées à masse constante d'adsorbant avec 350 mg d'adsorbant par mesure placés dans la chambre. Il faut noter que les filtres habitacles utilisés actuellement, sont vendus à une masse fixe d'adsorbant. Ainsi, plus un adsorbant aura une capacité d'adsorption gravimétrique (µmol/g) élevée et moins il sera nécessaire d'en mettre dans le filtre ce qui sera économiquement favorable d'autant que dans un contexte industriel, les matières premières sont généralement achetées en unité de poids.

En ce qui concerne la capacité d'adsorption volumétrique exprimée en $cm^3.cm^{-3}$, elle peut être intéressante lorsque le volume occupé par l'adsorbant est limité. Par exemple, dans le cadre d'un processus « Vacuum Swing Adsorption » (VSA), il est nécessaire de remplir une colonne de volume fixe. Ainsi, pour une même quantité de gaz adsorbée, plus le solide poreux aura une capacité d'adsorption volumétrique (cm^3/cm^3) élevée, plus la colonne à utiliser sera petite, ce qui sera très avantageux étant donné que l'espace disponible dans un procédé industriel est souvent limité.

Pour cette étude, la représentation gravimétrique semble donc être la plus adaptée et sera retenue pour la majorité des comparaisons. Cependant, les deux cartographies, gravimétrique et volumétrique, seront discutées.

La Figure 61 représente les cartographies gravimétrique (a) et volumétrique (b) obtenues pour l'acétaldéhyde.

a)



b)

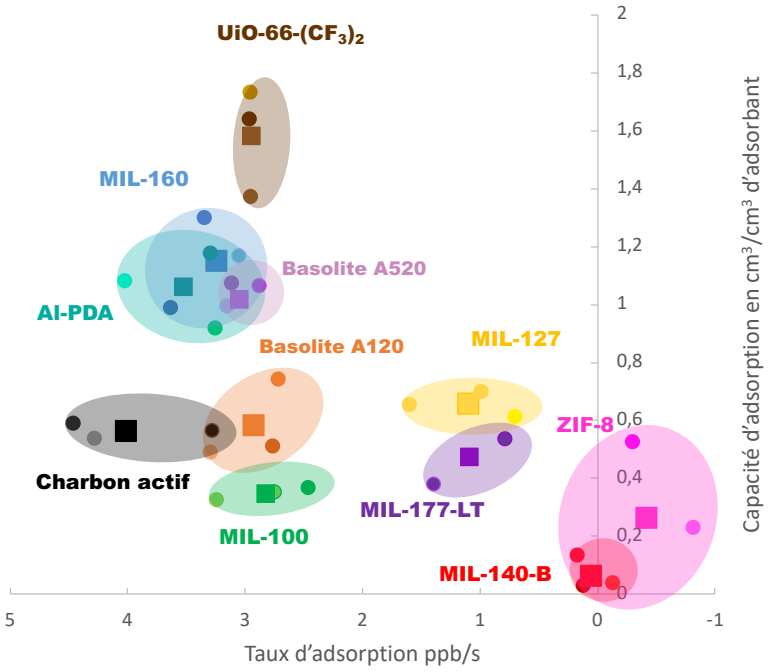


Figure 61 : Cartographie d'adsorption obtenue avec 50% HR et 5 µL d'acétaldéhyde a) gravimétrique et b) volumétrique. UiO-66-$(CF_3)_2$ (marron), MIL-160 (bleu), Al-PDA (turquoise), Basolite A520 (mauve), charbon actif (noir), Basolite A120 (orange), MIL-100 (Fe) (vert), MIL-127 (Fe) (jaune), MIL-177-LT (violet), MIL-140B (rouge) et ZIF-8 (rose).

A première vue, à partir de ces cartographies il est possible d'identifier deux groupes d'adsorbants distincts. En mode gravimétrique, les meilleurs adsorbants sont ceux dont la capacité d'adsorption est supérieure à 30 µmol/g. En volumétrique, ce sont ceux dont la capacité est supérieure à 1 cm^3/cm^{-3}.

Dans un premier temps la cartographie gravimétrique est analysée (Figure 61a).

Le bas de la cartographie (capacité inférieure à 30 µmol/g) correspond, selon la Figure 60, aux adsorbants avec les moins bonnes performances, ici les ZIF-8 et MIL-140B, tous deux MOFs microporeux hydrophobes ne possédant pas de groupements polaires pour interagir avec l'acétaldéhyde ou l'eau. Ces deux MOFs n'avaient pas non plus précédemment montré de bonnes capacités d'adsorption du formaldéhyde en présence d'eau[10].

Les MIL-100 (Fe) et la Basolite A120 (MIL-101-NH_2) sont plus efficaces, cette dernière ayant une capacité d'adsorption un peu supérieure à celle du MIL-100(Fe). Cela peut s'expliquer par la présence de fonctions -NH_2 au sein de sa structure. En effet on a vu dans le chapitre 1 (section 4.2.2.1.) que ces groupements basiques favorisent l'adsorption des aldéhydes, même si ici la basicité d'une fonction -NH2 aromatique est bien moindre que celle d'une amine aliphatique.

La Basolite A520, le MIL-100(Fe) et le MIL-127(Fe) avaient également été étudiés pour l'adsorption de l'acétaldéhyde dans le cadre de la thèse d'E. Alvarez[3]. Il avait été observé que le MIL-100 était le matériau le plus performant pour ce COV. A cause notamment de la présence de sites acide de Lewis (OMS) dans sa structure. Cependant les tests n'avaient pas été réalisés en atmosphère humide. Cela pourrait expliquer les différences de résultats entre ces deux études. En effet en présence d'humidité, les OMS sont occupés par des molécules d'eau et l'acidité de Lewis est ainsi transformée en acidité de Brønsted au travers des protons de l'eau de coordination. Et ces derniers sont moins efficaces pour interagir avec des COVs polaires. Il existe cependant des cas de figure où un COV peut venir remplacer

directement l'eau sur l'OMS. Cela a été décrit très récemment pour l'acide acétique avec des MOFs possédant des trimères métalliques de fer ou d'aluminium[11][5]. Dans cette même étude une classification de la compétition d'adsorption entre l'eau et les COVs polaires a été proposée avec l'ordre suivant : acide carboxylique > alcool > cétone > aldéhyde ~H_2O. Au vu de cette étude les aldéhydes semblent les moins favorisés et cela est cohérent avec notre cartographie. En effet, l'interaction avec les MOFs résulte vraisemblablement d'une simple physisorption de l'acétaldéhyde alors en forte compétition avec l'eau libre de l'eau, ce qui explique l'efficacité de capture limitée.

Lors de sa thèse, N. Sadovnik a également étudié le MIL-100(Fe) et le MIL-127(Fe) pour l'adsorption de ce COV, en conditions humides ou non, et les a comparés à l'Al-PDA[10]. Il a démontré que les trois MOFs étaient très affectés par la présence d'humidité ce qui conduit à une diminution conséquente de l'adsorption de l'acétaldéhyde. Cependant le MOF le moins affecté, et qui ne présentait notamment pas d'effet chromatographique ou « roll up effect », était le MIL-100(Fe). Cet effet se produit lorsque l'acétaldéhyde adsorbé dans les pores est chassé et remplacé par l'eau. Il correspond à une augmentation de la concentration de l'acétaldéhyde pouvant alors dépasser la concentration initiale en COV.

Les résultats obtenus ici ne sont cependant pas en accord avec cette étude. Dans un premier temps il n'y a pas de remplacement de l'acétaldéhyde par l'eau au cours du temps pendant la mesure. En effet, si c'était le cas, on observerait sur chacune des courbes (Figure 62) un changement de pente avec au cours du temps, une pente devenant positive. Ce qui n'est pas le cas ici.

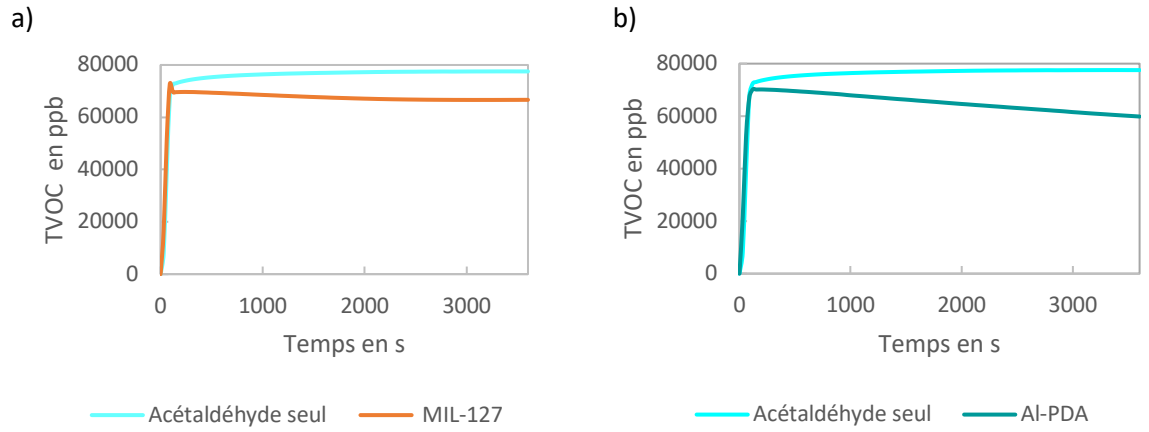


Figure 62 : Profil d'adsorption pour l'adsorption de 5 µl d'acétaldéhyde et 50%HR a) par le MIL-127 (courbe orange) et b) Al-PDA (courbe vert d'eau) et le profil d'acétaldéhyde seul (courbe turquoise)

Ces différences entre les études peuvent s'expliquer par la différence de concentration en COV. Dans les deux thèses précédentes, les concentrations étaient beaucoup plus élevées que dans notre cas (presque 10 fois plus élevées). De plus, la chambre environnementale de notre étude est en mode statique, c'est-à-dire en l'absence de flux au sein de la chambre, contrairement aux deux précédentes études réalisées avec un flux traversant les adsorbants.

Le MIL-160, Al-PDA et la Basolite A520 conduisent à des propriétés d'adsorption similaires, en témoigne leur regroupement sur la cartographie. Cela est cohérent avec leurs structures et de propriétés physico-chimiques très proches. La fonction pyrazole de l'Al-PDA n'a pas l'air de jouer un rôle déterminant pour l'adsorption de l'acétaldéhyde dans ces conditions. Cela est en accord avec les résultats de N. Sadovnik *et al,* [10] qui avait montré que si cette fonction permet une chimisorption du formaldéhyde, elle est beaucoup moins efficace pour l'acétaldéhyde notamment lorsque de l'eau est présente dans le flux. La combinaison de micropores 1D, de chaînes avec des ponts hydroxyles

faiblement acides est cependant globalement favorable à l'adsorption de l'acétaldéhyde. L'acétaldéhyde interagirait ici avec la charpente via des liaisons hydrogènes avec les ponts hydroxo. Ce type d'interactions a déjà été mis en évidence pour l'adsorption de l'acétaldéhyde dans le chapitre 1, section 4.2.2.1. De plus, ces solides étant hydrophiles, la présence de molécules d'eau libres ne perturbe pas significativement l'adsorption de l'acétaldéhyde. Cela confirme la présence d'interactions supplémentaires intermoléculaires entre l'acétaldéhyde et l'eau.

Quant à l'UiO-66-$(CF_3)_2$ il est également performant pour capturer ce COV. Cela peut s'expliquer par son caractère microporeux et la présence de groupements hydroxyles décorant les pores, un peu comme les MOFs précédents. La présence de groupements $–(CF_3)_2$, qui décorent les cages octaédriques du MOF, conduit probablement les molécules d'eau à se confiner dans les cages tétraédriques hydrophiles. Cette fonctionnalisation peut également être à l'origine d'interactions pour les molécules d'acétaldéhyde comme démontré pour l'adsorption de l'acide acétique, avec la fonction polaire interagissant avec les groupements Zr-OH et la chaîne alkyle avec les fonctions perfluorées [4].

Le MIL-140B avait été étudié en chambre environnementale par K. Dedecker *et al.* avec une performance assez proche de celle de l'UiO-66-$(CF_3)_2$ [4]. Les profils obtenus ici, pour ces deux MOFs montrent une tendance similaire (Figure 63). Dans les deux cas, le MIL-140B est certes un peu moins performant que l'UiO-66-$(CF_3)_2$.

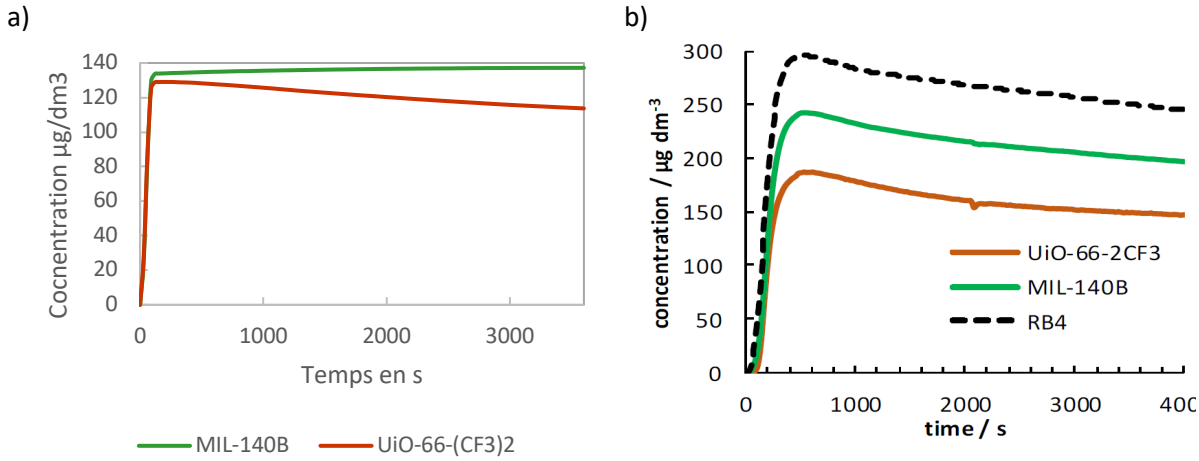


Figure 63 : Profils adsorption dans les deux chambres d'adsorption a) dans le cadre de cette thèse : 50%HR 5 µL d'acétaldéhyde b) par K. Dedecker et al. : 40%HR 1 µL d'acétaldéhyde. UiO-66-$(CF_3)_2$ (rouge), MIL-140B (vert) et charbon RB4 (noir). Le profil pointillé est celui du charbon actif de référence utilisé dans l'article. [4]

Cette cartographie permet d'émettre les hypothèses suivantes quant à l'adsorption de l'acétaldéhyde :

- La présence de groupements hydroxyles accessibles dans la structure est déterminante pour l'adsorption de ce COV. On peut supposer que l'acétaldéhyde est stabilisé via des liaisons hydrogènes à partir de ses groupements C=O.
- Des pores microporeux apparaissent comme favorable à sa capture. On peut supposer que l'effet de confinement a un effet bénéfique.
- Le caractère hydrophobe n'est pas un paramètre nécessaire à l'adsorption de l'acétaldéhyde, en particulier lorsqu'il n'est pas associé à d'autres types de sites d'interaction.

Les tendances semblent être les mêmes pour la cartographie volumétrique (Figure 61b). Les MOFs microporeux avec des fonctions hydroxyles sont toujours favorisés. Cependant, les positions et

donc les capacités d'adsorption de la Basolite A120 (MIL-101-NH_2) et de l'UiO-66-CF_3 sont inversées. Cette inversion est notamment due à la plus grande densité de l'UiO-66-CF_3. Le choix du meilleur candidat dépendra de l'analyse gravimétrique ou volumétrique qu'il est préférable de favoriser.

2.2.2 Suivi de l'humidité relative

Le détecteur permet également de suivre l'humidité relative présente dans la chambre environnementale. Il est ainsi possible de tracer une cartographie de l'adsorption de l'acétaldéhyde en fonction de la capacité d'adsorption en eau des MOFs (Figure 64). Cette capacité a été déterminée, comme celles en COVs, en comparant le profil cinétique de l'humidité relative dans la chambre en absence et en présence de matériau adsorbant.

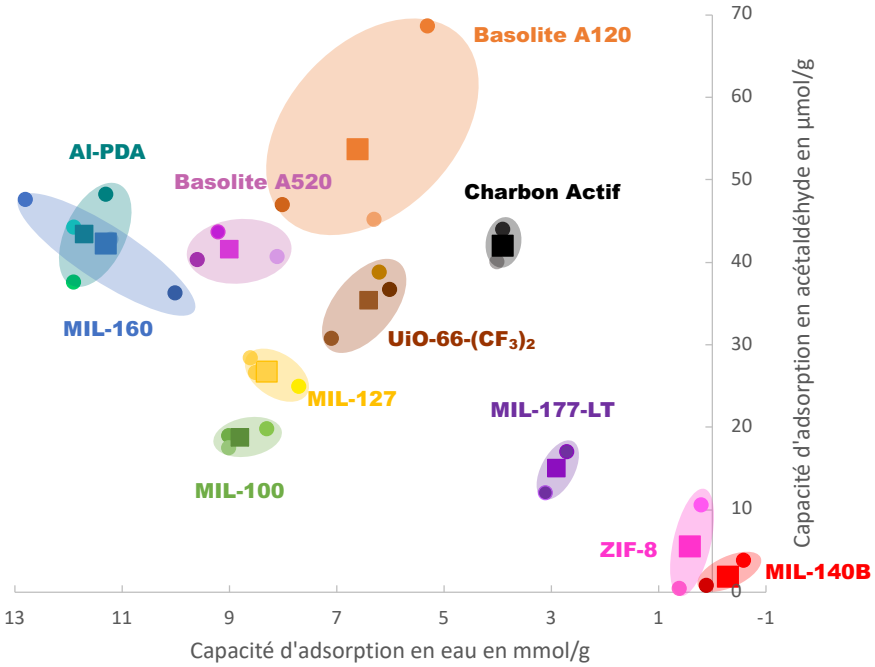


Figure 64 : Cartographie d'adsorption d'eau et d'acétaldéhyde obtenue avec 50% HR et 5 µL d'acétaldéhyde. UiO-66-$(CF_3)_2$ (marron), MIL-160 (bleu), Al-PDA (turquoise), Basolite A520 (mauve), charbon actif (noir), Basolite A120 (orange), MIL-100 (Fe) (vert), MIL-127 (Fe) (jaune), MIL-177-LT (violet), MIL-140B (rouge) et ZIF-8 (rose).

Cette cartographie confirme le caractère intimement lié entre caractère hydrophile et adsorption d'acétaldéhyde dans nos conditions d'étude (i.e. à 50% d'humidité relative). En effet les MOFs avec la plus grande capacité d'adsorption pour l'eau sont ceux ici qui adsorbent le plus d'acétaldéhyde.

On peut analyser ces résultats en comparant la constante d'Henry pour l'eau et la capacité d'adsorption pour 100 ppm d'acétaldéhyde (Figure 65). Cette constante a été calculée à l'aide de la technique du « Grand Canonical Monte Carlo » (GCMC), par le Dr. Carla Soares Viares et le Prof. Guillaume Maurin à l'université de Montpellier.

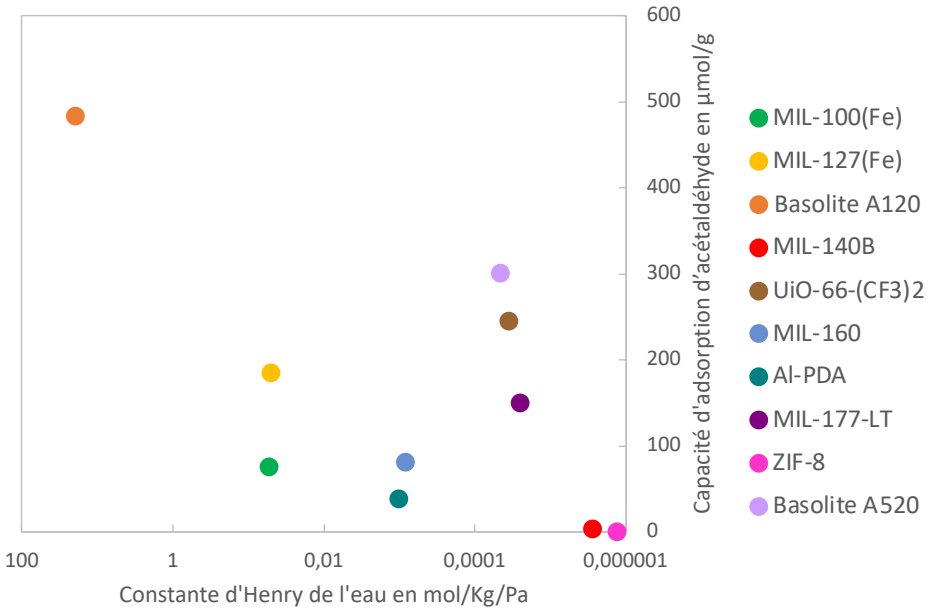


Figure 65 : Cartographie comparant la constante d'Henry de l'eau et les capacités d'adsorption à 100 ppm de l'acétaldéhyde, obtenues en modélisation. UiO-66-(CF_3)$_2$ (marron), MIL-160 (bleu), Al-PDA (turquoise), Basolite A520 (mauve), charbon actif (noir), Basolite A120 (orange), MIL-100 (Fe) (vert), MIL-127 (Fe) (jaune), MIL-177-LT (violet), MIL-140B (rouge) et ZIF-8 (rose).

Cette comparaison reste qualitative entre ces deux cartographies car les résultats expérimentaux n'ont pas été réalisés dans les mêmes conditions que les calculs. Dans la chambre environnementale, les capacités simultanées d'adsorption de l'eau (50% d'HR) et 80 ppm d'acétaldéhyde sont mesurées au bout d'une heure (Figure 64) alors que la simulation décrit séparément l'affinité avec l'eau (constante d'Henry) puis la capacité d'adsorption à 100 ppm d'acétaldéhyde à l'équilibre (Figure 65). Dans ce dernier cas, la compétition entre les deux molécules n'est pas prise en compte contrairement aux tests réalisés en chambre.

La tendance reste cependant la même. On retrouve notamment le ZIF-8 et le MIL-140B comme étant les MOFs avec le moins d'affinité pour l'eau et les moins bonnes capacités d'adsorption pour l'acétaldéhyde.

L'UiO-66-(CF_3)$_2$ semble plus hydrophobe qu'observé expérimentalement. Cela peut s'expliquer par le fait, que la structure simulée correspond à une structure parfaite sans défaut structurel. Or l'UiO-66 est connu pour être une structure où des défauts se créent facilement en fonction des conditions de synthèse, ce qui augmente son affinité vis-à-vis de l'eau [12]. Ces défauts correspondent en général, à des ligands de structure manquants.

De la même façon, le MIL-101-NH_2(Al), semble théoriquement beaucoup plus hydrophile par rapport à ce que les données expérimentales suggèrent. Cela peut notamment être dû aux molécules complétant la sphère de coordination des ions métalliques. En effet, dans la simulation chaque octaèdre du trimère possède un groupement terminal, soit un groupement hydroxo soit une molécule d'eau. Or le MOF expérimental, produit par BASF, semble contenir du chlore, comme l'indique l'analyse élémentaire par EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) sans doute provenant du précurseur utilisé pour la synthèse, ici un chlorure d'aluminium. La charge du MOFs serait ainsi neutralisée, non pas par des ions hydroxyles mais par des ions chlorures. L'absence d'ions hydroxyles pourrait ainsi induire un caractère moins hydrophile pour ce MOF.

En ce qui concerne les MOFs à porosité monodimensionnelle, c.a.d. la Basolite A520, le MIL-160 et l'Al-PDA, en particulier pour les deux derniers, leur affinité pour l'eau et capacité d'adsorption pour l'acétaldéhyde sont sous-estimées par rapport aux autres MOFs. Cela pourrait provenir d'une synergie d'adsorption entre l'eau et l'acétaldéhyde au sein de leurs pores, dans nos conditions expérimentales. L'eau adsorbée dans les pores fournirait des sites d'interactions supplémentaires pour l'acétaldéhyde.

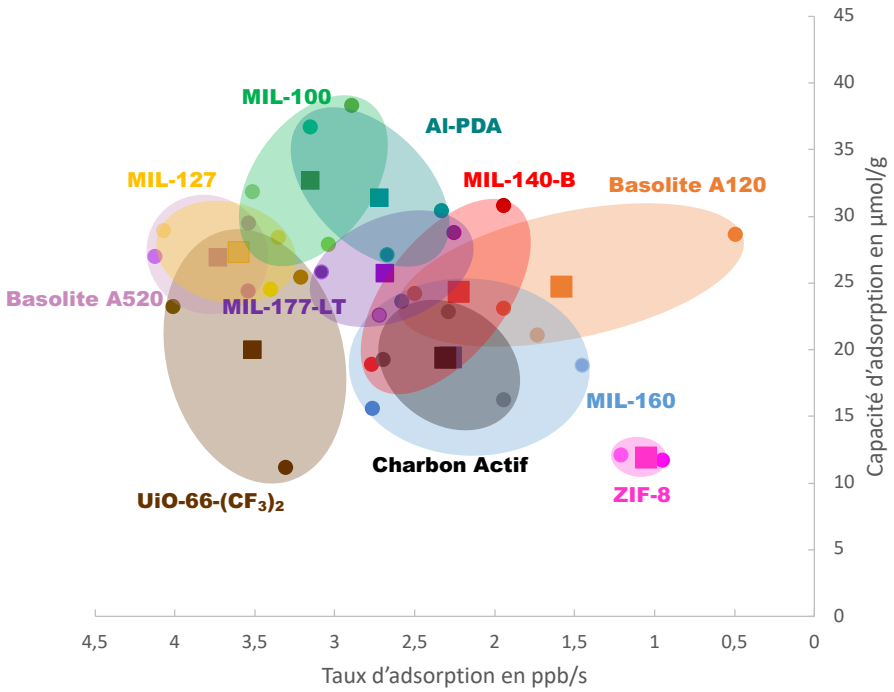
2.3 Etude du 1-butanol

2.3.1 Tests en chambre d'adsorption

Le 1-butanol, contrairement à l'acétaldéhyde qui est une petite molécule très polaire, possède à la fois un groupement hydroxyle hydrophile et une chaîne carbonée apolaire. Il est alors possible, que ce COV puisse interagir à la fois avec des sites hydrophiles, comme par exemple les ponts hydroxyles, des fonctions furane ou pyrazole, ou les OMS par liaison hydrogène ou coordination, mais également avec des sites hydrophobes (groupement aromatique du ligand par exemple) de type Van der Waals au sein des pores.

Ce COV a été étudié par injection de 5 µL de COV, comme pour l'acétaldéhyde, en présence de 50%HR. Les cartographies suivantes ont été obtenues (Figure 66).

a)



b)

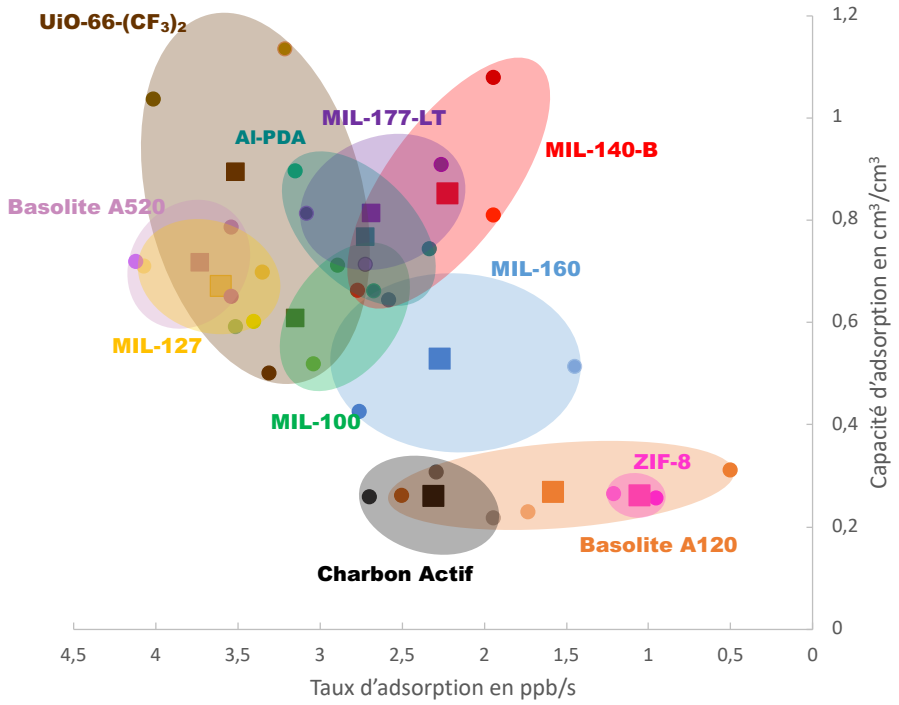


Figure 66 : Cartographie d'adsorption obtenue avec 50% HR et 5 µL de 1-butanol a) gravimétrique et b) volumétrique. UiO-66-$(CF_3)_2$ (marron), MIL-160 (bleu), Al-PDA (turquoise), Basolite A520 (mauve), charbon actif (noir), Basolite A120 (orange), MIL-100 (Fe) (vert), MIL-127 (Fe) (jaune), MIL-177-LT (violet), MIL-140B (rouge) et ZIF-8 (rose).

Comme pour les autres vapeurs étudiées ici, les MOFs les moins denses et mésoporeux sont desservis par la représentation volumétrique. Ainsi, alors que le MIL-100(Fe) est le matériau le plus performant pour la capture du 1-butanol en mode gravimétrique, pour la capacité volumétrique, le meilleur adsorbant est l'UiO-66-$(CF_3)_2$. De même, alors que la Basolite A120 (MIL-101-NH_2) a une capacité d'adsorption moyenne en gravimétrique, il fait partie des MOFs les moins efficaces en volumétrique. Il sera donc moins opportun de s'intéresser à ces solides mais plutôt à ceux performants pour les deux cartographies (meilleur compromis entre les capacités gravimétrique et volumétrique).

Dans un premier temps, nous observons que le MIL-100(Fe) est plus performant que la Basolite A120. La fonctionnalisation -NH_2 n'est donc pas considérée comme déterminante pour le 1-butanol contrairement au trimère de fer. Le MIL-127(Fe) et le MIL-100(Fe) (en configuration gravimétrique) présentent, en effet, les meilleures performances pour ce COV. Nous pouvons supposer que cela a pour origine soit : (i) une coordination directe sur les OMS, (ii) soit des liaisons hydrogène fortes avec les molécules d'eau ou les hydroxyles terminaux. Une étude théorique pour la capture de ce COV a été réalisée et démontre que ces deux modes d'interactions sont possibles (Figure 67). Les énergies d'interactions correspondent aux résultats obtenus pour un trimère de chrome (Cr) dans le MIL-101 mais des résultats similaires sont envisageables pour des trimères de fer (Fe) en particulier pour le MIL-100.

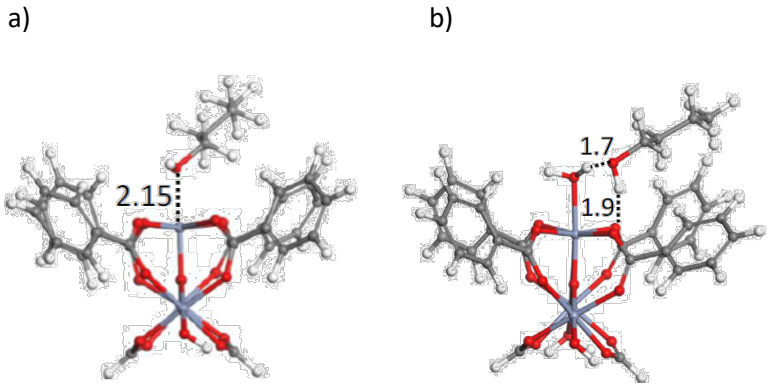


Figure 67 : Illustration des interactions entre le 1-butanol et a) MIL-101-Cr activé and b) MIL-101-Cr-OH-H_2O, obtenues par l'étude théorique réalisée par le Pr. G. Maurin et Dr. C. Soares Vieira.

Puisque l'expérience est réalisée en conditions humides, les OMS sont a priori au départ de l'expérience saturés en eau. La deuxième hypothèse serait à priori la plus probable. Cependant, lors de la collaboration avec l'équipe de Pr. Maurin à l'IGCM, les interactions théoriques entre les OMS du trimère de fer et les molécules d'eau et celle 1-butanol ont été calculées par la méthode « Density Functional Theory » (DFT) (Tableau 19).

Tableau 19 : Energies d'interaction des molécules d'eau et de 1-butanol, calculées théoriquement par DFT

Type d'OMS	E_{eau} (KJ.mol^{-1})	$E_{1\text{-butanol}}$(KJ.mol^{-1})	$\Delta E = E_{1\text{-butanol}} - E_{eau}$ (KJ.mol^{-1})
Oxo-trimère de Fer	-75,6	-103,9	27,1

Ces calculs d'énergies d'interactions montrent une adsorption plus favorable pour le 1-butanol que pour l'eau. En compétition, l'adsorption du 1-butanol semble supérieure à celle de l'eau. Ceci pourrait expliquer pourquoi les MOFs ayant des OMS ont une bonne adsorption pour cette vapeur même en présence d'eau. Une conclusion similaire avait été obtenue dans le cadre de l'étude de l'adsorption de l'acide acétique par des MOFs à trimères[5][11]. L'étude publiée récemment par Severino *et al.* avait montré que le méthanol était désorbé à plus haute température que l'eau (150°C, similaire à celle des acides carboxyliques). Ils avaient attribué cette forte interaction à une adsorption dissociative conduisant à la formation de groupement méthoxy coordonné au site fer. Ce résultat avait été confirmé par spectroscopie IR. Dans notre cas, la présence d'une chaîne alkyle plus grande pour le butanol pourrait stabiliser davantage le COV par des interactions faibles supplémentaire. Cela restera à confirmer par exemple par spectroscopie IR in situ ou operando (par exemple).

Malgré leur structure assez proche, le MIL-160, l'Al-PDA et la Basolite A520 ne donnent pas tout à fait les mêmes résultats en chambre environnementale pour l'adsorption du 1-butanol.
Pour la Basolite A520, E. Alvarez *et al.* ont montré que les échantillons commerciaux de BASF comportaient une grande quantité de défauts [13]. L'échantillon utilisé ici a été fourni également par BASF et il est donc probable que ce solide possède également des défauts. Ces sites pourraient être des OMS, ce qui conduirait à des interactions supplémentaires pour l'eau et/ou le 1-butanol, et le cas échéant expliquer la meilleure capacité par rapport au MIL-160.
Pour le MIL-160 et l'Al-PDA, la différence d'adsorption, au vu de leur brique inorganique (chaines d'octaèdres d'Aluminium reliées par des ponts hydroxo) très similaire, doit pouvoir s'expliquer par des différences sur les ligands organiques. Ainsi, l'Al-PDA présente une meilleure capacité d'adsorption, possiblement due à la présence du groupement pyrazole. En effet, ce dernier apporte une basicité de Brønstedabsente dans le MIL-160.

Sur la cartographie gravimétrique, les MOFs les plus hydrophobes peuvent également être comparés : MIL-140B, ZIF-8 et MIL-177LT. Parmi eux, deux groupes se distinguent : le ZIF-8 adsorbe peu ou pas de 1-butanol alors que le MIL-140B et le MIL-177LT ont de bonnes performances. Au vu des pores unidirectionnels (tunnels) de ces derniers, il est possible de supposer que les interactions du 1-butanol avec les ligands au sein du pores sont plus favorables dans des tunnels que dans les cages présentes dans la structure le ZIF-8. De plus, les pores du ZIF-8 sont plus grands que ceux du MIL-140B. Il y aura donc des effets de confinement supplémentaire pour ce dernier.

Cette cartographie permet d'émettre les hypothèses suivantes :

- La présence de ponts hydroxyles accessibles dans la structure apparaît comme déterminante pour l'adsorption de ce COV. Il semblerait qu'il soit stabilisé via des liaisons hydrogènes à partir du groupement hydroxyle.
- Les MOFs présentant des trimères de fer sont de bons candidats pour l'adsorption du 1-butanol.
- Le caractère hydrophobe, lorsqu'il est associé à la présence de tunnels semble être favorable à l'adsorption de ce COV.

2.3.2 3.2.2. Suivi de l'humidité relative

Comme pour l'acétaldéhyde, les résultats obtenus en chambre permettent également d'établir une cartographie comparant les capacités d'adsorption obtenues pour l'eau et la 1-butanol à 50% HR et 50 ppm de ce COV.

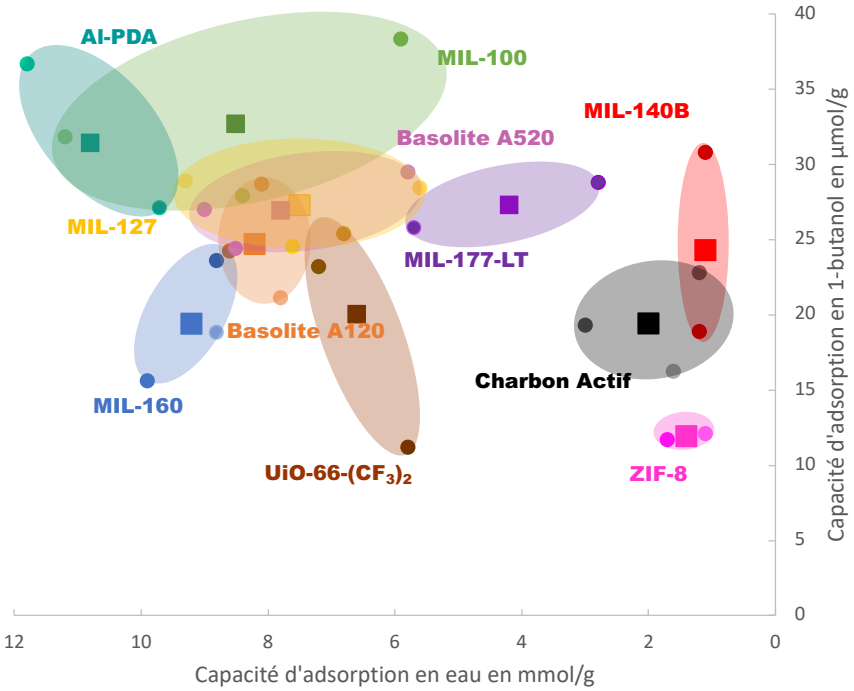


Figure 68 : Cartographie d'adsorption d'eau et de 1-butanol obtenue avec 50% HR et 5 µL de 1-butanol. UiO-66-$(CF_3)_2$ (marron), MIL-160 (bleu), Al-PDA (turquoise), Basolite A520 (mauve), charbon actif (noir), Basolite A120 (orange), MIL-100 (Fe) (vert), MIL-127 (Fe) (jaune), MIL-177-LT (violet), MIL-140B (rouge) et ZIF-8 (rose).

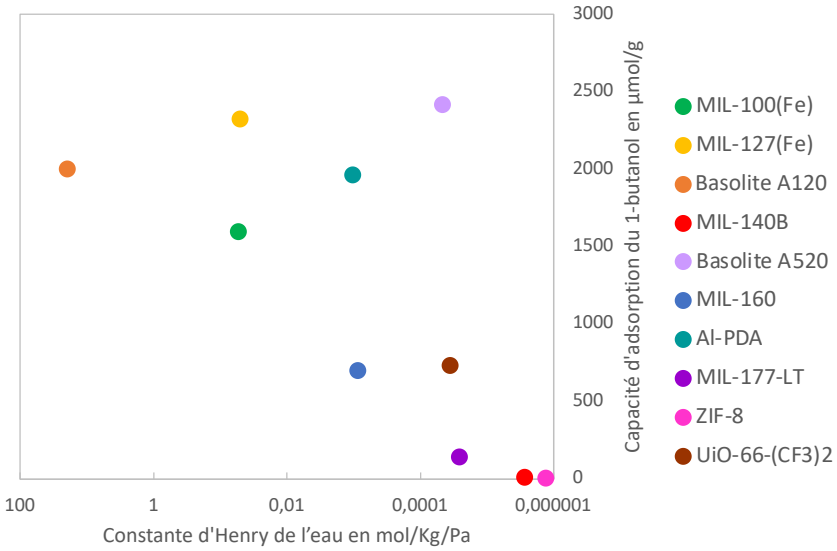


Figure 69 : Cartographie comparant la constante d'Henry de l'eau et les capacités d'adsorption à 100 ppm du 1-butanol, obtenues en modélisation. UiO-66-$(CF_3)_2$ (marron), MIL-160 (bleu), Al-PDA (turquoise), Basolite A520 (mauve), charbon actif (noir), Basolite A120 (orange), MIL-100 (Fe) (vert), MIL-127 (Fe) (jaune), MIL-177-LT (violet), MIL-140B (rouge) et ZIF-8 (rose).

Comme pour l'acétaldéhyde, deux cartographies ont été réalisées pour comprendre l'effet de l'eau sur l'adsorption du 1-butanol. La première (Figure 68), expérimentale, met en parallèle la capacité d'adsorption du 1-butanol et celle de l'eau. La deuxième est une cartographie théorique (Figure 69) qui compare la constante d'Henry et les capacités d'adsorption pour le 1-butanol à l'équilibre calculés pour 100 ppm. Les différences liées au caractère hydrophile/hydrophobe entre les données expérimentales et théoriques restent les mêmes que celles explicitées plus haut pour l'acétaldéhyde. Cependant en termes de capacité pour le 1-butanol, plusieurs points méritent attention :

- L'UiO-66-CF_3 et le MIL-160 présentent des capacités d'adsorption similaires pour le 1-butanol pour ces deux cartographies. De la même manière, la Basolite A520 (MIL-53-FA) et le MIL-127 semblent avoir une performance assez proche, supérieure à celle des deux MOFs précédents.
- Le MIL-177LT et le MIL-140B présentent, en comparaison avec les autres MOFs, de très faibles capacités d'adsorption pour le 1-butanol selon la modélisation. Ceci est en désaccord avec les résultats expérimentaux. En effet, ces deux MOFs font parties des plus performants. L'association d'un caractère hydrophobe et d'une géométrie de pores tunnels semble, en première approximation, être favorable pour l'adsorption du 1-butanol en présence d'eau.
- Le MIL-100(Fe) et l'Al-PDA présentent la meilleure adsorption du 1-butanol d'un point de vue expérimental. Cela n'est pas confirmé par la modélisation. Une synergie d'adsorption entre l'eau et le COV est peut-être envisageable pour ces deux MOFs.

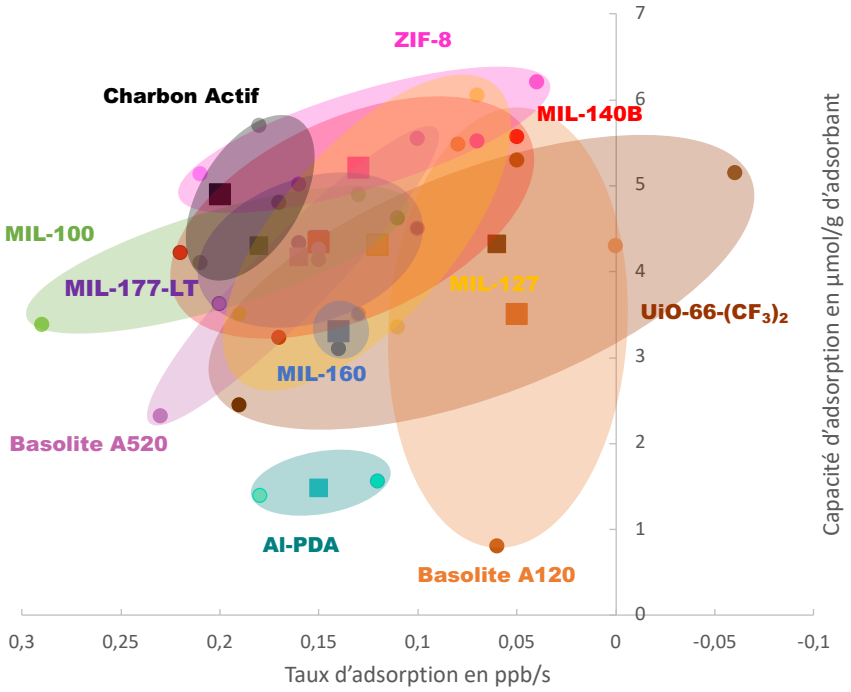
2.4 Etude de l'éthylbenzène

2.4.1 Tests en chambre d'adsorption

Les MOFs ont également été étudiés pour l'adsorption de l'éthylbenzène. Une différence notable concerne ici le volume d'injection utilisé : 1 µL au lieu de 5 µL afin d'éviter la saturation du détecteur. L'humidité relative reste quant à elle inchangée, c'est-à-dire environ 50 % HR.

Les cartographies suivantes ont été obtenues (Figure 70).

a)



b)

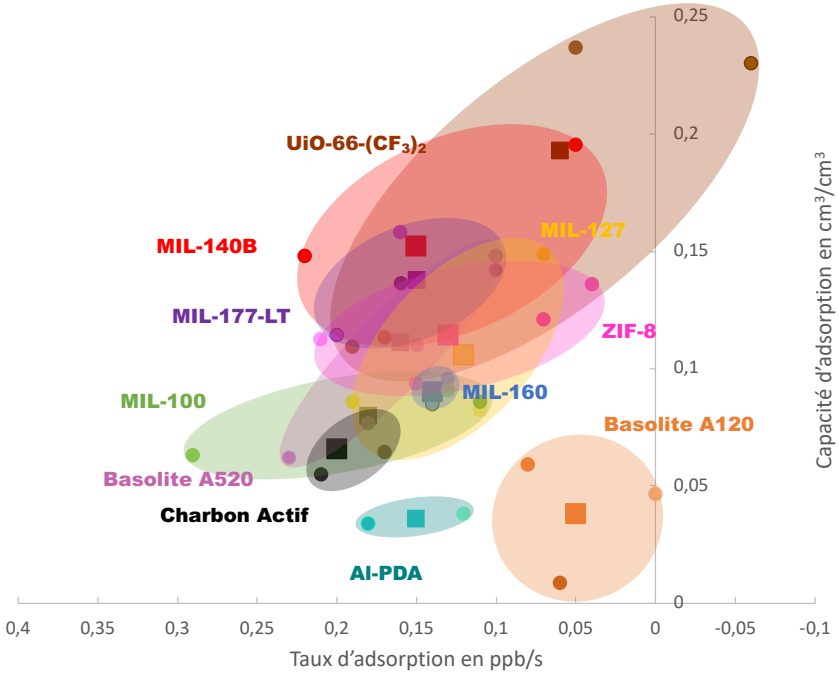


Figure 70 : Cartographie d'adsorption obtenue avec 50% HR et 1 µL d'éthylbenzène a) gravimétrique et b) volumétrique. UiO-66-$(CF_3)_2$ (marron), MIL-160 (bleu), Al-PDA (turquoise), Basolite A520 (mauve), charbon actif (noir), Basolite A120 (orange), MIL-100 (Fe) (vert), MIL-127 (Fe) (jaune), MIL-177-LT (violet), MIL-140B (rouge) et ZIF-8 (rose).

Dans un premier temps, il apparaît que les cartographies de l'éthylbenzène sont nettement plus resserrées que celles obtenues avec les autres COVs, avec plusieurs MOFs aux performances similaires. Cela est peut-être dû au fait, que l'éthylbenzène interagit de façon similaire avec tous les adsorbants de l'étude au travers d'interactions CH- π ou π-π avec les espaceurs aromatiques ou via

des liaisons de Van der Waals. Pour en savoir plus il serait envisageable de tester la performance de MOFs sans groupement aromatique pour voir si la performance est maintenue ou non.

Il y a néanmoins des MOFs moins performants que les autres tels que l'Al-PDA, la Basolite A120 et le MIL-160. Ce sont tous des solides relativement hydrophiles, ce qui est défavorable pour l'adsorption de cette molécule.

La cartographie volumétrique permet de mieux distinguer la performance de ces matériaux. Les quatre solides les plus performants sont dans l'ordre : l'UiO-66-(CF_3), le MIL-140B, le MIL-177-LT et le ZIF-8. Ils sont tous relativement hydrophobes.

Les matériaux les plus hydrophiles voient leurs pores saturés en eau à 50 % HR. Cela avait déjà été observé pour le MIL-101-Cr par S. Xian *et al.* à l'aide de mesures de percée pour l'adsorption du benzène en présence ou non d'eau. Ils ont montré que l'eau provoquait une réduction du temps de percée de plus de moitié. A l'instar de l'acétaldéhyde, l'eau est défavorable à l'adsorption de composés aromatiques [14]

De plus, à cette concentration, la mésoporosité n'est pas un atout. En effet, le MIL-101-NH_2 (Basolite A120) ou le MIL-100 ne sont pas performants sans doute à cause du manque de confinement. Cela est en accord avec les résultats obtenus par Elsa Alvarez *et al.* lors de l'étude de l'adsorption du toluène[3]. En effet, ils avaient montré que le MIL-100 (Fe) présentait une plus grande capacité de stockage de ce COV. Cependant dès lors que la température augmente, une grande majorité du toluène était relargué. Cela serait, selon eux, dû à un manque d'interactions avec les mésopores.

E. Alvarez avait également comparé [3], l'adsorption du toluène par le MIL-127 et la Basolite A520. Néanmoins, les moyens d'analyse (cf chapitre 1 section 4.2.2.1.) sont différents et les comparaisons de fait parfois difficiles. L'éthylbenzène est étudié ici avec une concentration en moyenne de 5 ppm contre 700 ppm pour le toluène, soit >100 fois plus grand. Ces deux molécules aromatiques sont très proches et ne diffèrent que par la présence d'un carbone en plus au niveau de la chaîne alkyle et il est donc raisonnable de penser que celles-ci interagissent de manière assez similaire avec la charpente du MOF. Dans le cas de l'étude du toluène, la Basolite A520 avait été identifiée comme un matériau très prometteur pour l'adsorption de ce COV, permettant une capture de 1,70 $mmol.g^{-1}$ à 700 ppm à saturation et très peu de désorption lorsque la température passait de 20°C à 50°C. Le MIL-127 quant à lui adsorbait moins de toluène 1,10 $mmol.g^{-1}$. Ici, ces deux MOFs présentent des capacités d'adsorption similaires avec un avantage pour La Basolite A520. Les tendances pour les deux études sont donc similaires.

Cette cartographie permet d'émettre les hypothèses suivantes :

- Pas de performance distinctive entre les MOFs étudiés : l'adsorption de l'éthylbenzène n'est pas facilitée par la présence de sites d'interaction forts. Effet défavorable de l'adsorption de l'éthylbenzène en présence d'eau, le remplissage des pores par de l'eau limitant la place au sein des pores pour l'adsorption de ce COV aromatique.
- Un caractère hydrophobe est donc avantageux car il limite l'adsorption de l'eau et permet généralement de bonnes interactions faibles avec des molécules non polaires.
- Des pores microporeux donnent de meilleurs résultats en accord avec un effet de confinement bénéfique.

Ces deux derniers points ont été également constaté par T. He *et al*. qui ont montré que l'association d'un caractère hydrophobe et de pores microporeux permettait d'adsorber efficacement des traces de benzène même en présence d'humidité relative[15].

2.4.2 Suivi de l'humidité relative

Comme précédemment, la cartographie en fonction de la capacité d'adsorption en eau a été déterminée (Figure 71), après adsorption du COV avec un taux d'humidité relative de 50% après une heure dans la chambre.

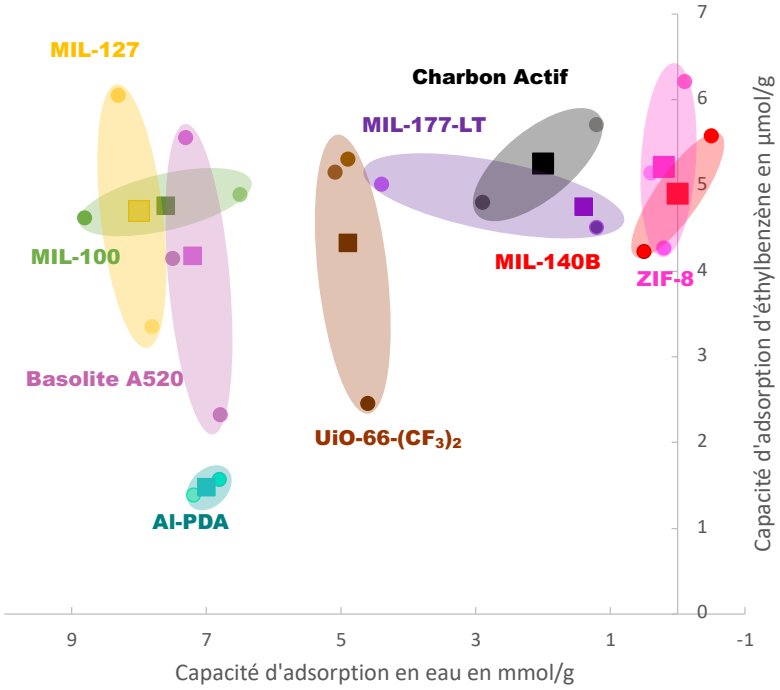


Figure 71 : Cartographie d'adsorption d'eau et de l'éthylbenzène obtenue avec 50% HR et 1 µL d'éthylbenzène. UiO-66-$(CF_3)_2$ (marron), Al-PDA (turquoise), Basolite A520 (mauve), charbon actif (noir), MIL-100 (Fe) (vert), MIL-127 (Fe) (jaune), MIL-177-LT (violet), MIL-140B (rouge) et ZIF-8 (rose).

Il faut noter qu'ici, le MIL-160 et la Basolite A120 ne sont pas représentés suite à des problèmes au niveau de la mesure de l'humidité relative dans la chambre environnementale.

Cette cartographie permet de confirmer les observations précédentes, avec peu de différences de performance pour l'ensemble des MOFs (sauf pour l'Al-PDA). En revanche, il est confirmé que les MOFs présentant les moins bonnes capacités d'adsorption pour l'eau, dans nos conditions, sont également ceux qui adsorbent le mieux l'éthylbenzène.

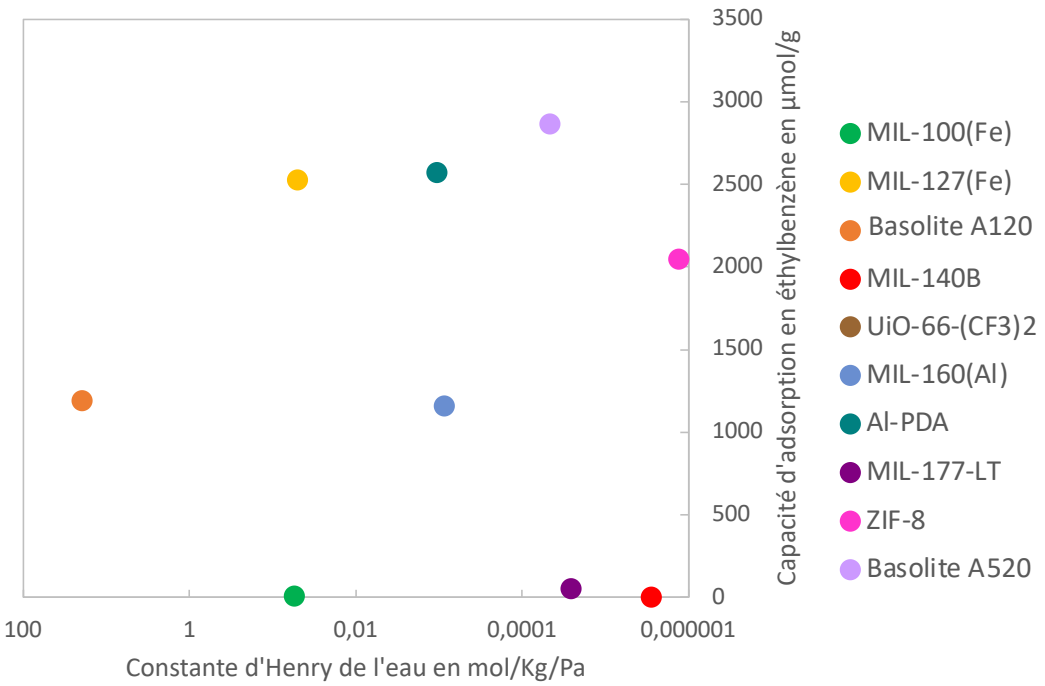


Figure 72 : Cartographie comparant la constante d'Henry de l'eau et les capacités d'adsorption à 100 ppm d'éthylbenzène, obtenues en modélisation. UiO-66-(CF_3)$_2$ (marron), MIL-160 (bleu), Al-PDA (turquoise), Basolite A520 (mauve), charbon actif (noir), Basolite A120 (orange), MIL-100 (Fe) (vert), MIL-127 (Fe) (jaune), MIL-177-LT (violet), MIL-140B (rouge) et ZIF-8 (rose).

Les cartographies de modélisation (Figure 72) et expérimentale présentent de nombreuses différences : Les capacités relatives des MOFs ne sont pas les mêmes :

- Si le ZIF-8, le MIL-177 et le MIL-140B présentent des résultats similaires expérimentalement, en modélisation ces deux derniers ont une capacité d'adsorption de l'éthylbenzène nettement plus faibles que le ZIF-8. Cela pourrait s'expliquer par la flexibilité des pores de ces MOFs (rotation des ligands) qui n'est pas prise en compte dans la modélisation.
- De la même façon, le MIL-100 présente une très faible capacité d'adsorption pour ce COV en modélisation alors qu'expérimentalement, ces résultats sont du même ordre que ceux de la Basolite A520 et le MIL-127. Peut-être est-ce dû à la présence de défauts non pris en compte par les calculs.
- Au contraire, l'Al-PDA possède une très bonne capacité théorique alors qu'il apparaît dans le bas du classement expérimentalement. Cela peut s'expliquer par le fait que l'Al-PDA est un matériau très hydrophile. A 50 %HR (P/P° = 0,5) à l'équilibre ses pores sont saturés en eau (Figure 73). Or l'éthylbenzène et l'eau étant deux molécules très peu miscibles et ne pouvant que très peu interagir l'une avec l'autre, l'adsorption de l'eau défavorise celle de l'éthylbenzène.

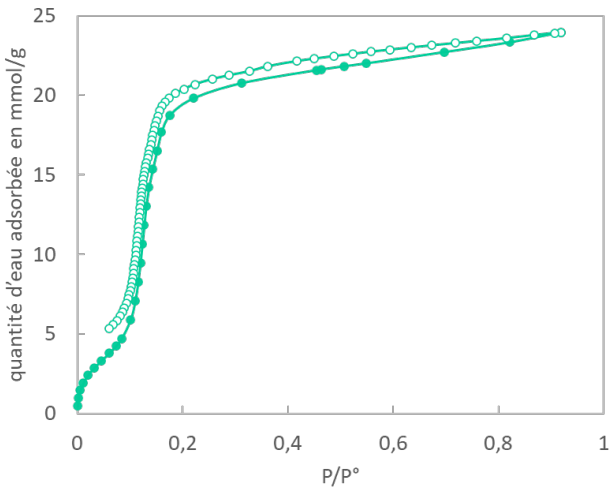


Figure 73 : Isotherme d'adsorption d'eau de l'Al-PDA obtenue à 25°C, les symboles pleins représentent l'adsorption alors que les symboles vides représentent la désorption

Conclusion

Une chambre environnementale a été mise au point afin d'obtenir les résultats les plus reproductibles. Cela a permis d'étudier l'adsorption de trois COVs modèles (acétaldéhyde, 1-butanol et éthylbenzène) en présence de 50 %HR. Cette étude a été réalisée sur une sélection de 10 MOFs présentant des propriétés structurales et physico-chimiques variées. Le but était de déterminer, parmi ces propriétés, les plus intéressantes pour la capture de chacun de ces COVs d'intérêt.

Pour l'acétaldéhyde, petite molécule polaire d'environ 4 Å, plusieurs groupes de MOFs distincts ont été mis en avant. Les MOFs hydrophobes ne sont pas performants pour la capture de cette dernière. De plus, des pores microporeux permettent par effet de confinement d'optimiser la capture de cette vapeur. Enfin, la présence de groupement hydroxyles sur la brique inorganique ou par le biais des molécules d'eau coordonnées aux OMS, semble affecter positivement l'adsorption de ce composé.
Pour le 1-butanol, la présence de groupements hydroxyles est favorable à la capture de ce COV. Quant aux MOFs hydrophobes, ceux avec des tunnels ont une meilleure performance que ceux présentant une géométrie en cage. Enfin, la présence de trimères de fer impacte positivement l'adsorption de cette molécule, possiblement liée à une chimisorption de ce COV.
Enfin, pour l'éthylbenzène, du fait d'interactions dispersives, il n'y a pas de paramètre qui domine pour la capture de ce COV. Seul le caractère hydrophobe semble favorable, la présence d'eau dans les pores limitant l'adsorption de cette molécule. La microporosité semble également favorable à son adsorption.
L'ensemble de ces résultats ont également été comparés avec des résultats obtenus par une étude en modélisation et a montré parfois de très bons accords et dans d'autres cas des conclusions différentes, sans doute à cause de la non prise en compte de la flexibilité de certains MOFs, ou de la coadsorption entre l'eau et les COVs polaires.

Après cette étude il reste cependant des questions en suspens. Par exemple le mode d'adsorption du 1-butanol sur les MOFs présentant des OMS en présence d'humidité. Des expériences complémentaires sont envisagées, par exemple par spectroscopie IR *in situ* et *operando*, pour confirmer l'hypothèse selon laquelle le 1-butanol est capable de remplacer l'eau de coordination sur les trimères.
L'effet d'un environnement humide sur l'adsorption des trois COVs d'intérêt a été étudié, avec parfois un effet bénéfique pour les COVs polaires. Dans les habitacles automobiles, la compétition entre COVs

sera également à prendre en compte. Cette problématique sera abordée dans le chapitre suivant avec une technique permettant de se rapprocher un peu plus de celle mesurée dans les habitacles des véhicules, c.a.d. avec des concentrations plus diluées.

Références

[1] Y. Liu, K. Mallouk, H. Emamipour, M. J. Rood, X. Liu, et Z. Yan, « Isobutane adsorption with carrier gas recirculation at different relative humidities using activated carbon fiber cloth and electrothermal regeneration », *Chem. Eng. J.*, vol. 360, p. 1011-1019, mars 2019, doi: 10.1016/j.cej.2018.02.095.

[2] G. Morozov, V. Breus, S. Nekludov, et I. Breus, « Sorption of volatile organic compounds and their mixtures on montmorillonite at different humidity », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 454, p. 159-171, juill. 2014, doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.03.104.

[3] E. Alvarez, « Traitement de l'air habitacle par des matériaux hybrides de type Metal-Organic Frameworks The Structure of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520 », These de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE), 2016. Consulté le: 28 août 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://www.theses.fr/2016SACLV006

[4] K. Dedecker *et al.*, « Metal-Organic Frameworks for Cultural Heritage Preservation: The Case of Acetic Acid Removal », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, nº 16, p. 13886-13894, avr. 2018, doi: 10.1021/acsami.8b02930.

[5] M. I. Severino Neves, « Towards MOFs integration for the Preservation of Cultural Heritage », 2022.

[6] « VOCs - GrayWolf Sensing Solutions - Volatile Organic Compounds », *GrayWolf Sensing Solutions*. https://graywolfsensing.com/directsense-tvoc-volatile-organic-compound-meter-monitor/ (consulté le 21 novembre 2022).

[7] T. Yoshida et I. Matsunaga, « A case study on identification of airborne organic compounds and time courses of their concentrations in the cabin of a new car for private use », *Environ. Int.*, vol. 32, nº 1, Art. nº 1, janv. 2006, doi: 10.1016/j.envint.2005.04.009.

[8] F. Michel, F. Werres, Y. Chen, et B. Shirey, « Determination of volatile organic compounds in water by SPME and GC/MS: Validation of new ISO Standard 17943 », p. 1.

[9] C. E. Devine, P. Bennett, K. Synowiec, S. Nelson, R. Mohler, et M. Einarson, « Development and Testing of a Field Screening Method Based on Bubbling Extraction and Photoionization Detection for Measurement of Benzene and Total VOCs », *Groundw. Monit. Remediat.*, vol. 34, nº 3, p. 95-104, 2014, doi: 10.1111/gwmr.12070.

[10] N. Sadovnik, « Elimination du formaldéhyde par adsorbants recyclables de type MOFs », These en préparation, Normandie, 2018. Consulté le: 7 septembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: http://www.theses.fr/s196177

[11] M. I. Severino *et al.*, « MOFs with Open Metal(III) Sites for the Environmental Capture of Polar Volatile Organic Compounds », *Angew. Chem.*, vol. n/a, nº n/a, doi: 10.1002/ange.202211583.

[12] Y. Huang *et al.*, « Tuning the Wettability of Metal–Organic Frameworks via Defect Engineering for Efficient Oil/Water Separation », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, nº 30, p. 34413-34422, juill. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c08803.

[13] E. Alvarez *et al.*, « The Structure of the Aluminum Fumarate Metal-Organic Framework A520 », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, nº 12, p. 3664-3668, mars 2015, doi: 10.1002/anie.201410459.

[14] S. Xian *et al.*, « Competitive adsorption of water vapor with VOCs dichloroethane, ethyl acetate and benzene on MIL-101(Cr) in humid atmosphere », *RSC Adv.*, vol. 5, nº 3, p. 1827-1834, déc. 2014, doi: 10.1039/C4RA10463C.

[15] T. He *et al.*, « Trace removal of benzene vapour using double-walled metal–dipyrazolate frameworks », *Nat. Mater.*, vol. 21, nº 6, Art. nº 6, juin 2022, doi: 10.1038/s41563-022-01237-x.

Chapitre 3

Tables des matières

Introduction *122*

1 La thermodésorption couplée à la chromatographie en phase gazeuse et détection par spectrométrie de masses (TD-GC-MS) *122*

1.1 Le dispositif **122**

1.2 TD-GC-MS et MOFs **123**

2 Le protocole *124*

2.1 Préparation des tubes **124**

2.2 Mode d'exposition **125**

2.3 Paramètres d'exposition et analyse GC-MS **126**

2.3.1 Fiabilité de la méthode 126
2.3.2 Protocole de désorption 127
2.3.3 Répétabilité 128
2.3.4 Calibration 129
2.3.5 Résumé 130

3 Résultats et discussion *130*

3.1 MOFs hydrophobes. **131**

3.1.1 1-butanol 131
3.1.2 Éthylbenzène 133
3.1.3 Mélange de COVs 135

3.2 MOFs hydrophiles et amphiphiles **136**

3.2.1 1-butanol 136
3.2.2 Éthylbenzène 147
3.2.3 Mélange de vapeurs 148
3.2.4 Mélange d'adsorbants 152

Conclusion *155*

Références *159*

Introduction

Lors du chapitre précédent, une sélection de 10 MOFs ainsi qu'un Charbon Actif de référence ont été étudiés pour l'adsorption de 3 COVs (acétaldéhyde, 1-butanol et éthylbenzène) en présence de 50%HR. Cette étude a été réalisée avec une chambre environnementale mise en place au cours de cette thèse. Les COVs ont été étudiés l'un après l'autre en présence d'humidité, mais pas en mélanges. Pour rappel, réaliser de telles études avec un détecteur de type PID n'est pas possible car il est impossible de distinguer les molécules de différentes natures chimiques. Cette première étude a permis tout de même de mettre en lumière certaines propriétés des adsorbants favorisant l'adsorption des COVs étudiés en conditions humides.

Cependant, les COVs dans l'habitacle sont présents sous forme d'un mélange complexe d'un grand nombre de COVs en compétition les uns avec les autres. Il est donc nécessaire de comprendre comment celle-ci s'organise au sein des pores des MOFs. Pour ce faire, un nouveau protocole a été mis en place qui repose sur une technique analytique sensible et quantitative : la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masses (GC-MS). L'objet de l'étude a aussi été de pouvoir étudier l'adsorption à des concentrations très faibles, de l'ordre de quelques ppm afin de se rapprocher des concentrations réelles présentes dans l'habitacle. Cette technique va permettre dans un premier temps d'étudier les COVs en corps purs afin de comprendre les différents modes d'adsorption dans les MOFs. Puis, une fois les corrélations structures-propriétés établies, les COVs seront étudiés en mélange afin d'évaluer leur compétition.

Pour cette étude il a fallu utiliser un type spécifique d'injection (échantillonnage) : la thermodésorption. Cela consiste à exposer, dans un premier temps, un tube contenant une certaine quantité de MOF à un flux contenant une concentration connue de COVs pendant un temps donné. Le tube comprenant les MOFs exposés aux COVs est ensuite chauffé (phase de désorption contrôlée) pendant un temps donné et à une (ou des) température(s) donnée(s). Le contenu désorbé du tube est ensuite injecté et analysé en GC-MS. Cette technique va permettre de comprendre, par le biais des différences de températures de désorption, les forces d'interaction relatives ainsi que la capacité de stockage de chacun des COVs, dans les MOFs. Ces forces d'interaction relatives couplées à l'analyse des sites disponibles (MOFs et COVs) permettront d'émettre des hypothèses quant à la nature des liaisons entre les COVs et les MOFs :

- Liaisons faibles (physisorption) : interactions dispersives (Van der Waals, -CH···π, π···π) par exemple associées au « packing » de molécules entre elles, liaisons hydrogènes.
- Liaisons fortes (chimisorption) : liaisons dites de coordination ou liaisons covalentes.

1 La thermodésorption couplée à la chromatographie en phase gazeuse et détection par spectrométrie de masses (TD-GC-MS)

1.1 Le dispositif

Le GC-MS est un outil analytique permettant de séparer, de détecter et d'identifier des composés. Pour introduire les composés cibles dans cet appareil, il existe plusieurs méthodes. La première consiste à injecter directement une solution liquide dans le GC-MS. Cette solution va être vaporisée et ensuite emmenée vers la colonne via un flux de gaz inerte.
Une deuxième méthode est la SPME (Solid Phase Micro Extraction). Elle consiste à utiliser une fibre enrobée de matériaux adsorbants. Elle peut être utilisée directement après immersion dans une solution à analyser ou dans son espace de tête en fonction de ce qui est recherché. Le matériau

adsorbant va alors piéger les analytes et les libérer dans l'injecteur du GC après une montée en température.
Enfin, la dernière méthode consiste à utiliser la thermodésorption (Figure 74).

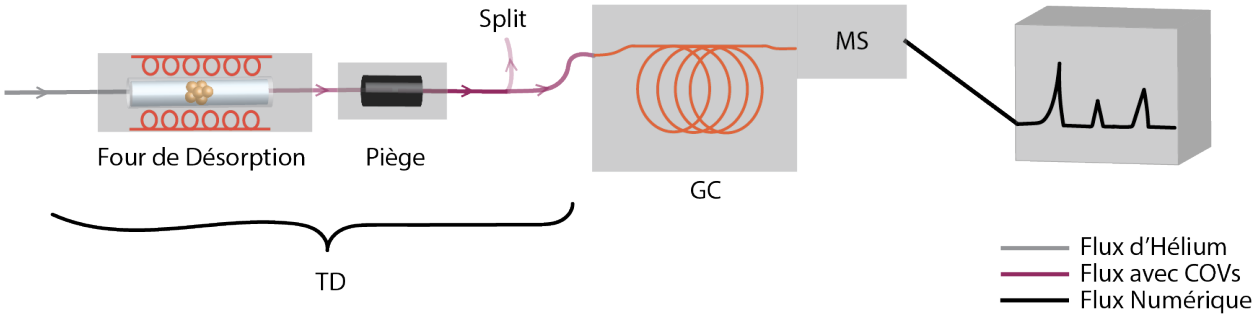


Figure 74 : Schéma illustrant le processus de thermodésorption et d'analyse par GC-MS

Un tube rempli d'adsorbant est exposé à une atmosphère à analyser. Il est ensuite placé dans une enceinte chauffante sous flux. Le chauffage va permettre de désorber le contenu du tube et le flux de gaz neutre (gaz vecteur) va emporter les composés désorbés sur un piège où les espèces vont y être pré-concentrées. Une fois la désorption terminée, le piège va être chauffé très rapidement pour libérer les molécules emprisonnées. C'est ce flux de molécules qui est ensuite envoyé dans le GC-MS pour être analysé. Lorsqu'il est transporté vers le GC-MS, il est possible d'imposer un « split » qui va permettre d'envoyer seulement une partie des espèces vers le GC et donc d'obtenir un flux dilué, afin notamment de ne pas saturer les détecteurs utilisés. Dans le cadre de cette thèse, le GC a été couplé à un détecteur MS pour identifier les espèces désorbées. Cette technique (TD-GC-MS) est fréquemment utilisée pour la qualité de l'air[1][2][3]. Dans ce cas, ce sont très souvent des tubes contenant un adsorbant de référence, du TENAX, qui sont utilisés pour les prélèvements d'échantillons.

1.2 TD-GC-MS et MOFs

Il existe des exemples dans la littérature de l'utilisation de MOFs pour améliorer les performances de cette technique. Ainsi, en 2010, Z-Y. Gu *et al.* ont comparé les résultats obtenus avec des tubes commerciaux, TENAX et Carbograph, et un tube contenant du MOF-5[4]. Ils ont montré que ce dernier était, respectivement, 53 et 73 fois plus efficace que les tubes commerciaux pour la préconcentration de formaldéhyde sur des échantillons avec une humidité relative inférieure à 45%. Plus récemment en 2018, T. Dutta *et al.* ont étudié l'effet de la combinaison au sein d'un tube rempli de MOF-5 et de TENAX pour l'étude et la détection d'un mélange d'aldéhyde[5]. Ils l'ont comparé à des tubes composés de UiO-66-NH_2 + TENAX, de MOF-199 + TENAX. Parmi ces différents tubes (UiO-66-NH_2, MOF-199 et MOF-5), les meilleurs résultats, à la fois expérimentaux et théoriques, ont été obtenus avec le MOF-5. De plus, ces tubes ont également été comparés à des tubes commerciaux remplis uniquement de TENAX qui, contrairement à ceux contenant (même partiellement) des MOFs, n'ont pas permis la détection du formaldéhyde.
De façon similaire, X-T. Lin *et al.* ont mis en évidence la possibilité d'utiliser l'UiO-66 pour étudier les traces de BTX dans l'air ambiant [6].

Dans les exemples décrits précédemment, les tubes à thermodésorption ont été utilisés de manière « conventionnelle », c'est-à-dire dans un but d'échantillonnage par analyse GC-MS afin d'évaluer la concentration en polluants atmosphériques. Dans notre cas, la thermodésorption servira à évaluer les capacités d'adsorption d'un matériau en COVs, ainsi que leurs températures de désorption. A notre connaissance, une seule étude a été reportée à ce jour utilisant la TD-GC-MS avec une optique similaire à la nôtre[7]. Celle-ci avait pour but d'étudier un mélange à faible pression (5 à 10 mPa par

molécule cible) de quatorze COVs différents comprenant des aromatiques ainsi que des acides gras volatils. Pour ce faire, trois MOFs (MOF-5, MOF-199 et Eu-MOF) et trois adsorbants commerciaux (TENAX, Carbopack X et Carboxen 100) ont été comparés sur le plan expérimental et théorique. Il a été démontré que le meilleur adsorbant était le MOF-199. Selon les auteurs, cela semble dû à la combinaison entre (i) « Open Metal Sites » (OMS) et (ii) de groupements aromatiques permettant des interactions π···π entre le COV et la charpente du MOF.

2 Le protocole

Le TD-GC-MS a pour objectif la détermination des capacités d'adsorption en COVs (seul et en mélange) de chacun des matériaux étudiés mais également leur température de désorption respective pour chacun des COVs étudiés. Afin d'optimiser cela un protocole doit être établi. Ce protocole repose sur trois étapes principales : (i) la préparation des tubes, (ii) leur exposition et (iii) leur analyse.

En ce qui concerne l'exposition des tubes, elle doit à la fois permettre l'étude de COVs seuls et en mélange sans lourdes modifications du protocole. Elle doit également permettre la génération d'une concentration en COV suffisamment faible pour ne pas saturer le détecteur MS.

L'analyse des tubes exposés repose notamment sur le choix des températures et du temps de désorption. Ces deux paramètres doivent être optimisés afin d'obtenir un protocole maximisant la quantité désorbée à chaque étape tout en ne maximisant pas le temps d'analyse et en étant répétable.

Pour la suite, 4 températures de désorption ont été sélectionnées (50°C, 100°C, 150°C et 200°C) afin de comprendre avec quelle force un composé interagit avec un solide poreux donné. 50 °C correspond à la température minimale à l'intérieure d'une voiture stationnant en plein soleil en été, et 200 °C représente la température de régénération thermique type d'un adsorbant, sans pour autant risquer la dégradation de ces solides poreux.

2.1 Préparation des tubes

Les tubes utilisés dans le thermodésorbeur sont en verre ou en acier. Pour cette étude, il a été convenu de travailler avec des tubes en verre, recommandés par les fournisseurs pour les COVs. Étant transparents, ils permettent d'avoir une meilleure visibilité sur le contenu et donc la préparation des tubes.

Dans notre cas, des tubes vides ont été utilisés. Il faut donc dans un premier les remplir avec les matériaux d'intérêt avant exposition. Pour ce faire, une quantité connue de MOF(s) va être immobilisée dans le tube avec de la laine de verre silanisée (fourni par Agilent Technologies). Le rôle de cette laine est à la fois, d'immobiliser la poudre de MOFs mais également de réduire, le plus possible, le volume mort. Une autre manière de faire cela aurait été de remplir totalement le tube de MOF. Cependant, cela aurait nécessité l'utilisation d'une grande quantité de matériaux, et surtout aurait engendré une grande perte de charge, limitant tout flux de gaz. Ainsi, le remplissage du tube avec une petite quantité de MOF et de la laine de verre a été favorisé. Le ratio 100 mg de laine pour 15 mg de MOF a été choisi (Figure 75). Il permet en effet de voir un effet d'adsorption des composés tout en minimisant les pertes de charges liées au compactage de la poudre.

Figure 75 : Tube de TD rempli avec 15mg de MOFs et 100mg de laine silanisée

2.2 Mode d'exposition

Une fois les tubes préparés, la deuxième étape importante est l'exposition de ces derniers. Deux critères sont à prendre en compte : la sensibilité du détecteur MS mais également les polluants et/ou solvants autres que les molécules cibles. Le protocole consistant à utiliser un « Calibration Solution Loading Rig » (CSLR), très utilisé en science analytique, décrite dans l'Annexe 3, n'a pas été retenu car les quantités de COVs générées au sein des tubes étaient très élevées, dépassant la saturation du détecteur MS.

Une nouvelle technique était donc nécessaire afin d'obtenir des concentrations suffisamment faibles pour éviter la saturation du détecteur MS. L'utilisation de tubes à perméation pilotés par un générateur de vapeur a donc été testée. En attendant la réception des tubes de 1-butanol et d'éthylbenzène (préparés à façon), des premiers essais ont été menés sur des tubes disponibles au laboratoire, d'éthanol et de toluène.
Le schéma décrivant le fonctionnement du générateur de vapeur est illustré Figure 76.

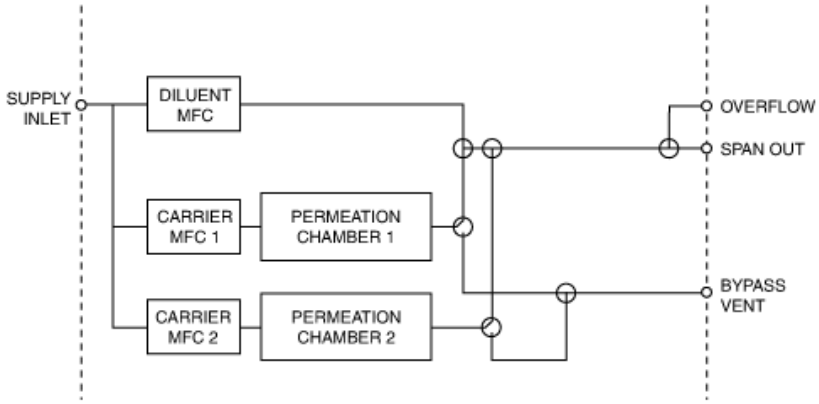


Figure 76 : Schéma décrivant le fonctionnant du générateur de vapeur MODEL 505 Dynacalibrator from VICI Metronics[8]

Le principe est les suivant, le tube à perméation contenant le COV d'intérêt est placé dans l'une des deux chambre (Permeation Chamber 1 ou 2) qui est chauffée à la température de fonctionnement de ce tube. En fonction du COV étudié cela va générer une concentration donnée en sortie de chambre. Afin de pouvoir choisir la concentration d'exposition (i.e. celle mesurée en « Span out », là où le tube de thermodésorption est branché) la concentration en sortie de chambre peut être diluée par un gaz vecteur dont le flux est contrôlé par un régulateur de débit massique ou « Mass Flow Controller » (MFC). Il faut noter qu'au vu de la géométrie de l'appareil le même flux de gaz diluent est appliqué aux deux chambres, ces dernières étant branchées en série. Le choix de la concentration d'une chambre va donc déterminer la concentration de la deuxième.
Cette technique présente plusieurs avantages :

- La possibilité d'exposer les tubes TD à de très faibles concentrations de COVs (ppm à dizaine de ppm) sans utiliser de solvants.
- La présence de deux chambres de perméation permet de créer un flux avec au moins deux COVs, si les tubes de perméations ont des températures de fonctionnement différentes ou jusqu'à quatre COVs en mettant deux à deux dans un même four les tubes ayant les mêmes températures de fonctionnement.

Un tube a été préparé avec 15 mg de MIL-160 puis activé 6 h à 130°C sous flux d'azote avant d'être exposé pendant 5 min à 5 ppm d'éthanol à un débit de 285 mL/min. Le tube a été ensuite désorbé selon le programme suivant : 30 min à 50°C, 30 min à 100°C, 30 min à 150°C et enfin 30 min à 200°C. Aucune saturation n'a été observée, cette technique semble ainsi être plus adaptée que le CSLR à l'utilisation recherchée. Ce générateur de vapeur a donc été retenu pour la suite.

2.3 Paramètres d'exposition et analyse GC-MS

2.3.1 Fiabilité de la méthode

La question s'est posée de savoir si les COVs dans les tubes étaient adsorbés dans les pores du matériau ou sur la paroi (voire simplement entre les particules) étant donné que la poudre compactée pouvait limiter fortement la diffusion des molécules au sein des adsorbants.
Afin de vérifier cela, il est nécessaire de comparer un tube contenant un matériau poreux (MIL-160) et un contenant un matériau non poreux (benzène-1,3,5 tricarboxylique (BTC)). Si des résultats similaires sont obtenus pour ces deux tubes alors l'adsorption est liée au compactage et non pas la présence de pores. Ainsi, deux tubes ont été préparés, avec le premier contenant 15 mg de MIL-160 et le second 30 mg de BTC. La masse a été augmentée pour le tube avec le ligand non poreux, afin que le volume occupé dans les deux tubes soient équivalents. Les tubes ont été exposés pendant 5 min à 5 ppm d'éthanol puis désorbés chacun pendant 30 min à plusieurs températures différentes : 50°C, 100°C, 150°C et 200°C, pour le MIL-160 et 50°C, 100°C et 115°C pour le BTC. Une température de désorption plus faible a été utilisée pour le BTC afin de ne pas dégrader thermiquement ce composé organique.
L'aire sous chacun des pics d'un chromatogramme est proportionnelle à la masse de l'espèce détectée. La Figure 77 montre les résultats pour la désorption d'éthanol pour les deux tubes décrits précédemment.

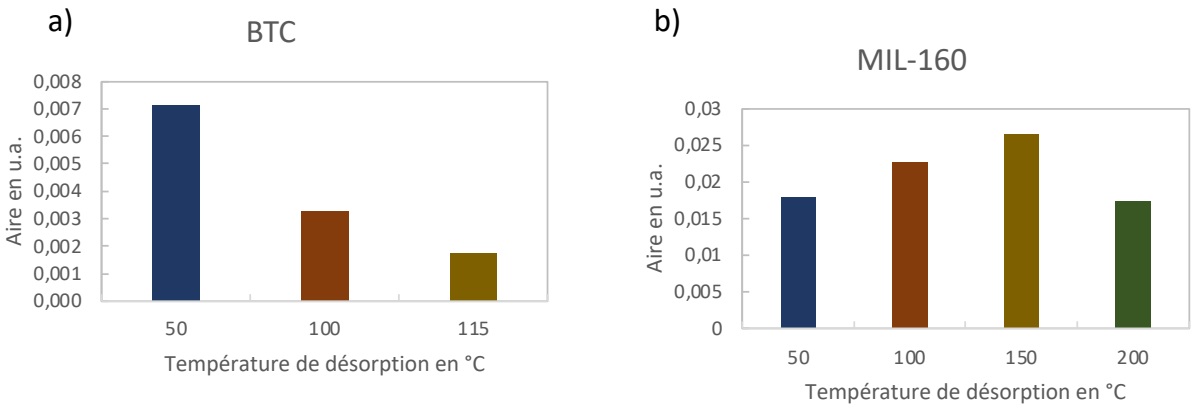


Figure 77 : Histogrammes représentant l'aire calculée sous le pic d'éthanol des chromatogrammes obtenus après 4 désorptions successives de 30 min à 50°C, 100°C, 150°C et 200°C d'un tube contenant a) du BTC et b) du MIL-160

Le MOF et le ligand se comportent différemment. En effet, en termes de quantités adsorbées, le ligand BTC montre des aires plus faibles que celles du MOF (d'un facteur 10). De plus, alors que le MIL-160 montre un profil de désorption avec un maximum entre 100 et 150°C, le BTC voit la quantité retenue décroitre régulièrement avec la température. Cela s'explique par une adsorption importante du COV dans les pores du MOF, avec à la clé une meilleure tenue en température par rapport au ligand non poreux.

Afin de confirmer cette hypothèse, les tests ont été réitérés avec un mélange de COVs : chacun des tubes a été exposé pendant 5 min à 5 ppm d'éthanol et 2,3 ppm de toluène. Les résultats obtenus sont illustrés à la Figure 78.

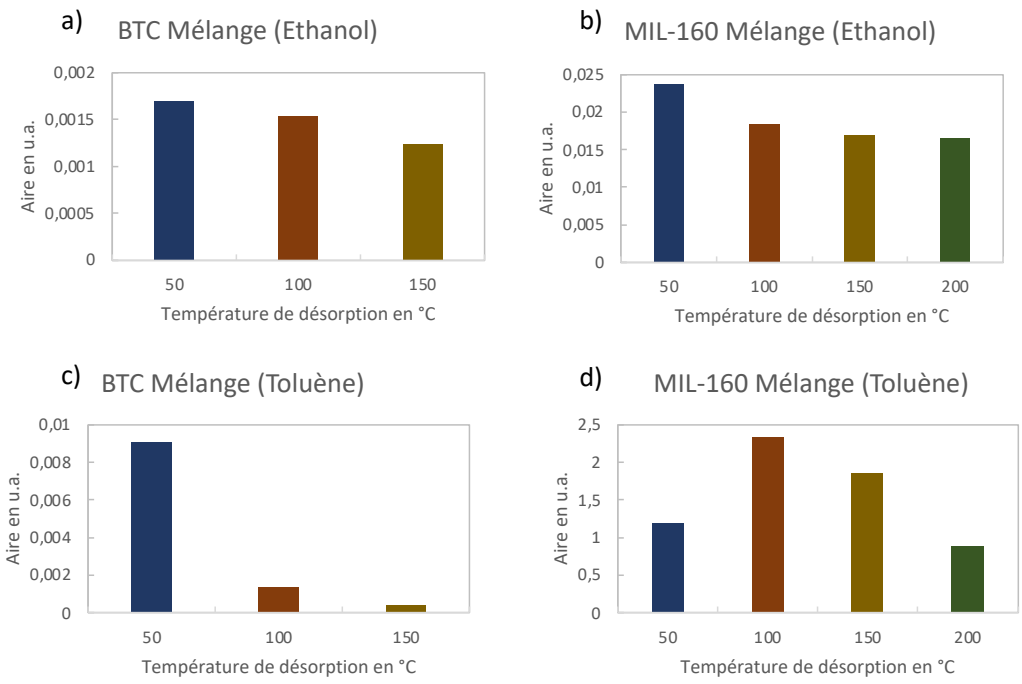


Figure 78 : Histogrammes représentant l'aire du pic d'éthanol et de toluène des chromatogrammes obtenus après 4 désorptions successives de 30 min à 50°C, 100°C, 150°C et 200°C d'un tube contenant a) du BTC et b) du MIL-160 et celle obtenue pour l'aire du pic du toluène pour ces mêmes désorptions c) BTC et d) MIL-160.

On observe peu de différences par rapport à l'étude de l'éthanol seul pour le tube contenant du BTC. Le 1-butanol et le toluène sont tous les deux très peu adsorbés dans ce tube comparativement à celui contenant le MIL-160. Cela indique que le MOF semble adsorber le COV et que la rétention de ce dernier n'est pas uniquement due à une retenue mécanique. Par ailleurs, la légère différence observée dans les quantités relatives d'éthanol (corps purs versus mélange) désorbées notamment à 150°C laisse suggérer des effets de co-adsorption (interaction adsorbat-adsorbat).

2.3.2 Protocole de désorption

Les Figure 77 et 5 ont montré qu'après chaque désorption, en particulier pour l'éthanol, l'absence d'une désorption complète. Ceci reflète donc, l'absence d'une régénération complète dans nos conditions.

Ainsi, afin d'optimiser ce protocole, plusieurs tests ont été effectués en répétant plusieurs fois le traitement thermique à la même température. Cela a conduit aux étapes suivantes : exposition d'un tube contenant du MIL-160 à 5 ppm d'éthanol pendant 5 min suivie d'une désorption une, trois et cinq fois pendant 30 min à chacune des températures (Annexe 4). Cette étude a montré que le nombre d'étapes de désorption ne change pas la tendance générale avec cependant une décroissance plus nette après cinq désorptions à chacune de ces températures. Les mêmes tendances ont été observées pour les composés purs ou en mélange.

Néanmoins, effectuer 5 désorptions reste très chronophage car nécessitant une analyse GC-MS d'environ une heure après chaque désorption, soit au total, près de 21 h. Pour pallier à cela, trois désorptions au lieu de cinq ont été réalisées, tout en augmentant le temps de désorption de 30 min à 1 h pour conserver la durée totale de la désorption. Cela a donné des résultats similaires, décrits dans l'Annexe 4.

Par conséquent, pour la suite, ce protocole a été retenu et fixé à 3x1 h par température.

2.3.3 Répétabilité

Afin de s'assurer de la reproductibilité de ce protocole, un test supplémentaire a été réalisé. Deux tubes ont été préparés avec 15 mg de MIL-160 et 100 mg de laine de verre puis été activés pendant 5 h à 180°C sous flux de N_2. Ils ont ensuite été exposés pendant 5 min à un flux de 250 mL/min composé de 5 ppm d'éthanol et 2,3 ppm de toluène. Le protocole de désorption utilisé est celui de 5 x 30 min par température. Les histogrammes obtenus sont illustrés à la Figure 79 et les courbes de calibration correspondantes (masses) sont en Annexe 5.

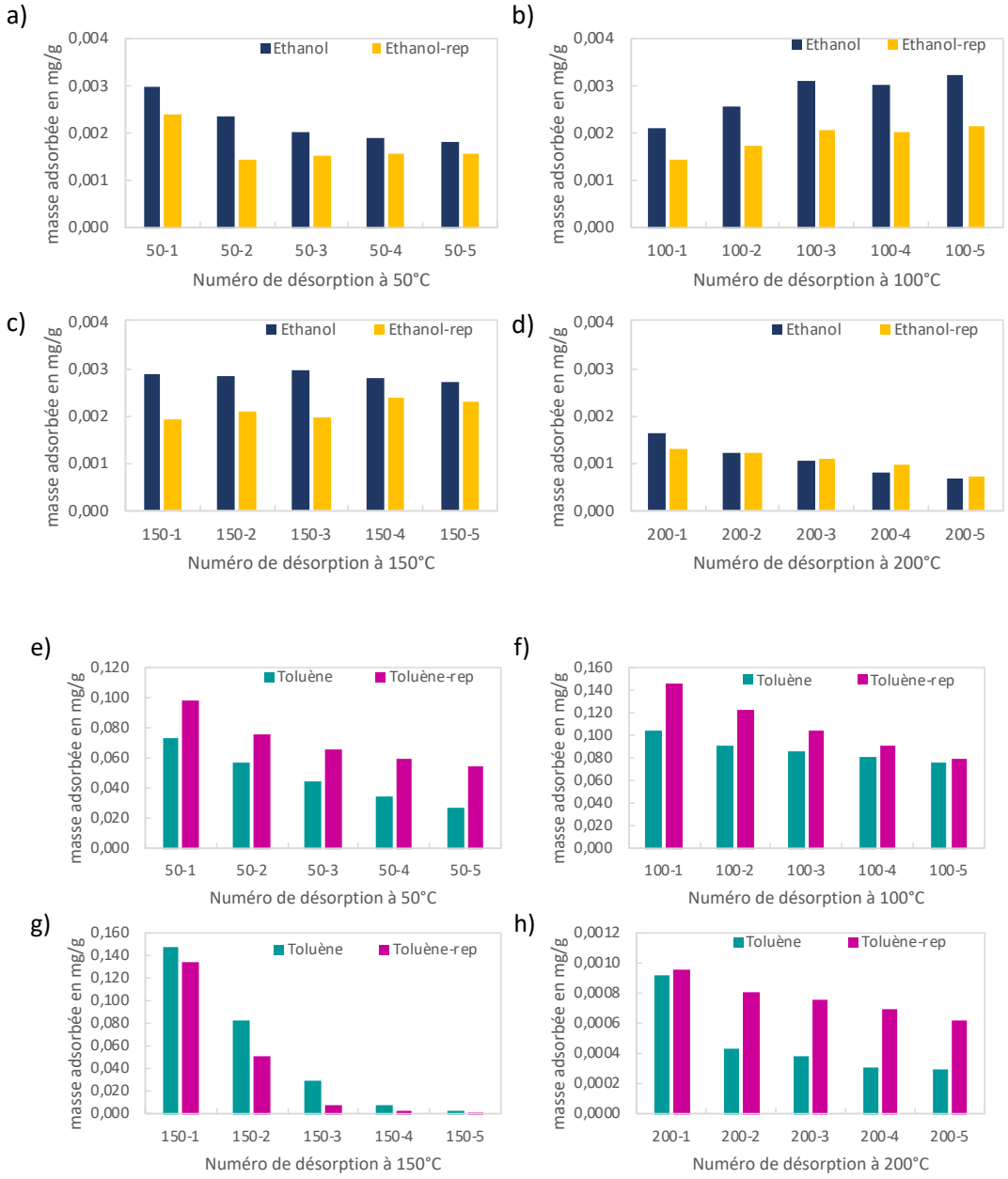


Figure 79 : Profils de thermodésorption après 5 désorptions successives pour chaque température pour deux tubes préparés et activés dans les mêmes conditions. Les capacités pour l'éthanol sont décrites pour a) 50°C, b) 100°C, c) 150°C et d) 200°C, et pour le toluène e) 50°C, f) 100°C, g) 150°C et h) 200°C[5]

[5] La mention rep (répétition) désigne les résultats obtenus pour le deuxième tube

Ces résultats montrent une très bonne répétabilité des mesures. En effet, la tendance sur les quantités désorbées par pas de température, pour les 2 composés sont les mêmes. A noter que, des différences sur les quantités désorbées à 50°C, peuvent être dues à des différences de compactage de la poudre dans les tubes. En effet, même s'ils ont tous été préparés dans les mêmes conditions, il est parfois difficile de contrôler la pression manuellement exercée sur la poudre lors de leur remplissage. Ces différences sont particulièrement visibles à 50°C, car elles relèvent d'une différence de rétention physique (i.e., interparticulaire) et pas d'une différence d'adsorption, les COVs sont donc facilement désorbés.

A partir des histogrammes, nous pouvons ainsi calculer les capacités de COV adsorbées (Tableau 20).

Tableau 20 : Récapitulatif des capacités d'adsorption obtenues pour le 1-butanol et éthylbenzène en mélange sur deux tubes préparés de manière identique.

	Éthanol	Toluène
Tube 1	0,05 mg/g	0,94 mg/g
Tube 2	0,03 mg/g	1,10 mg/g
Erreur relative	35%	11%

2.3.4 Calibration

Afin de pouvoir obtenir des résultats quantitatifs à l'aide d'une analyse GC-MS, il est nécessaire de préparer des courbes de calibration. Différentes solutions contenant les molécules cibles ont été préparées. Dans un premier temps, une solution à 5 mg/mL en éthylbenzène, 1-butanol et acétaldéhyde dans du méthanol a été obtenue en ajoutant 50 mg de chacun des composés dans 10 mL de méthanol. A partir de cette solution mère, plusieurs solutions filles de 1 mL ont été obtenues par dilution pour aboutir à des concentrations de : 0,005 , 0,01, 0,05, 0,1, 0,5, 1 et 5 (en mg/mL).
Pour obtenir les courbes de calibration, 1 µL de chacune de ces solutions a été analysé par GC-MS via l'outil d'injection liquide. Chacune des solutions a été étudiée trois fois afin de confirmer la répétabilité d'injection. Ainsi, les courbes de calibration obtenues correspondent à une fourchette de 0,005 µg à 5 µg de molécules cibles.
L'utilisation d'un solvant de dilution nécessite d'imposer un délai de solvant. Ce dernier correspond au temps durant lequel le détecteur MS est fermé afin qu'il ne soit pas saturé et donc détérioré par la détection du signal correspondant au solvant. Ce délai appliqué correspond ainsi au temps de rétention du solvant. Ainsi, il est judicieux d'utiliser un solvant moins bien retenu par la colonne que les espèces de l'étude, afin de ne pas impacter leur détection par ce délai. En général et dans notre cas, le méthanol est utilisé. Cependant, l'acétaldéhyde, une des molécules de l'étude, présente une moins bonne rétention que le méthanol. Il n'a pas pu être détecté par le GC-MS et observé sur les chromatogrammes de calibration. Par souci de temps, il a été décidé que pour les analyses en TD-GC-MS, l'attention ne serait portée uniquement que sur l'éthylbenzène et le 1-butanol.
Les courbes de calibration obtenues sont décrites à la Figure 80. Les points tracés correspondent à la moyenne des trois injections réalisées.

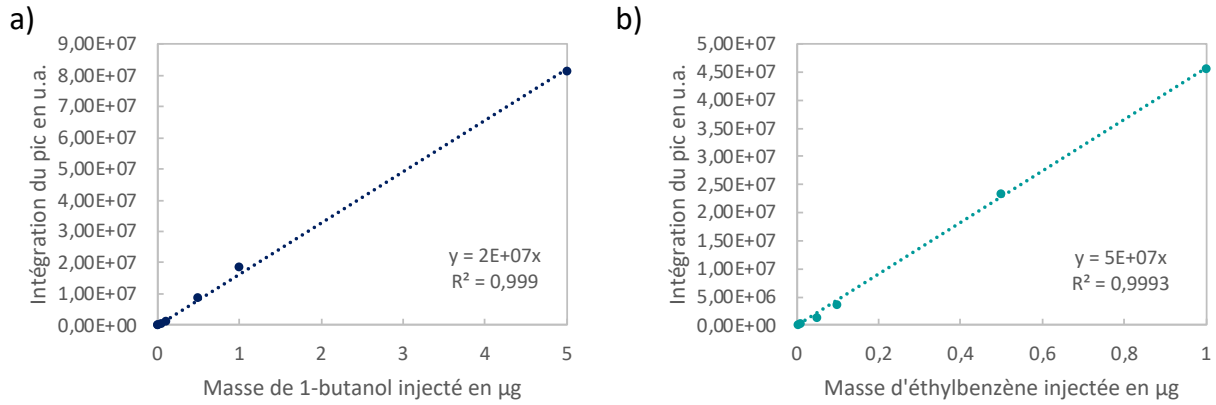


Figure 80 : Courbes de calibrations obtenus pour le a) 1-butanol et b) toluène

Il faut noter que pour l'éthylbenzène, la quantité maximale injectée est ici de 1 µg et non pas 5 µg comme pour le 1-butanol. En effet, le pic obtenu à 5 µg d'éthylbenzène était saturé et n'a donc pas pu être utilisé pour la calibration.

2.3.5 Résumé

Pour chaque expérience, 50 mg de laine sont, dans un premier temps, insérés dans le tube et tassés légèrement à l'aide d'une spatule. Sont ensuite ajoutés 15 mg de l'adsorbant en poudre puis 50 mg de laine pour immobiliser la poudre de MOF entre les deux parties de la laine et réduire au maximum le volume mort.

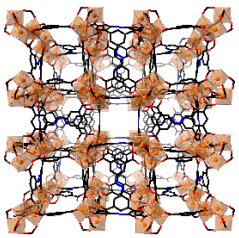
Les tubes obtenus sont activés à l'aide du conditionneur de tubes MARKES TC-20 pendant 15 h à 180°C sous flux d'azote.

Une fois les tubes conditionnés, ils sont exposés à l'aide du générateur de vapeur MODEL 505 Dynacalibrator from VICI Metronics pendant 5 min avec un flux d'azote de 250 mL/min. Lorsque le 1-butanol est étudié, ce flux a une concentration de 4,6 ppm. Pour l'éthylbenzène, elle est de 3,6 ppm. En mélange, les mêmes concentrations ont été utilisées.

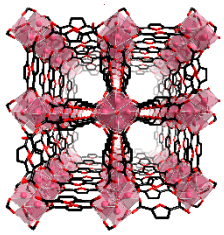
Après exposition, les tubes sont analysés via TD-GC-MS. Ils sont désorbés 3 fois pendant 1 h à chacune des températures (50°C, 100°C, 150°C et 200°C). Le flux obtenu est ensuite envoyé vers le GC avec un split de 70mL/min et est analysé via le GC Agilent 8890 GC Systems et le détecteur MS Agilent 5977B GC/MSD.

3 Résultats et discussion

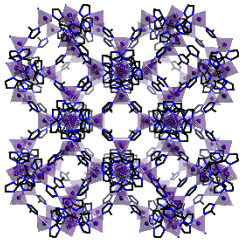
Au vu de l'aspect très chronophage du protocole TD-GC-MS seulement quatre MOFs ayant montré les résultats les plus intéressants pour la capture de COVs en chambre environnementale (MIL-127(Fe), MIL-140-B(Zr), MIL-160(Al) et ZIF-8(Zn) ; (Figure 81), ont été sélectionnés pour cette étude.



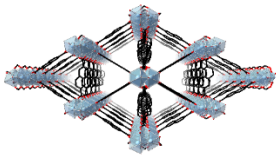
MIL-127
Microporosité
Amphiphile avec cages et tunnels
OMS
Acidité Bröndsted



MIL-160
Microporosité
Tunnels hydrophiles
Acidité Bröndsted (ponts µ-OH)



ZIF-8
(Basolite Z1200)
Microporosité
Cages hydrophobes



MIL-140B
Microporosité
Tunnels hydrophobes

Figure 81 : Propriétés des MOFs retenus pour l'étude par TD-GC-MS.

Ces MOFs sont suffisamment différents pour étudier l'influence sur l'adsorption de COVs en mélange de des paramètres suivants : OMS, sites de Bronsted, taille et type de pores (tunnels, cages) mais également de la balance hydrophile/hydrophobe.
Pour rappel en présence d'humidité relative, l'ordre de performance (cf. Chapitre 2) était le suivant pour les matériaux sélectionnés :

- 1-butanol : MIL-127 > MIL-140B > MIL-160 = Charbon Actif > ZIF-8.
- Éthylbenzène : ZIF-8 = Charbon Actif > MIL-140B > MIL-127 > MIL-160.

A noter que la concentration d'exposition en COV (4,6 ppm pour le 1-butanol et 3,62 ppm) est très faible pour l'analyse en TD-GC-MS, les MOFs seront donc étudiés dans leur zone de Henry[6]. Elle correspond ainsi aux pressions de polluants pour lesquelles l'adsorption est particulièrement régie par l'affinité adsorbant-adsorbat.
Notons également que cette étude par TD-GC-MS est réalisée sans contrôle de l'humidité relative. En effet, les MOFs sont activés à 180°C pendant 15 h ce qui permet d'éliminer les molécules d'eau présentes dans les pores. Cependant à plusieurs reprises pendant le protocole les tubes sont ouverts pendant un court laps de temps (à la fin de l'activation, avant et après le branchement au générateur). Il y alors des risques d'exposition de l'échantillon à l'humidité de l'air ambient sans contrôle. Dans tous les tableaux décrits ci-après, lorsqu'une valeur est précisée, elle correspond à l'humidité relative extérieure relevée à Paris Montsouris[7] le jour de l'exposition du tube [8]. L'ensemble de ces relevés d'humidité est récapitulé dans le Tableau 34.

3.1 MOFs hydrophobes.

3.1.1 1-butanol

Deux des quatre MOFs retenus sont hydrophobes : ZIF-8 et MIL-140B. En présence d'eau (chambre environnementale), ces deux MOFs avaient par ailleurs montré des résultats encourageants pour l'éthylbenzène mais leurs performances pour la capture du 1-butanol étaient assez différentes. Une explication avait été suggérée en lien avec la différence de morphologie des pores avec notamment, de par la structure linéaire du 1-butanol, des interactions -CH···π optimales pour les tunnels du MIL-140B.
Ces deux MOFs ont ainsi été comparés via le protocole TD-GC-MS pour l'adsorption du 1-butanol (Tableau 21 et Figure 82).

[6] Elle correspond à la zone à très faibles pression relative où l'isotherme d'adsorption peut être approximé à une droite.
[7] L'impact de l'humidité relative n'a été réalisé une fois les expériences faites, les relevés d'humidité n'ont donc pas pu être fait directement par nos soins. A l'avenir, un relevé d'humidité devra être fait avant chaque exposition.

Tableau 21 : Capacités d'adsorption du 1-butanol après exposition au générateur de vapeur pour le ZIF-8 et le MIL-140B.

	1-butanol
ZIF-8	0,16 mg/g
MIL-140B	0,33 mg/g

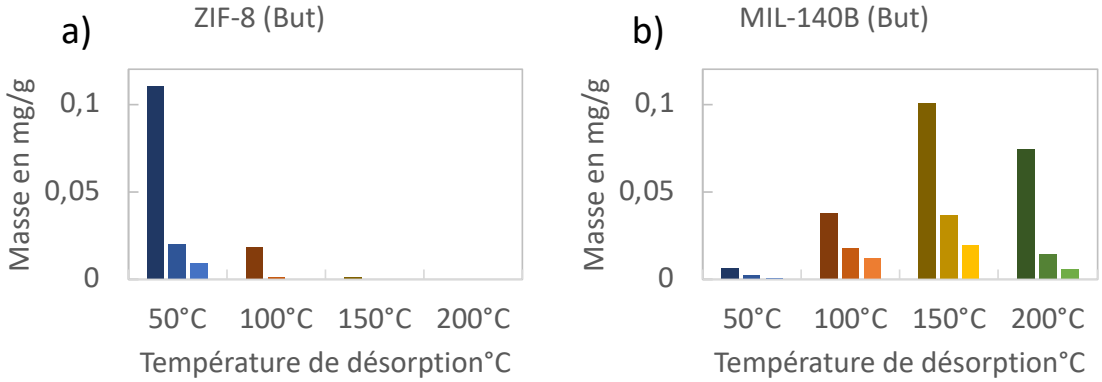


Figure 82 : Profil de thermodésorption après exposition pendant 5 min à 250 mL/min à 4,6 ppm de 1-butanol et 3 désorptions successives de 1 h pour chacune des températures (50°C, 100°C, 150°C et 200°C) du a) ZIF-8 et b) MIL-140B.

En termes de capacité, le MIL-140B adsorbe environ deux fois plus de 1-butanol que le ZIF-8. Des résultats similaires avaient été obtenus en chambre environnementale, ce qui confirme la meilleure performance du MIL-140B pour ce COV.

En ce qui concerne les profils de thermodésorption, alors que pour le ZIF-8, la désorption a lieu majoritairement à 50°C et un peu à 100°C, la désorption pour le MIL-140B débute à 100°C puis est maximale à 150°C puis 200°C. Cela confirme la présence d'interactions bien plus fortes dans le MIL-140B par rapport au ZIF-8.
En effet, le ZIF-8 ne possède aucun site particulier d'interaction au sein de sa structure. Il interagit avec les COVs uniquement via des interactions π···π ou -CH···π à partir de ses espaceurs organiques.
La différence entre ces deux MOFs , peut, une nouvelle fois, s'expliquer par la combinaison entre la présence d'interactions dispersives entre la chaîne carbonée du COV et la paroi des pores (-CH···π), le packing des molécules de 1-butanol mais aussi des liaisons hydrogènes entre la fonction -OH de l'alcool et les atomes d'oxygène de la chaîne inorganique du MIL-140B.
Cependant, la grande différence de température de désorption (50°C et 150°C-200°C) suggère une différence de force de liaisons plus marquée.
On peut alors penser qu'en plus des différentes physisorptions citées précédemment, pourrait s'ajouter la présence de défauts dans la charpente comme précédemment observé par Guillerm *et al*. suite à une étude par spectroscopie IR avec des sondes CO et pyridine, avec de faibles quantités d'OMS dans ce MOF[9]. Ils avaient déterminé que cette quantité de défauts était d'environ 25 µmol/g. Même si les synthèses des deux MIL-140B (celui étudié et celui de la littérature) sont différentes, on peut supposer que la quantité de défauts sera du même ordre de grandeur. Or la capacité adsorbée de 1-butanol par le MIL-140B est de 0,33 mg/g soit 4,5 µmol/g, ce qui est bien en deçà de la quantité de défauts et donc de la saturation de ces sites. L'hypothèse d'une adsorption sur ces derniers est donc tout à fait plausible.
En effet et de manière générale, les MOFs au Zirconium (comme le MIL-140B) et notamment l'UiO-66 sont, bien connus comme étant sujet aux défauts, généralement de ligands induisant la présence d'OMS [10]. Cela pourrait ainsi, contribuer à la forte rétention du butanol dans les pores par interaction directe avec le -OH de l'alcool et ces OMS conduisant alors à une liaison de coordination entre ces deux entités.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode simple, permettant d'observer ces défauts [11], par comparaison des pertes de masses théoriques et expérimentales (Figure 83).

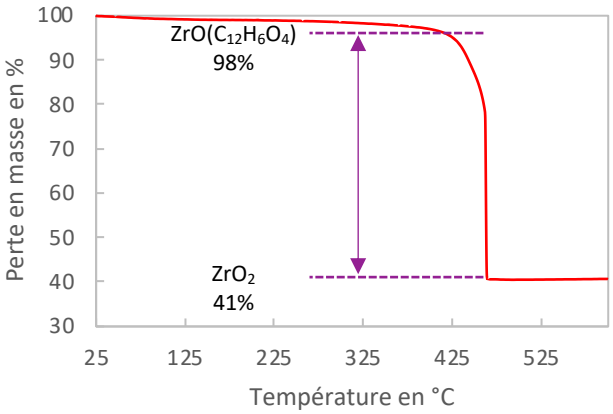


Figure 83 : Courbe ATG du MIL-140B obtenue sous flux de O_2 avec une rampe de 3°C/min de 25°C à 600 °C

La formule du MIL-140B est la suivante : ZrO(L), L étant le ligand qui est le 2,6 napthalene dicarboxylate ou $C_{12}H_6O_4^{2-}$. Le rapport théorique entre la masse de MOFs et la masse d'oxyde formée est de 38% (calculée pour une mole des espèces à partir de leur masse molaire). Ce rapport de masse peut être obtenu expérimentalement en comparant la perte de masse obtenu avant perte du ligand (98%) et après la perte du ligand, c'est-à-dire quand tous les oxydes se sont formés (41%). On obtient alors un rapport expérimental de 42%. Sous réserve de l'absence d'oxyde de zirconium en impureté, on peut émettre l'hypothèse que ce MOF possède une quantité non négligeable de défauts de ligands dans sa structure. Pour pouvoir quantifier ces défauts avec précisions, des mesures d'adsorption d'eau voire des études par spectroscopie IR in situ devraient être réalisées.
La présence de défauts peut être bénéfique pour la capture de COVs polaires. La densité des OMS, ainsi que la distribution de la taille des pores et la surface spécifique peuvent, par exemple, être modifiées après intégration de défauts[12]. Dans le cas de l'UiO-66, il a été montré que de l'eau ou autres molécules de solvants se coordinent sur ces sites insaturés[13], [14]. Ces sites peuvent également être d'intérêt pour capturer les COVs. Cette hypothèse expliquerait également les différences observées entre les études expérimentale et théorique. En effet, en modélisation seules des structures sans défauts sont étudiées.

Résumé : En cas d'absence de sites particuliers (ZIF-8), l'adsorption du 1-butanol est régie uniquement par des interactions de types faibles (-CH···π, packing) conduisant à une mauvaise rétention du COV (désorption dès 50°C). Une manière de pallier à ce problème est l'intégration d'OMS dans la structure par le biais d'une quantité limitée de défauts de ligands (MIL-140B). Ces OMS sont alors à l'origine de liaisons de coordination avec le groupement hydroxyle de l'alcool et un très bon stockage sans fuite est observé (désorption majoritaire à 150°C).

3.1.2 Éthylbenzène

Ces deux MOFs ont également été étudiés pour l'adsorption de l'éthylbenzène (Tableau 22 et Figure 84).

Tableau 22 : Capacités d'adsorption d'éthylbenzène obtenues pour le ZIF-8 et le MIL-140B.

	Éthylbenzène
ZIF-8	0,26 mg/g
MIL-140B	0,57 mg/g

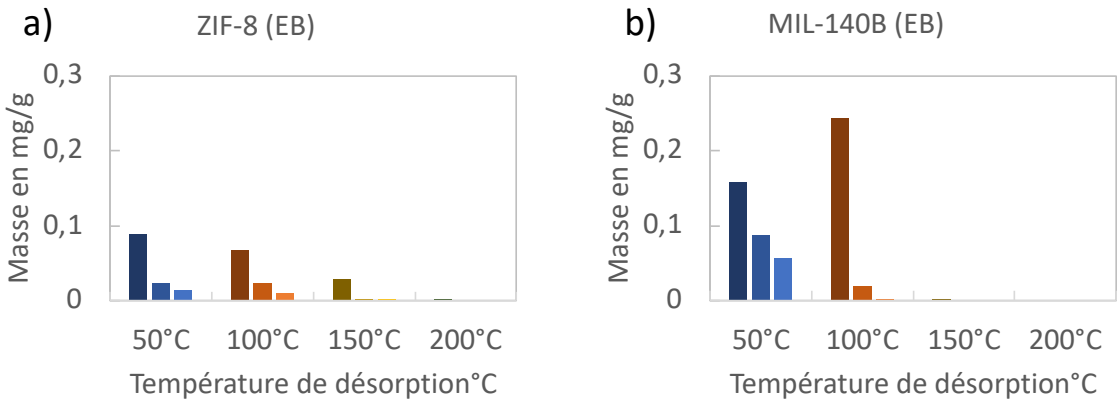


Figure 84 : Profil de thermodésorption après exposition pendant 5 min à 250 mL/min à 3,6 ppm d'éthylbenzène et 3 désorptions successives de 1 h pour chacune des températures (50°C, 100°C, 150°C et 200°C) du a) ZIF-8 et b) MIL-140B.

En termes de capacité, le MIL-140B est à nouveau plus performant que le ZIF-8. Ce résultat est plus surprenant par rapport à ceux obtenus en chambre environnementale où des performances similaires avaient été obtenues. Le caractère aromatique des deux ligands peut être comparé, celui du naphtalène (MIL-140B) étant plus fort que celui de l'imidazole (ZIF-8), des interactions plus favorables sont donc envisageable pour le MIL-140B.
De plus, entre ces deux études (chambre environnementale et TD-GC-MS) les modes d'exposition sont différents : lente et statique en chambre contre rapide et sous flux pour le TD-GC-MS. La différence de capacité observées est sans doute liée à la manière dont le ZIF-8 adsorbe les aromatiques en fonction du type de conditions expérimentales (statique, dynamique etc.) de par la flexibilité de sa paroi liée à ses fenêtres de petites tailles (cf. Chapitre 1 section 4.2.2.1.) qui est un phénomène cinétique.

Par ailleurs, les températures de thermodésorption assez proches laissent penser que l'adsorption d'éthylbenzène est régie par le même type d'interaction pour ces deux MOFs. En effet, dans les deux cas, l'éthylbenzène commence à désorber à 50°C avec une désorption majoritaire à 100°C.
Si l'on se focalise sur le ZIF-8 et que l'on compare ce comportement avec celui obtenu pour le 1-butanol (section 3.1.1), la majorité de la désorption a lieu à 50°C, en accord avec des interactions faibles de type CH···π. Pour l'éthylbenzène, en revanche, la température de désorption a lieu dès 50°C mais est également importante à 100°C, en accord avec des interactions plus fortes, de type π···π entre le groupement aromatique du COV et la charpente des MOFs, combinées à des interactions CH···π et à du packing de molécules.
Les interactions ZIF-8-EB et MIL-140-EB restent cependant plus faibles que pour celles entre le MIL-140B et le 1-butanol, en lien avec la présence d'OMS et de liaisons hydrogènes entre ce COV polaire et ce MOF.

Résumé : Pour ces deux MOFs (MIL-140B et ZIF-8), l'adsorption de l'EB est régie par les mêmes types d'interactions (profils de désorption similaires) dont la force est intermédiaire entre celles obtenus pour le couple ZIF-8-But (-CH···π) et MIL-140B-But (combinaison liaisons de coordination, hydrogènes, -CH···π), suggérant un recouvrement π···π entre les pores des MOFs et l'aromatique du COV couplée à des --CH···π et du packing de l'EB. A noter que la capacité d'adsorption de ce 'gros' COV (diamètre cinétique élevé) est impactée par la petite dimension des fenêtres d'accessibilité aux pores du ZIF-8, dont la flexibilité est cinétiquement limitée.

3.1.3 Mélange de COVs

Dans une application automobile, les odeurs peuvent être des combinaisons de COVs. Les tubes contenant les MOFs ont ainsi été exposés à un flux constitué de 1-butanol et éthylbenzène (Tableau 23 et Figure 85).

Tableau 23 : Capacités d'adsorption 1-butanol et d'éthylbenzène pour le ZIF-8 et le MIL-140B en corps purs (But et EB) et en mélange (But|EB).

	But	EB	Mélange But | EB
ZIF-8	0,16 mg/g	0,26 mg/g	0,15 mg/g |0,20 mg/g
MIL-140B	0,33 mg/g	0,57 mg/g	0,30 mg/g | 0,49 mg/g

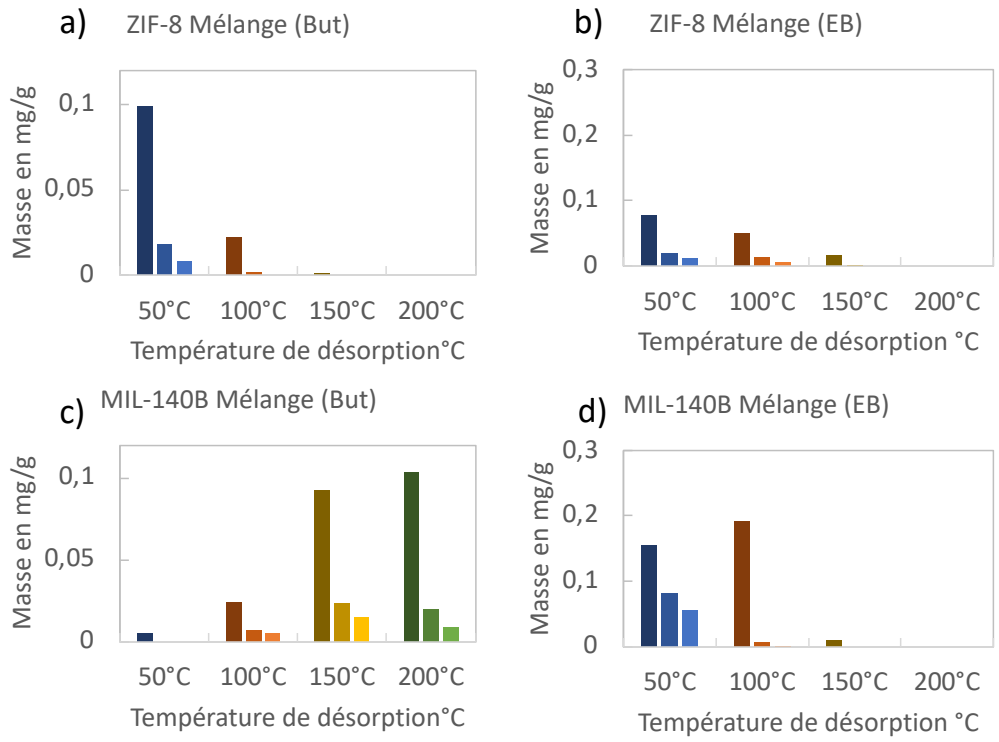


Figure 85 : Profil de thermodésorption après exposition pendant 5 min à 250 mL/min à 4,6 ppm de 1-butanol et 3,6 ppm d'éthylbenzène et 3 désorptions successives de 1 h pour chacune des températures (50°C, 100°C, 150°C et 200°C) du a) ZIF-8 (But), b) ZIF-8 (EB), c) MIL-140B (But) et d) MIL-140B (EB)

L'étude des capacités d'adsorption donne lieu à la même tendance. Le ZIF-8 adsorbe moins que le MIL-140B. Les diminutions observées entre les capacités en corps purs et en mélange sont de l'ordre de la marge d'erreur de la technique.

En termes de profils de désorption, il n'y a pas de différences significatives que ce soit en corps purs ou en mélange. Cela suggère que ces deux molécules sont, à priori, adsorbées sur les mêmes sites d'adsorption en corps pur et en mélange et qu'il n'y a dans ces conditions (concentration faibles) pas de compétitions au sein des pores pour ces deux COVs.

Résumé : Pour les MOFs hydrophobes, il n'y aucune différence entre l'adsorption en mélange et en corps purs que ce soit en termes de capacité d'adsorption ou de profils de désorption. Cela suggère que les interactions mises en jeu sont les mêmes dans les deux cas. De plus, l'absence d'impact du mélange sur les capacités d'adsorption laisse à penser que les COVs ne sont pas gênés les uns par les autres dans les pores.

3.2 MOFs hydrophiles et amphiphiles

Les MIL-160 et MIL-127, MOFs considérés hydrophile et amphiphile, respectivement, se différencient des MOFs précédents de par la présence de sites actifs polaires en quantité importante (OMS et acidité de Bronsted, chapitre 1 section 4.2.1.) (Figure 86). On s'attend donc à un comportement différent vis-à-vis de l'adsorption de COVs, en particulier ceux polaires (ici le 1-butanol).

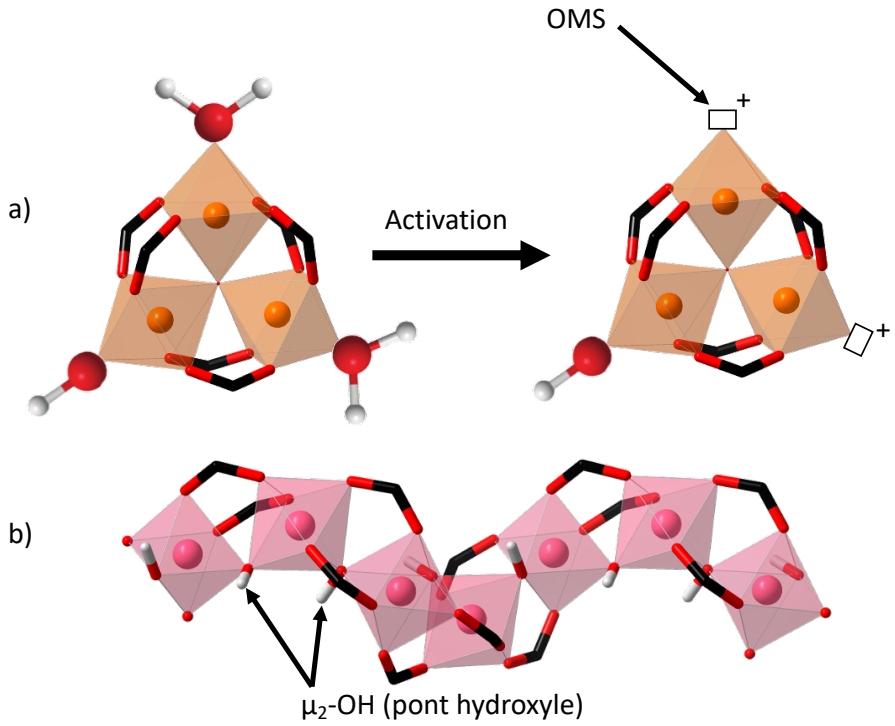


Figure 86 : Sites actifs : a) OMS sur un trimère du MIL-127 et b) Acidité de Brønstedvia pont hydroxyle (μ_2-OH) dans une chaîne hélicoïdale du MIL-160. Orange (Fe), Rose (Al), Noir (C), Rouge (O) et blanc (H).

3.2.1 1-butanol

3.2.1.1 Cas du MIL-160 et comparaison avec la Basolite A520

En présence d'eau, le MIL-160 avait montré des performances moyennes pour l'adsorption du 1-butanol à 50 ppm et 50 %HR. En tant que MOF hydrophile[15], dans ces conditions, il est attendu que ses pores soient totalement saturés en eau ; par conséquent il est plus que probable que le 1-butanol interagisse via des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau adsorbées ainsi que la charpente du MOF, avec sans doute un déplacement partiel des molécules d'eau par des molécules de butanol, en accord avec une probable énergie d'adsorption plus élevée pour cet alcool par rapport à l'eau.

Le MIL-160 capture (Tableau 24) plus de 1-butanol (capacité gravimétrique) que les MOFs hydrophobes étudiés précédemment (Tableau 21). Cela n'était pas le cas avec la chambre d'adsorption (cf. Chapitre 2 section 3.3.1) où le MIL-140B était plus performant que le MIL-160. Cela pourrait s'expliquer par la présence d'eau, empêchant l'adsorption du 1-butanol.

Il est, de plus, intéressant de comparer les résultats obtenus en TD-GC-MS pour le MIL-160 et la Basolite A520 car ce sont des MOFs relativement proches en termes de structure (pores unidirectionnels et chaîne d'aluminium) mais qui pourtant donnent des résultats très différents pour l'adsorption du 1-butanol en chambre d'adsorption (50% HR).

Tableau 24 : Capacités d'adsorption 1-butanol pour le MIL-160 et la Basolite A520.

	1-butanol
MIL-160	0,54 mg/g
Basolite A520	0,20 mg/g

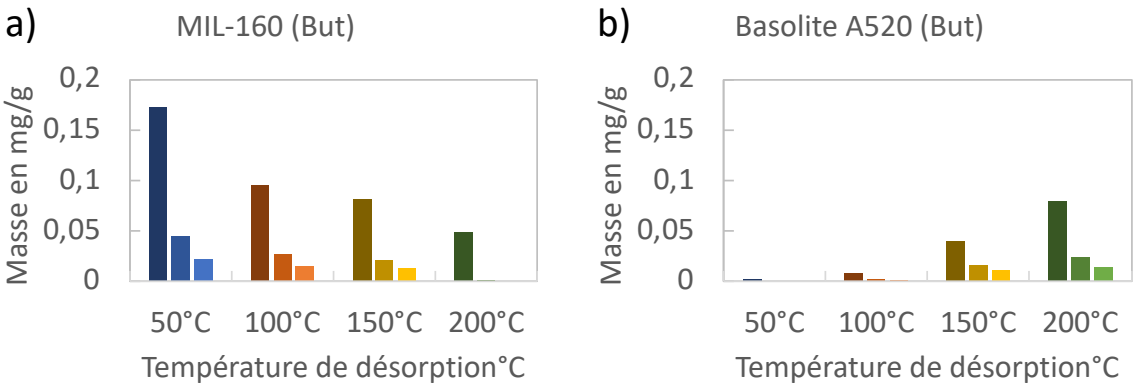


Figure 87 : Profil de thermodésorption après exposition pendant 5 min à 250 mL/min à 4,6 ppm de 1-butanol et 3 désorptions successives de 1h pour chacune des températures (50°C, 100°C, 150°C et 200°C) du a) MIL-160 et b) Basolite A520.

En termes de désorption (Figure 87), le MIL-160 libère le 1-butanol à partir de 50°C puis de manière décroissante à plus haute température. Cela pourrait indiquer des interactions faibles à modérées avec cet alcool en accord avec la présence de liaisons hydrogènes entre le groupement hydroxyle de la molécule et les sites acides de Brønsted(pont μ_2-OH des chaînes d'aluminium) et l'oxygène du furane, mais également des interactions dispersives (-CH···π) avec notamment les espaceurs organiques. A noter qu'à cela doit s'ajouter des interactions liées au phénomène d'empilement entre les différentes molécules de 1-butanol adsorbées mais aussi avec les molécules d'eau résiduelles.
La Basolite A520, quant à elle, ne désorbe pas le 1-butanol avant 100°C et sa désorption est majoritaire à 200°C, suggérant des interactions plus fortes, comparables à celles observées pour l'étude MIL-140B-But (section 3.1.1). Il est probable que des défauts de ligands présents dans le A520, identifiés précédemment comme étant associés à des OMS par E. Alvarez *et al* [16], soient à l'origine de cette meilleure affinité pour le 1-butanol et par conséquent sa désorption à une température nettement plus élevée.

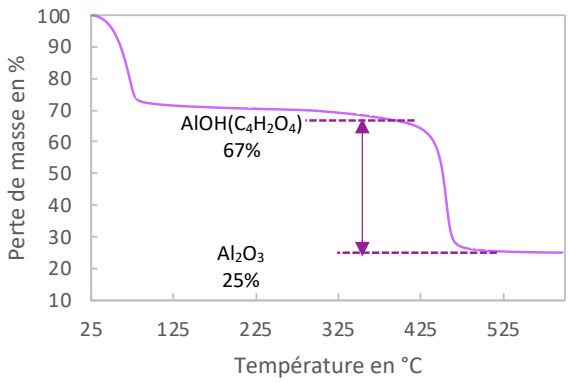


Figure 88 : Analyse thermogravimétrique de la Basolite A520 sous flux de O_2 avec une rampe de 3°C/min de 25°C à 600°C

Dans notre cas, le solide (Basolite A520) étant fourni par BASF, il est possible d'estimer par ATG si le MOF semble contenir des défauts comme ça avait été constaté par E. Alvarez pour la Basolite A520 de BASF. Ce dernier a pour formule théorique Al(OH)L (L :fumarate, $C_4H_2O_4^{2-}$). Le rapport théorique entre la masse de MOFs et la masse d'oxyde formée est de 32%. Comme pour le MIL-140B, ce rapport de masse peut également être obtenu expérimentalement via les pertes de masses obtenues en ATG (Figure 88). Ici, pour la Basolite il est de 37% (ratio entre Al_2O_3 et $AlOH(C_4H_2O_4)$), en accord avec la présence de défauts de ligands dans la structure. Cela confirme l'hypothèse précédente pour le 1-butanol conduisant ainsi à une température de désorption beaucoup plus élevée par rapport au MIL-160. De plus, la plus petite taille de pores pour le A520 peut également contribuer à une interaction globalement plus forte par un effet de confinement.

Pour revenir au MIL-160 et le butanol, une étude complémentaire a été réalisée. En effet, l'isotherme d'adsorption expérimentale a été comparée avec la capacité d'adsorption à 100 ppm calculée par DFT (collaboration, G. Maurin) dans des conditions similaires (Figure 89). Ils ont montré des différences très marquées qui n'étaient pas observées pour d'autres MOFs comme le MIL-127, par exemple.

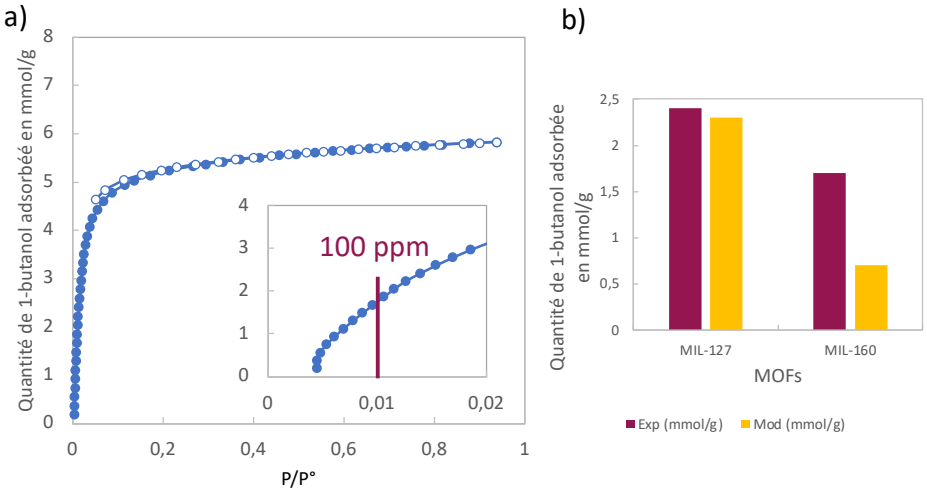


Figure 89 : a) Isothermes de 1-butanol collectée à 25°C sur le MIL-160, les symboles pleins représentent l'adsorption et les creux la désorption b) Capacités d'adsorption de 1-butanol obtenues à 100 ppm et 25°C expérimentalement (en rose) et par calcul théorique (en jaune).

En effet, si pour le MIL-127 les valeurs expérimentales et théoriques concordent bien, le MIL-160 adsorbe expérimentalement presque deux fois plus de 1-butanol que ce qui est calculé. Une hypothèse a alors été avancée impliquant une certaine flexibilité du matériau. En effet, il a été très récemment montré que le MIL-160 présente une flexibilité liée à une rotation de 5 à 10° de son ligand organique lors de l'adsorption de molécules, par exemple l'eau, [15][17], l'acétylène[18] ou certains hydrocarbures[19]. Ces effets ne sont toutefois pas pris en compte lors des calculs théoriques préliminaires où la structure est considérée comme étant rigide, ce qui pourrait expliquer les différences observées.
Ainsi afin de confirmer cette hypothèse, des expériences de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) en phase solide en rotation à l'angle magique (MAS) ont été réalisées par le Pr. E. Brunner (Dresde, Allemagne) et son équipe. Le MIL-160 a alors été étudié selon trois conditions différentes :

- MIL-160 avant activation contenant de l'éthanol (solvant de lavage) dans ses pores (rose)
- MIL-160 'sec', après activation (orange)
- MIL-160 après exposition au 1-butanol jusqu'à saturation (vert)

Les spectres ^{13}C CP-MAS (CP =polarisation croisée) obtenus sont décrits à la Figure 90.

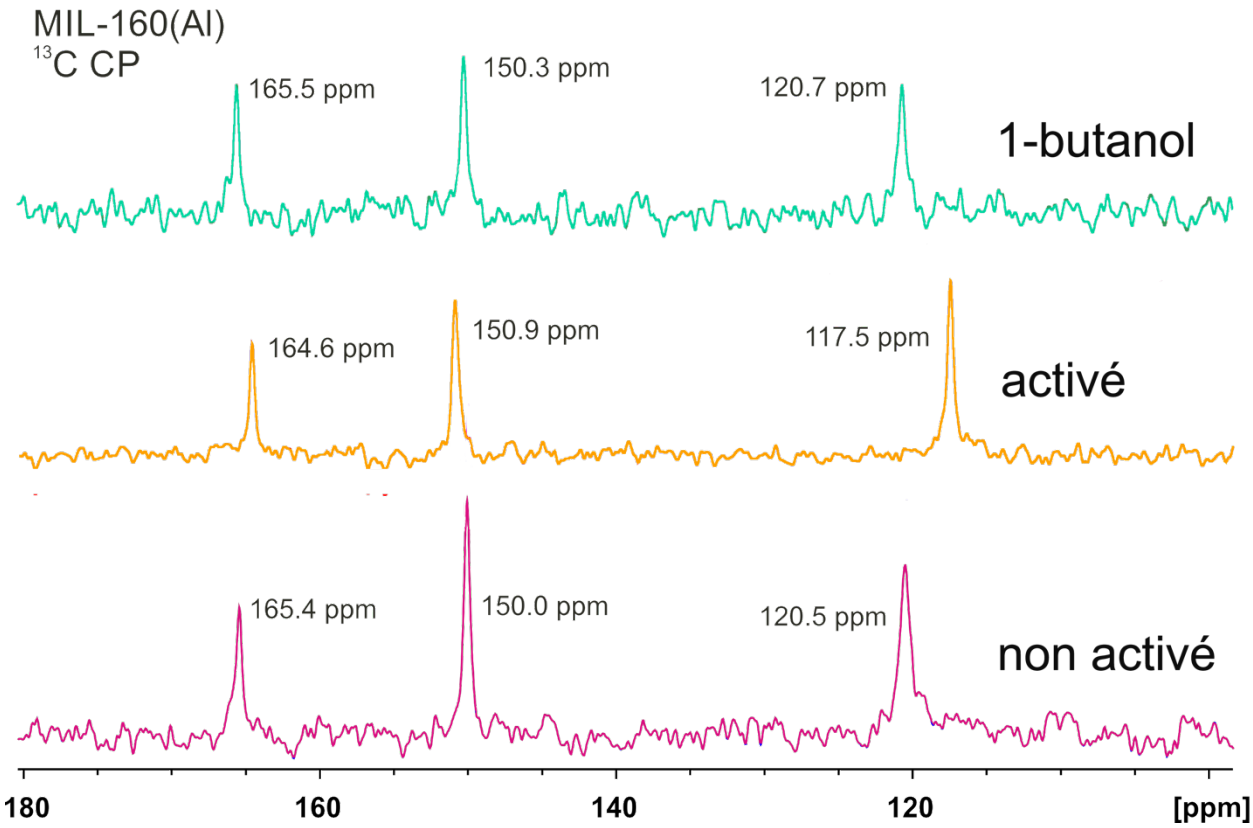


Figure 90 : Spectres RMN du ^{13}C CP-MAS dans la région 100-180 ppm pour le MIL-160 non activé en rose, activé en jaune et activé puis exposé au 1-butanol en vert, collectés par l'équipe du Prof. E. Brunner.

Ces spectres montrent des variations de déplacements chimiques plus ou moins marquées, la plus significative étant pour celle aux alentours de 120 ppm, en fonction du traitement subi par le MOF. En effet, le pic le moins déblindé (du C en position méta par rapport à l'hétéroélément du furane), se déplace de 117,5 ppm (MOF activé) à 120,7 ppm après exposition au 1-butanol. Un déplacement équivalent est également observé pour la structure contenant de l'éthanol (non activé). Un changement de déplacement du même ordre de grandeur a d'ores et déjà été décrit dans la littérature pour l'acétylène, attribué alors à un changement d'angle du groupement furane du ligand (Figure 91), lié à une rotation du ligand autour de l'axe reliant les atomes de carbones des 2 carboxylates[18]. Ici, ce décalage de 3 ppm serait associé à une rotation d'environ 13°.

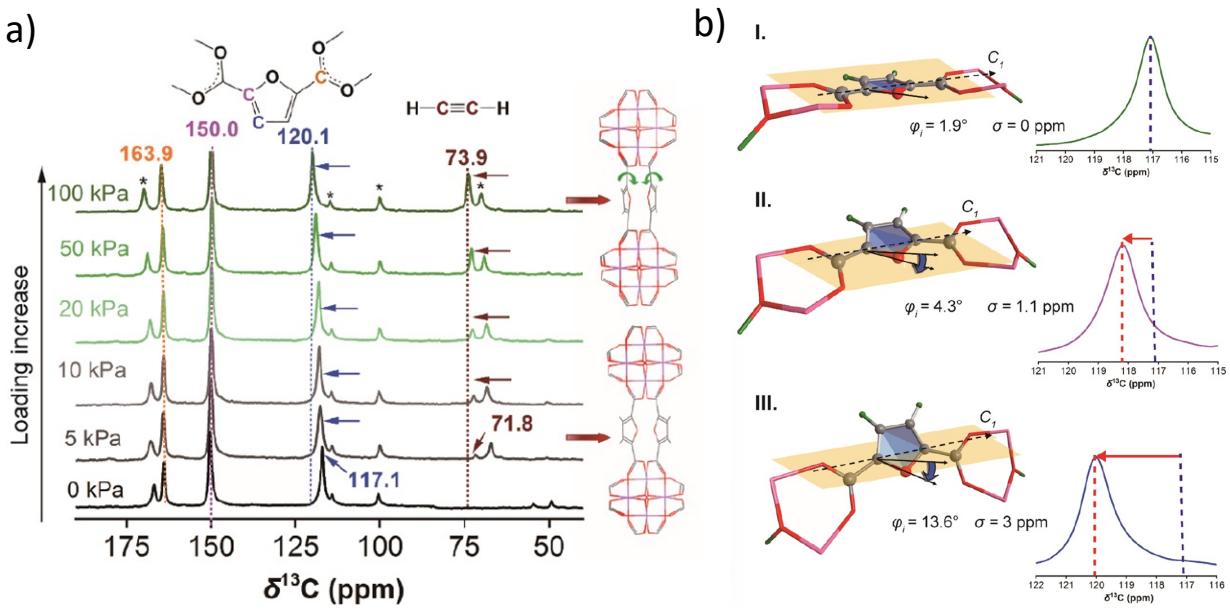


Figure 91 : a) Spectres RMN ^{13}C après exposition du MIL-160 à de l'acétylène et b) Changement d'angle du furane dans le MIL-160 et déplacements chimiques associés selon [18].

Ces résultats suggèrent un phénomène similaire pour l'adsorption d'alcool dans le MIL-160. Des études de RMN complémentaires avec l'éthylbenzène (moins polaire que le butanol) sont actuellement en cours. De plus, des études de modélisation sont prévues afin d'évaluer l'effet de la rotation sur la capacité totale du MIL-160 pour l'adsorption du butanol. Cette flexibilité pourrait également, expliquer pourquoi même si la désorption du 1-butanol a lieu majoritairement à 50°C et 100°C, en accord avec des interactions faibles décrites précédemment, une partie du 1-butanol est retenue jusqu'à 200°C

3.2.1.2 Cas du MIL-127 et comparaison avec le MIL-100

Le MIL-127 possède la particularité d'avoir des OMS sur ses trimères de fer lorsque le MOF est activé convenablement (Figure 86a). Les MOFs à trimères ont été étudiés pour différents COVs[20][21][22]. Ce type de MOFs a, notamment, démontré sa propension à capturer de manière très sélective les acides carboxyliques grâce à ces OMS même en conditions humides [23].

Le MIL-127 et le MIL-100, dont les briques inorganiques sont toutes deux composées de trimères de fer, avaient montré des résultats prometteurs en chambre d'adsorption pour l'adsorption du 1-butanol, ils ont donc été étudiés pour l'adsorption de ce COV par TD-GC-MS (Figure 92 et Tableau 25). La majeure différence qui existe entre ces deux MOFs est la taille de leur pore : microporeux (< 20 Å, ici 6 et 10 Å) pour le MIL-127 et mésoporeux (entre 20 Å et 500 Å, ici 25 et 29 Å accessibles via des fenêtres de 6 et 9 Å) pour le MIL-100.

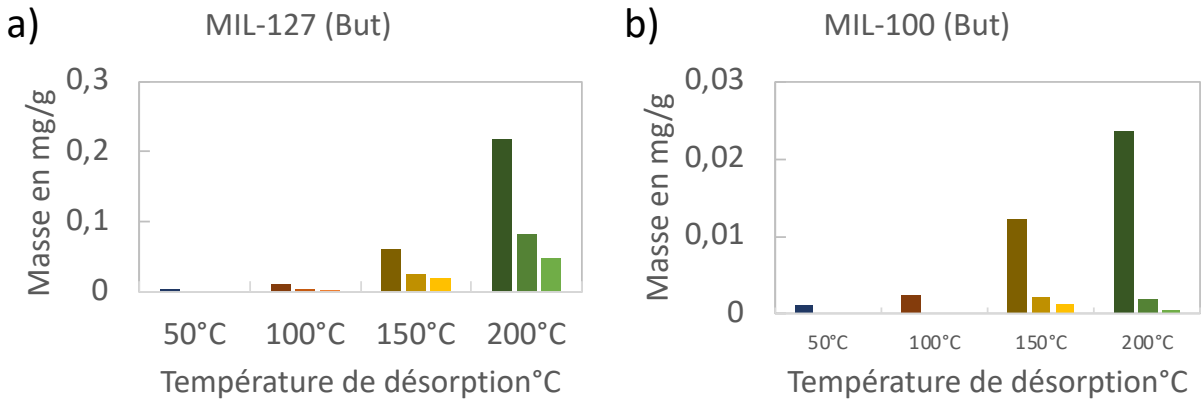


Figure 92 : Profil de thermodésorption après exposition pendant 5 min à 250 mL/min à 4,6 ppm de 1-butanol et 3 désorptions successives de 1 h pour chacune des températures (50°C, 100°C, 150°C et 200°C) du a) MIL-127 et b) MIL-100

Tableau 25 : Capacités d'adsorption 1-butanol pour le MIL-127 et le MIL-100 ainsi que les valeurs d'archive de l'humidité relative relevée à Paris Montsouris pour les dates associées tube [8].

	1-butanol	Relevé d'humidité
MIL-127	0,47 mg/g	40 %HR
MIL-100	0,05 mg/g	70 %HR

Pour ces MOF, les températures de désorption sont encore plus élevées que pour les autres, avec une désorption majoritairement à 200°C et donc un meilleur stockage sans fuites de cette molécule. Cela laisse penser à une interaction entre le 1-butanol et les OMS. En effet les MOF ont été activés à 180°C pendant 15 h ce qui est suffisant pour éliminer la majorité de l'eau de coordination[24].
La principale différence entre ces deux MOFs se manifeste au niveau de la capacité d'adsorption (Tableau 25), presque un ordre de grandeur supérieure pour le MIL-127 alors que le MIL-100 possède un volume poreux nettement plus important. Cette différence pourrait s'expliquer par l'effet de confinement plus favorable pour le MIL-127, MOF microporeux contre les cages mésoporeuses du MIL-100. Cependant, dans notre cas, les expériences sont faites dans la zone de Henry, à très faible concentration (4,6 ppm). L'interaction qui prévaut est ainsi celle entre les parois du MOFs et le COV, plutôt que celle au centre des cavités pour laquelle le phénomène de confinement est bénéfique. De plus, le profil de thermodésorption suggère une coordination du 1-butanol sur OMS des trimères de fer pour ces deux MOFs (désorption majoritaire à 200°C). Or, la récente étude de M.I. Severino *et al*. montre que lors d'une coordination sur ce type de site, pour l'acide acétique, la mésoporosité des cages n'impacte en rien les capacités d'adsorption des MOFs possédant des trimères[23][25]. Ce résultat est donc en contradiction avec cette observation. Il est également en contradiction avec ce qui avait été observé dans le chapitre 2 à la section 3.3.1. Ces deux MOFs avaient alors montré des capacités gravimétriques similaires pour l'adsorption du 1-butanol en chambre d'adsorption (statique en conditions humides). Si on s'intéresse à l'humidité relative extérieure relevée les jours où les tubes ont été exposés, récapitulées dans le Tableau 34, on s'aperçoit qu'elle était plus élevée pour le MIL-100 (70 %HR) que pour le MIL-127 (40 %HR). La compétition avec l'eau dans les pores pourrait alors expliquer ces écarts de capacités. En effet, pour ces deux MOFs, une grande différence est observable entre la quantité d'eau adsorbée en à 40%HR et à 70%HR (Figure 93)

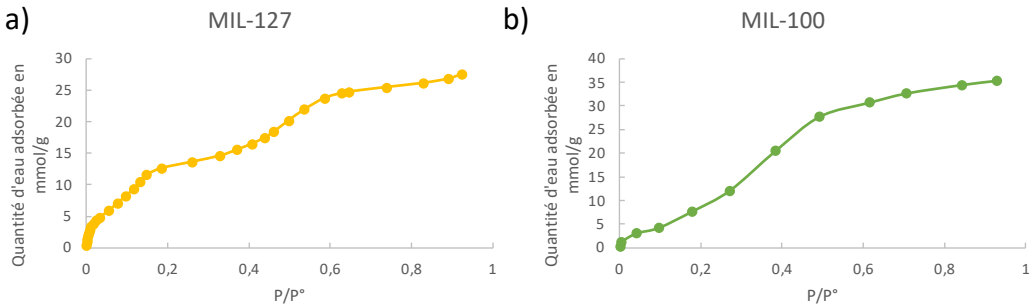


Figure 93 : Isothermes d'adsorption d'eau obtenus à 25°C pour a) MIL-127 mesuré au laboratoire b) MIL-100 d'après [23]

Pour l'acide acétique, que ce soit pour une exposition en mode statique (145 ppm) ou en percée (500 ppm sous flux), l'eau n'avait pourtant aucun effet sur la capacité d'adsorption. Dans notre cas en revanche, l'exposition est sous flux et pendant un temps très court (5 min) avec une concentration en 1-butanol très faible (4,6 ppm), l'eau semble alors avoir un impact. On peut supposer qu'il est lié à une modification de la cinétique d'adsorption d'autant plus défavorable que le taux d'humidité est élevé.

La morphologie des pores du MIL-100 présente de ce fait un désavantage pour l'adsorption du 1-butanol dans ces conditions (5 min et 4,6 ppm, en présence d'eau). En effet, ce MOF présente de larges pores (Figure 94a), 25 et 29 Å, mais accessibles au travers de fenêtres d'accès microporeuses (Figure 94b), respectivement 6 et 9 Å. Ainsi, en présence d'eau, la taille de ces fenêtres est encore plus réduite car les OMS associés aux trimères de fer, pointent vers leur centre. Or ces sites étant privilégiés pour l'adsorption de l'eau, cette dernière vient les encombrer et ainsi limiter l'accessibilité des pores (Figure 94c). Le 1-butanol, possédant de plus une chaîne carbonée C4 (hydrophobe), il sera d'autant plus gêné pour accéder à ces pores. Cette hypothèse peut alors expliquer, l'impact sur la cinétique d'adsorption (dans nos conditions) et donc les différences importantes observées entre le MIL-127 et le MIL-100.

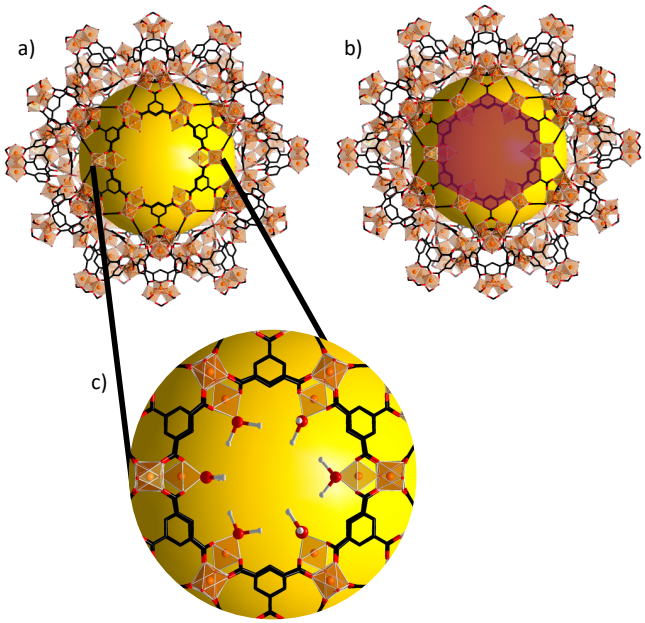


Figure 94 : a) Représentation de la plus petite cage du MIL-100 (Fe), la boule jaune correspondant à la taille du pore (29 Å) b) mise en lumière de la fenêtre d'accessibilité de ce pore par un hexagone rose (9 Å) et c) Zoom sur cette fenêtre et illustration de son encombrement par les molécules adsorbée sur les trimères de fer. Code Couleur : Rouge (O), Noir (C), Blanc (H) et Orange (Fe)

Afin de vérifier si l'eau impactait également la capacité d'adsorption du 1-butanol pour le MIL-127, l'expérience a été répétée sur plusieurs jours avec des niveaux d'humidité relative différents. Les résultats sont combinés à la Figure 95 et au Tableau 26.

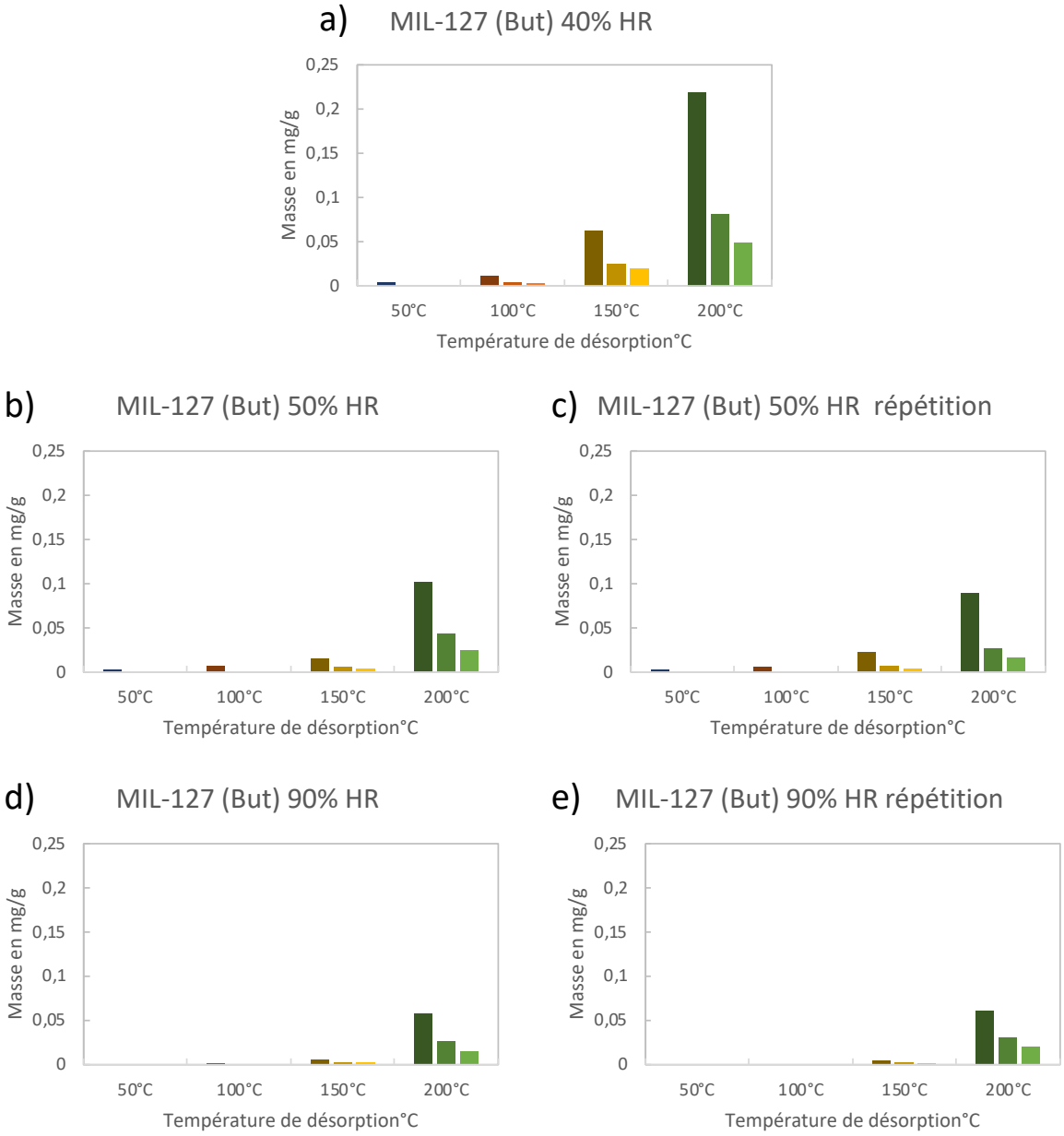


Figure 95 : Comparaison des profils de thermodésorption obtenus après exposition pendant 5 min à 250 mL/min à 4,6 ppm de 1-butanol et 3 désorptions successives de 1h pour chacune des températures (50°C, 100°C, 150°C et 200°C) du MIL-127 étudié a) le 29/07/2022(40% HR), b) et c) le 06/10/2022 (50% HR), et d) et e) le 14/10/2022 (90% HR)

Tableau 26 : Capacités d'adsorption 1-butanol pour le MIL-127 à trois dates différentes ainsi que les valeurs d'archive de l'humidité relative relevée à Paris Montsouris pour les dates associées tube [8].

	1-butanol	1-butanol répétition	Relevé d'humidité
MIL-127-27/07/2022	0,47 mg/g	/	40%
MIL-127-06/10/2022	0,20 mg/g	0,17 mg/g	50%
MIL-127-14/10/2022	0,13 mg/g	0,11 mg/g	90%

La Figure 95 montre que quelle que soit la date du test, les profils de désorption sont les mêmes ce qui indique que quelle que soit l'humidité relative le mode d'interaction entre le MOF et le COV reste inchangé. En revanche, en termes de capacité, plus l'humidité extérieure est élevée et plus la capacité d'adsorption du 1-butanol est faible. Il semblerait donc que même si l'humidité relative n'influence pas le mode d'interaction entre le 1-butanol et le MIL-127, sa présence affecte fortement les capacités d'adsorption pour un temps d'exposition donné. L'étude récente par M.I. Severino et al. a montré, pour les MOF à trimères de fer, que l'adsorption d'acide acétique, que ce soit à l'équilibre ou en percée (hors équilibre), n'était pas du tout affectée par la teneur en eau du mélange, en accord avec une chimisorption très favorable à l'acide acétique [23][25]. Ici la forte diminution lorsque la teneur en eau augmente laisse penser que si le butanol en vient à remplacer l'eau sur les OMS, cette compétition avec l'eau est nettement moins favorable thermodynamiquement et/ou cinétiquement pour le 1-butanol qu'elle ne l'est pour les acides carboxyliques.
Dans le Chapitre 2 section 3.3.1., la possibilité pour le butanol, en présence d'humidité avec les OMS occupés par l'eau, de venir remplacer l'eau sur ces sites métalliques avait été évoquée, comme cela a déjà été observé pour l'adsorption des acides carboxyliques [23][25].
Afin d'essayer de confirmer cette hypothèse, d'autres tubes contenant du MIL-127 ont été préparés avec une activation seulement à 100°C (contre 180°C pour le reste de l'étude), ce qui d'après la littérature ne permet pas de désorber l'eau de coordination[26]. Ces tubes ont ensuite été analysés via TD-GC-MS après exposition à un flux contenant 4,6 ppm de 1-butanol. Les données obtenues par l'analyse TD-GC-MS sont résumées sur les histogrammes de la Figure 96.

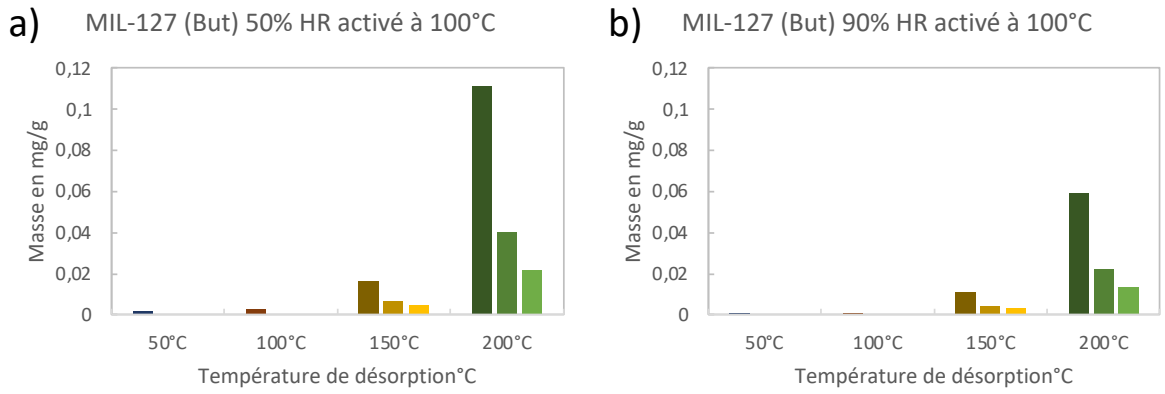


Figure 96 : Comparaison des profils de thermodésorption obtenus après exposition pendant 5 min à 250 mL/min à 4,6 ppm de 1-butanol et 3 désorptions successives de 1h pour chacune des températures (50°C, 100°C, 150°C et 200°C) du MIL-127 activé à 100°C et étudié a) le 06/10/2022 (50% HR) et b) le 14/10/2022 (90% HR)

En comparant les Figures 22 et 23, il faut noter que quelle que soit l'humidité relative ou la température d'activation, le mode d'interaction reste le même. Au vu de la température de désorption majoritaire (200°C), la coordination du 1-butanol sur les OMS des trimères restent l'hypothèse la plus probable. Un autre type d'interaction possible serait via des liaisons hydrogènes fortes entre l'eau coordinée et le 1-butanol, jouant alors le rôle d'acide de Brønsted [27]. Mais il est probable qu'on aurait alors des températures de désorption proche de celles observée avec le MIL-160 et le 1-butanol (3.2.1.1), i.e., avec une désorption à partir de 50°C, ce qui n'est pas le cas. Même si dans les deux cas, (activation 180°C et à 100°C), il y a tout de même une compétition avec l'eau, au vu des capacités d'adsorption en fonction de l'humidité relative. Ces deux conditions apportent tout de même des conclusions différentes :

- Activation à 180°C : Le MIL-127 a tous ses OMS libres et ses pores totalement vides. Lors de l'exposition, même en présence d'une humidité relative (non contrôlée), il existe une compétition entre le COV (ici 1-butanol) et l'eau pour ses sites libres et stériques pour pénétrer dans les pores. Cette configuration ne permet pas vraiment de conclure quant au remplacement de l'eau par le 1-butanol sur les OMS mais plutôt à une compétition cinétique entre ces deux molécules.
- Activation à 100°C : Le MIL-127 a ses OMS a priori totalement saturés en eau. Lors de l'exposition en présence d'une HR (non contrôlée), le 1-butanol va d'abord subir une compétition stérique et donc cinétique avec l'eau (lié à l'HR extérieure). Cependant, si les températures de désorption semblent indiquer une interaction forte par coordination (comme c'est le cas ici), cela implique forcément que le 1-butanol a remplacé une partie de l'eau dans la sphère de coordination du fer (OMS). Cette expérience permet donc de conclure quant au potentiel échange ou non.

Tableau 27 : Comparaison des capacités d'adsorption obtenues avec des MIL-127 activé à différentes températures (180°C et 100°C) sur plusieurs jours et les valeurs d'archive de l'humidité relative relevée à Paris Montsouris pour les dates associées tube [8].

MIL-127	180°C	180°C répétition	100°C	Relevé d'humidité
06/10/2022	0,20 mg/g	0,17 mg/g	0,21 mg/g	50%
14/10/2022	0,13 mg/g	0,11 mg/g	0,12 mg/g	90%

De plus, la comparaison des capacités d'adsorption obtenues pour des MIL-127 activés à 180°C et à 100°C (Tableau 27) montre que pour des expériences réalisées le même jour, il n'apparait aucune différence en fonction de l'activation. Cela est en accord avec des surfaces spécifiques similaires (valeurs de BET calculées de 1440 m^2/g et 1350 m^2/g respectivement) pour les solides activés à 180°C ou 100°C (voir Annexe 6). Ces capacités d'adsorption équivalentes quelle que soit l'activation va dans le sens d'un remplacement de l'eau par le 1-butanol dans la sphère de coordination du fer.
Des études en spectroscopie IR Operando, sont en cours au LCS à l'ENSICAEN, afin de valider cette hypothèse et savoir s'il y a remplacement de l'eau par le 1-butanol sur les OMS des trimères de fer ou non. L'impact de l'humidité relative sur l'adsorption, c'est-à-dire capacité d'adsorption qui diminue lorsque l'humidité augmente, serait plutôt relative à une limitation cinétique.
Si cette hypothèse est confirmée, cela pourrait vouloir dire que l'adsorption du 1-butanol par les MOFs à trimères de fer est favorisée, par effet cinétique notamment lorsque la température augmente. Celle-ci aurait deux effets bénéfiques : l'accélération de la cinétique d'adsorption mais également la diminution de l'humidité relative et donc une meilleure capacité d'adsorption du 1-butanol. Cette hypothèse expliquerait notamment les résultats observés par E. Alvarez *et al.* et décrits dans la section 4.2.2.2. du chapitre 1 [28]. En effet, il avait été observé que les MOFs (notamment le MIL-100 et le MIL-127) continuaient à adsorber une quantité croissante de COVs même lorsque la température avait été augmentée dans la chambre, passant de 25°C à 50°C.
Pour confirmer cette hypothèse, des expériences en percée sous flux humide à différentes températures seraient nécessaires, par exemple en partenariat avec l'équipe de Guy De Weireld de l'université de Mons.

Afin de voir si tous les MOFs de l'étude était ou non concernés par cet effet de l'humidité sur leur capacité d'adsorption, une série des tests a été réalisée avec le MOF hydrophobe ZIF-8, qui ne devrait pas ou peu être affecté par des changement d'humidité relative dans l'air de la pièce. En effet, en comparant les isothermes d'adsorption d'eau du MIL-127 et du ZIF-8 (Figure 97), alors que le ZIF-8 adsorbe très peu d'eau entre 40%, 50% et 90% HR (respectivement P/P°= 0,4 ; 0,5 ou 0,9) à

température ambiante, le MIL-127 quant à lui, adsorbe à 50 %RH plus de 2/3 de sa capacité totale, avec à la clé de grandes différences de capacité d'adsorption à l'équilibre en fonction de l'humidité. Ainsi, on s'attend à ce que le ZIF-8 soit beaucoup moins impacté par un changement d'humidité que ne l'a été le MIL-127 lors de cette étude par TD-GC-MS.

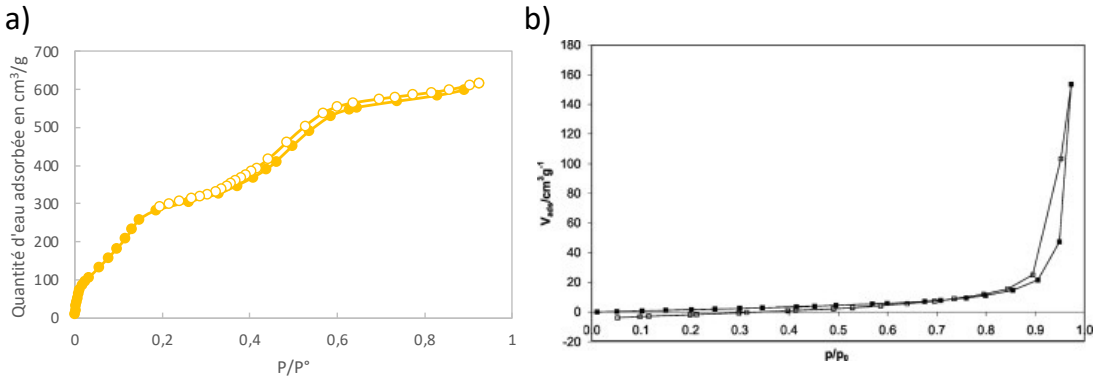


Figure 97 : Isothermes d'adsorption d'eau obtenus à 25°C, les marques pleines correspondent à l'adsorption et les marques vides à la désorption a) MIL-127 mesuré au laboratoire b) ZIF-8 (BASF) d'après [29]

Les résultats obtenus sur le ZIF-8 sont décrits au Tableau 28 et à la Figure 98.

Tableau 28 : Capacités d'adsorption 1-butanol obtenues via exposition au générateur de vapeur et analyse GC-MS pour le ZIF-8 à deux dates différentes ainsi que les valeurs d'archive de l'humidité relative relevée à Paris Montsouris pour les dates associées [8]

ZIF-8	1-butanol	Relevé d'humidité
29/07/2022	0,16 mg/g	50%
09/11/2022	0,20 mg/g	90%
09/11/2022-rep	0,17 mg/g	90%

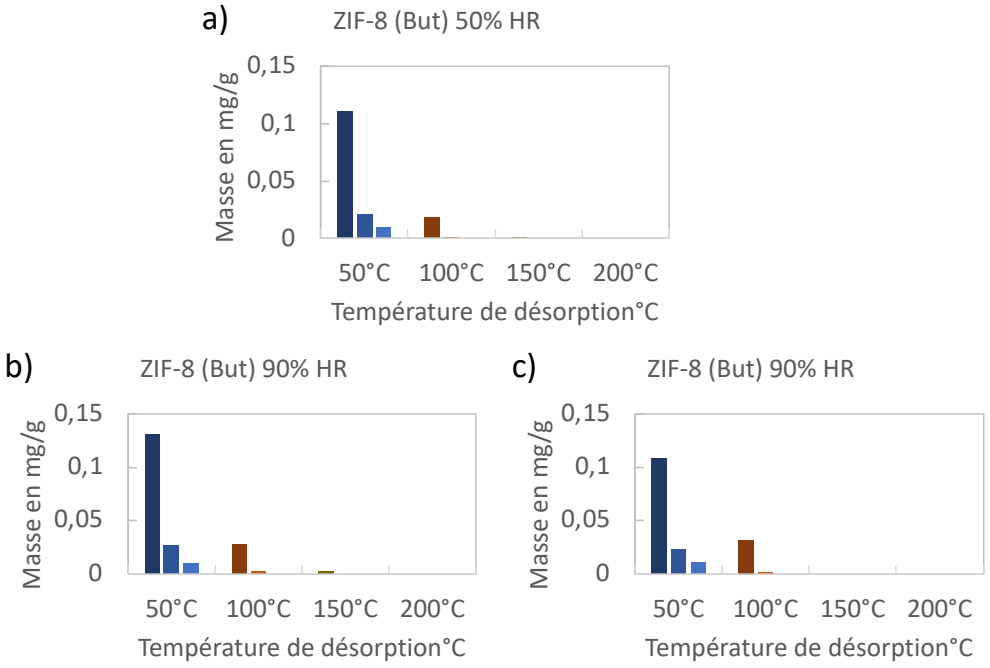


Figure 98 : Comparaison des profils de thermodésorption obtenus après exposition pendant 5 min à 250 mL/min à 4,6 ppm de 1-butanol et 3 désorptions successives de 1 h pour chacune des températures (50°C, 100°C, 150°C et 200°C) du MIL-127 étudié a) le 29/07/2022 (50% HR), b) le 09/11/2022 (90% HR) et c) le 09/11/2022-répétition (90% HR)

Pour ce MOF, que ce soit en termes de de capacité d'adsorption ou de température de désorption, il n'y a pas d'impact suite au changement d'humidité relative, ce qui confirme les hypothèses émises précédemment pour le MIL-127, l'eau et le butanol.

Résumé : La présence de sites acides de Bronsted, combinés à des interactions --CH···π ou de packing, ne permet pas de retenir efficacement le 1-butanol (désorption dès 50°C pour le MIL-160). Cette rétention peut être améliorée par la présence de sites forts tels que des OMS intrinsèques à la structure (sur les trimères du MIL-127 ou du MIL-100) ou présents via des défauts de ligands (Basolite A520). La contrepartie de tels sites (OMS) est, toutefois, la plus forte compétition engendrée avec l'eau et donc la réduction de la capacité d'adsorption lorsque l'humidité augmente par limitation cinétique.

3.2.2 Éthylbenzène

Le MIL-160 et le MIL-127 ont également été étudiés pour la capture de l'éthylbenzène (Tableau 29 et Figure 99).

Tableau 29 : Capacités d'adsorption d'éthylbenzène pour le MIL-160 et le MIL-127 ainsi que les valeurs d'archive de l'humidité relative relevée à Paris Montsouris pour les dates associées tube [8].

	Éthylbenzène	Relevé d'Humidité
MIL-160	0,85 mg/g	70 %HR
MIL-127	0,74 mg/g	70 %HR

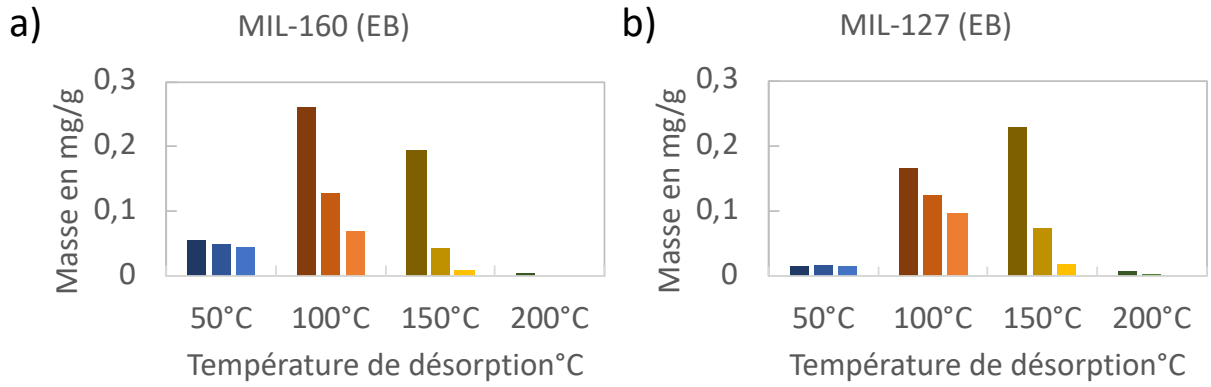


Figure 99 : Profil de thermodésorption après exposition pendant 5 min à 250 mL/min à 3,6 ppm d'éthylbenzène et 3 désorptions successives de 1 h pour chacune des températures (50°C, 100°C, 150°C et 200°C) du a) MIL-160 et b) MIL-127

Pour ces deux MOFs que ce soit en termes de capacité ou de températures de désorption, des résultats très proches sont observés. De plus, les températures de désorption sont proches de celles obtenues pour les MOFs hydrophobes. Il est donc probable qu'ici aussi des interactions de types faibles gouvernent l'adsorption de l'éthylbenzène, par exemple recouvrement π···π entre les ligands des MOFs et le cycle aromatique du COV ou des interactions de type --CH···π entre le groupement méthyl de ce COV et les cycles du ligand. Il ne faut pas non plus oublier l'effet de packing des molécules au sein des pores.

Résumé : Des profils de désorption similaires à ceux décrits à la section 3.1.2 (ZIF-8 et MIL-140B) sont obtenus, suggérant à nouveau des interactions entre l'EB et les groupements aromatiques des ligands des MOFs. Une meilleure rétention est également observée en lien avec les micropores de ces deux MOFs (MIL-160 et MIL-127)

3.2.3 Mélange de vapeurs

3.2.3.1 Cas du MIL-160

Le MIL-160 a également été étudié pour l'adsorption du mélange 1-butanol et éthylbenzène. Les expériences ont été conduites à deux dates différentes, et donc à deux humidités relatives différentes, les résultats sont présentés à la Figure 100 et au Tableau 30.

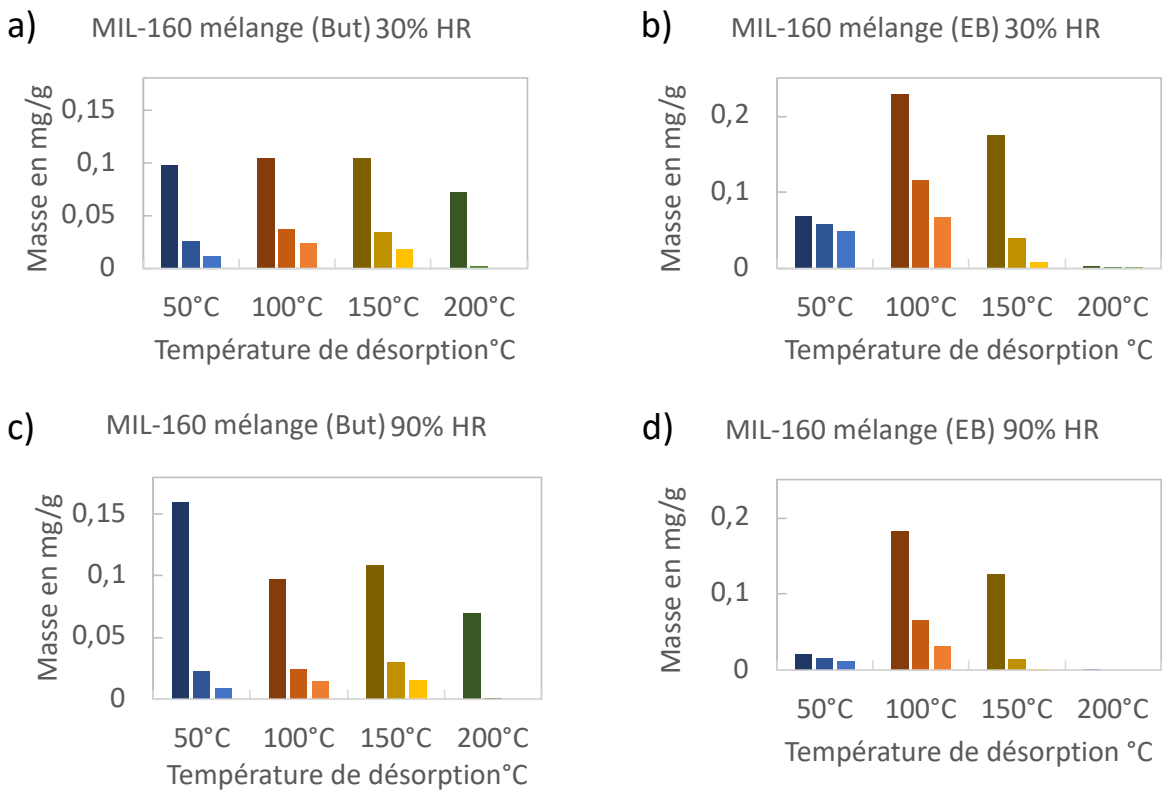


Figure 100 : Profils de thermodésorption après exposition pendant 5 min à 250 mL/min à 4,6 ppm de 1-butanol et 3,6 ppm d'éthylbenzène et 3 désorptions successives de 1 h pour chacune des températures (50°C, 100°C, 150°C et 200°C) du MIL-160 a) 1-butanol le 08/08 (30% HR), b) éthylbenzène le 08/08 (30% HR), c) 1-butanol le 14/10 (90% HR) et d) éthylbenzène le 14/10 (90% HR) .

Tableau 30 : Capacités d'adsorption de But et EB obtenues via exposition d'un au générateur de vapeur et analyse GC-MS pour le MIL-160, en corps pur ou en mélange ainsi que les valeurs d'archive de l'humidité relative relevée à Paris Montsouris pour les dates associées [8]

MIL-160	But	EB	Humidité relative
Corps pur 29/07	0,54 mg/g	/	40 %HR
Corps pur 05/08	/	0,85 mg/g	70 %HR
Mélange 08/08	0,54 mg/g	0,82 mg/g	30 %HR
Mélange 14/10	0,42 mg/g	0,49 mg/g	90 %HR

Si la Figure 100 est comparée aux profils obtenus en corps purs (Figure 87a et Figure 99a), il faut noter que les températures de désorption ne changent pas entre l'adsorption en corps purs ou en mélange. Cela va dans le sens d'interactions entre le COVs et le MIL-160 peu impactées par la présence ou non d'un second COV ou même d'eau. En revanche, pour les capacités d'adsorption, des différences significatives sont observées en fonction de l'humidité relative (Tableau 30).

En effet, lorsqu'il y a peu d'humidité, les capacités d'adsorptions ne sont pas impactées par le mélange, comme ce qui est avait été relevé pour les MOFs hydrophobes à la section 3.1.3. En

revanche, lorsque l'humidité est plus élevée, la capacité d'adsorption de l'EB diminue presque de moitié. Il existe ainsi une forte compétition entre l'eau et l'EB en faveur de l'eau. Cela peut être expliqué par une gêne stérique au sein des pores microporeux du MIL-160 : en l'absence d'eau ou avec peu d'eau, il n'y a plus assez de place pour l'adsorption des deux COVs (But et EB) par le MOF. Cependant lorsque l'humidité augmente et au vu du caractère hydrophile de ce MOF, l'eau va être adsorbée de manière privilégiée et le COV présentant le moins d'affinité avec cette dernière ne sera peu ou pas adsorbé (ici l'EB). La polarité du 1-butanol lui permet d'interagir avec les molécules d'eau présentent dans les pores et donc d'être adsorbé sans être trop impacté par la présence de ces molécules.

3.2.3.2 Cas du MIL-127

L'adsorption du mélange 1-butanol-éthylbenzène a également été réalisée sur le MIL-127 (Figure 101 et Tableau 31).

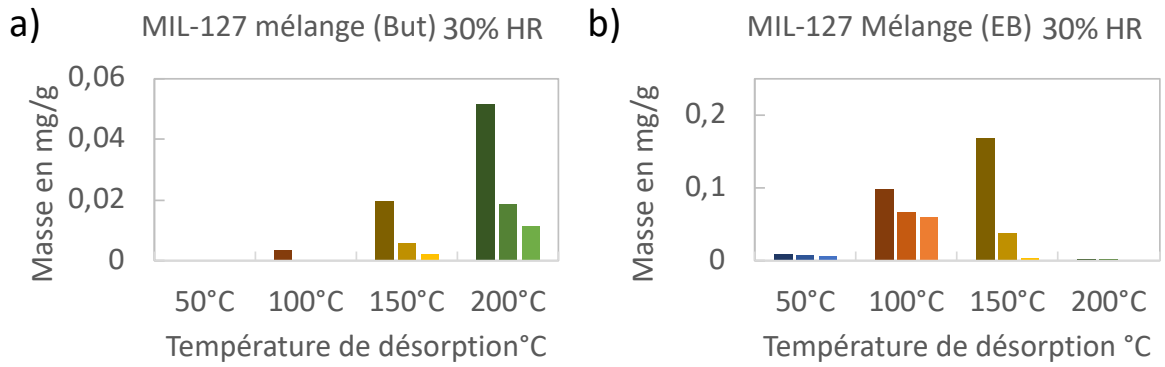


Figure 101 : Profils de thermodésorption après exposition pendant 5 min à 250 mL/min à 4,6 ppm de 1-butanol et 3,6 ppm d'éthylbenzène et 3 désorptions successives de 1 h pour chacune des températures (50°C, 100°C, 150°C et 200°C) du MIL-127 a) 1-butanol le 08/08 (30% HR) et b) éthylbenzène le 08/08 (30% HR).

Tableau 31 : Capacités d'adsorption de But et EB obtenues via exposition d'un au générateur de vapeur et analyse GC-MS pour le MIL-127, en corps pur ou en mélange ainsi que les valeurs d'archive de l'humidité relative relevée à Paris Montsouris pour les dates associées [8]

MIL-127	But	EB	Humidité relative
Corps pur 29/07	0,54 mg/g	/	40 %HR
Corps pur 05/08	/	0,74 mg/g	70 %HR
Mélange 08/08	0,11 mg/g	0,46 mg/g	30 %HR

Le MIL-127 est amphiphile, en témoigne la présence de pores hydrophobes et hydrophiles et l'adsorption en deux étapes de l'eau (Figure 93a). Il est possible d'imaginer ici une discrimination de l'adsorption avec le butanol se réfugiant dans les tunnels hydrophiles interagissant notamment avec les OMS et l'eau et l'EB dans les tunnels hydrophobes en interaction avec le large espaceur aromatique de ce MOF. Ces deux sites d'adsorption bien distincts expliquent qu'il n'y ait pas de variations dans les températures désorptions en corps purs et en mélange, car les deux COVs ne convoitent pas les mêmes sites. Cependant, il y a tout de même une diminution de la capacité pour les deux COVs en mélange. Contrairement à ce qui a été décrit pour le MIL-160, l'effet de l'eau n'explique pas ici cette différence, car l'humidité relative était peu élevée lors de l'étude du mélange. En revanche, il est probable qu'elle soit plutôt due à des gênes stériques entre ces deux COVs dans les micropores du MIL-127 impactant alors la cinétique d'adsorption.

Afin de comprendre si cette microporosité est en effet à l'origine de la baisse de capacités en mélange du MIL-127, un autre MOF a été étudié : le MIL-100. Ce dernier possède comme le MIL-127 des trimères de fer, il est également amphiphile mais possède des cages mésoporeuses. Les études pour ce MOF ont toutes étaient réalisées le même jour (13/09) et l'humidité extérieure était alors de 70%. Les résultats obtenus en corps pur et en mélange pour le MIL-100 sont regroupés à la Figure 102 et au Tableau 32.

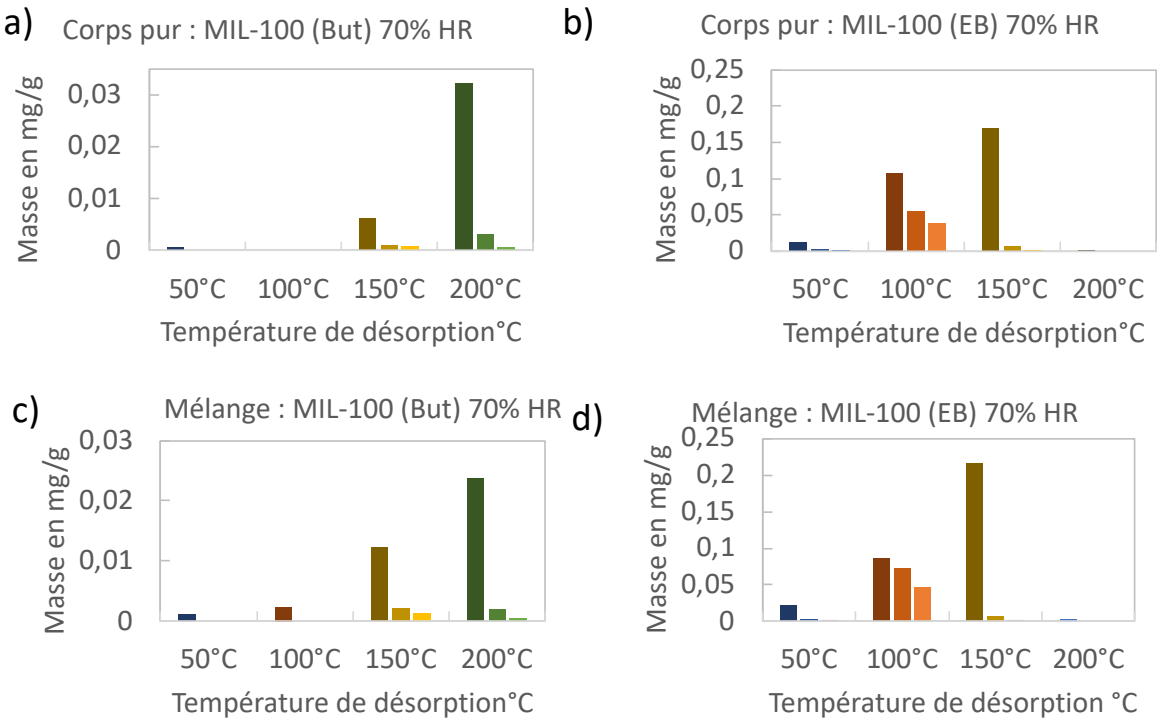


Figure 102 : Profils de thermodésorption après exposition pendant 5 min à 250 mL/min à 4,6 ppm de 1-butanol et 3,6 ppm d'éthylbenzène et 3 désorptions successives de 1 h pour chacune des températures (50°C, 100°C, 150°C et 200°C) du MIL-100 a) corps pur (But), b) corps pur (EB), c) mélange (But) et d) mélange (EB).

Tableau 32 : Capacités d'adsorption 1-butanol et d'éthylbenzène pour le MIL-100 avec les COVs étudiés en corps purs ou en mélange.

	1-butanol	Éthylbenzène
MIL-100-corps pur	0,05 mg/g	0,35 mg/g
MIL-100-mélange	0,05 mg/g	0,45 mg/g

Pour ce MOF, comme précédemment, les températures de désorption sont les mêmes en corps purs et en mélange. Ses capacités d'adsorption sont, quant à elles, plus faibles que pour le MIL-127, surement à cause, comme expliqué précédemment à la section 3.2.1.2, d'une cinétique d'adsorption plus lente, en lien avec la présence d'eau dans les pores et sur dans les fenêtres. En revanche, les capacités d'adsorption en mélange et en corps purs sont similaires. Cela est en accord avec l'hypothèse formulée plus haut : de grands pores permettent de limiter la compétition stérique entre les COVs comme dans le cas d'adsorbants microporeux.

Résumé : Contrairement aux résultats obtenus à la section 3.1.3 pour les MOFs hydrophobes (MIL-140B et ZIF-8), les MOFs plus hydrophiles (MIL-160 et MIL-127) sont plus impactés par l'effet de mélange. Même si le profil de thermodésorption reste inchangé pour ces derniers entre les expériences réalisées en corps purs et en mélange, suggérant des interactions conservées, les capacités d'adsorption sont quant à elles fortement impactées. Pour le MIL-160, cet effet est visible uniquement pour l'EB en présence d'une forte humidité, l'adsorption d'eau étant défavorable à celle de ce COV hydrophobe (EB). Pour le MIL-127 l'association de sites forts ainsi qu'une microporosité proche du diamètre de l'EB semble ralentir la cinétique d'adsorption des deux molécules : 1-butanol et éthylbenzène. Lorsque les pores sont plus grands (MIL-100) aucun impact n'est observé sur la capacité d'adsorption du mélange.

Bilan intermédiaire.

Cette première partie de résultats a mis en évidence des phénomènes intéressants pour deux MOFs :

- L'adsorption du 1-butanol par le MIL-160 semble conduire à une flexibilité du matériau.
- L'adsorption du 1-butanol par le MIL-127 s'explique par la coordination du butanol sur les OMS des trimères de fer du MOF. Le maintien du profil de désorption en présence et en absence d'eau sur ces trimères laisse supposer que le 1-butanol réussit à remplacer l'eau dans la sphère de coordination du métal. Toutefois Les quantités adsorbées diminuant avec l'humidité relative, il y a sans doute une limitation cinétique à cette chimisorption du butanol. Une étude à venir par spectroscopie IR permettra de confirmer cette hypothèse.

De manière plus générale, des paramètres physico-chimiques ont pu être identifiés comme étant favorables ou au contraire défavorables à l'adsorption du 1-butanol, de l'éthylbenzène et du mélange de ces deux COVs. Il faut tout de même noter que la plupart des phénomènes rencontrés dans cette étude sont très dépendant du MOF étudié et de la subtilité de sa structure, de son mode de synthèse (nombre de défauts formés par exemple) et qu'il est de ce fait très compliqué de généraliser de telles observations à d'autres MOFs.

Récapitulatif de l'adsorption du 1-butanol :

- L'hydrophobicité du MOF peut être un paramètre favorable à l'adsorption du 1-butanol car il permet de réduire l'impact de l'eau sur la capacité d'adsorption. Cependant seule une combinaison de ce paramètre avec la présence de sites forts (OMS pouvant être obtenus par l'apparition de défauts de ligands) qui permet une adsorption sans relargage à 50°C (MIL-140B).
- La présence de sites acides de Brønstedfaibles (ponts hydroxyles) combinés à des interactions --CH···π et de packing ne permet pas de retenir efficacement ce COV (MIL-160).
- La présence d'OMS sur des trimères de fer permet d'adsorber de manière efficace et avec un très bon stockage sans fuite le 1-butanol dans nos conditions, avec un possible remplacement des molécules d'eau par celle du 1-butanol dans la sphère de coordination du fer (MIL-127, MIL-100). Cependant, la cinétique et donc les capacités d'adsorption sont impactées par la présence d'eau dans le réseau. Ce type de sites pourrait en revanche permettent des adsorptions efficaces à plus haute température (cinétique favorisée et humidité relative qui diminue).

Récapitulatif de l'adsorption de l'éthylbenzène :

- L'adsorption de ce COV semble reposer sur une combinaison d'interactions faibles (π···π , --CH···π, packing) avec le cycle aromatique de ce COV et les espaceurs organiques des MOFs

(ZIF-8, MIL-140B, MIL-160, MIL-127, MIL-100). La présence de ligand organique dans les structures permet alors une bonne capture de ce COV sans relargage à 50°C.

- La microporosité couplée à des fenêtres d'accessibilité des pores supérieures au diamètre de ce COV pourraient permettre d'obtenir les meilleures capacités d'adsorption, en accord avec un meilleur confinement sans entrave majeure à la diffusion.

Récapitulatif de l'adsorption du mélange de COVs :

- Quel que soit le MOF étudié, les températures de désorption sont peu affectées par la présence d'un second COV. Cela indique que les COVs conservent leurs sites d'interactions respectifs au sein des MOFs pour ce type de mélange.
- Les MOFs hydrophobes (ZIF-8, MIL 140B) semblent peu affectés sur leurs capacités d'adsorption en mélange, en accord avec des interactions assez similaires (interactions --CH···π , π···π ou de packing avec les espaceurs organiques) entre chacun des COVs et ces MOFs.
- Pour les MOFs microporeux, plus hydrophiles (MIL-160, MIL-127), les capacités d'adsorption diminuent sans doute à cause de gênes stériques, lorsque l'humidité est haute (MIL-160), et des micropores (MIL-127 et MIL-160) de tailles similaires au COV le plus grand COV (éthylbenzène).
- Au contraire, la présence de cages mésoporeuses (MIL-100) n'entraine aucune diminution de la capacité d'adsorption entre les résultats en corps purs et mélange. Cependant de manière générale elle reste plus faible que pour les MOFs microporeux liée à une cinétique d'adsorption très impactée par l'humidité, notamment ici à cause de fenêtres d'accès microporeuses.

3.2.4 Mélange d'adsorbants

Trouver un adsorbant possédant toutes les propriétés pour adsorber de manière efficace un large spectre de COVs est sans doute une mission impossible. La diversité des COVs est telle et la complexité de leurs modes d'interaction avec le MOF très variée, ce qui ne permet pas de sélectionner une seule structure MOF pouvant répondre à toutes les demandes. C'est pour cela que l'une des stratégies envisagées serait l'utilisation d'un mélange d'adsorbants. Chacun ayant des propriétés différentes et complémentaires, des synergies d'adsorption pourraient alors avoir lieu. De plus, dans une optique de réduction des coûts, le fait d'utiliser un mélange MOF/ Charbon Actif peut s'avérer judicieux.
Le MOF choisi pour cette étude est le MIL-127. C'est le MOF qui en corps purs a donné les meilleurs résultats pour les deux COVs (stockage sans fuite et meilleure capacité d'adsorption). Les deux principaux inconvénients de ce MOF sont : sa baisse de capacité en mélange et la forte compétition entre le 1-butanol et l'eau. L'association de ce MOF avec un Charbon Actif pourrait permettre de réduire l'impact de l'eau grâce au caractère hydrophobe du charbon. De plus, les gênes stériques associées à la diffusion des deux COVs dans le MIL-127 pourraient être réduites en privilégiant l'adsorption de l'éthylbenzène dans le charbon et du 1-butanol dans le MIL-127. Ce mélange d'adsorbants (MIL-127-Charbon Actif) avait également, déjà montré des synergies d'adsorption[30].
Les résultats obtenus pour l'adsorption de corps pur par le Charbon Actif sont présentés dans l'Annexe 8.
La comparaison de l'adsorption du mélange de COVs par le Charbon Actif et par le mélange Charbon Actif- MIL-127 est, quant à elle, présentée à la Figure 103 et dans le Tableau 33.

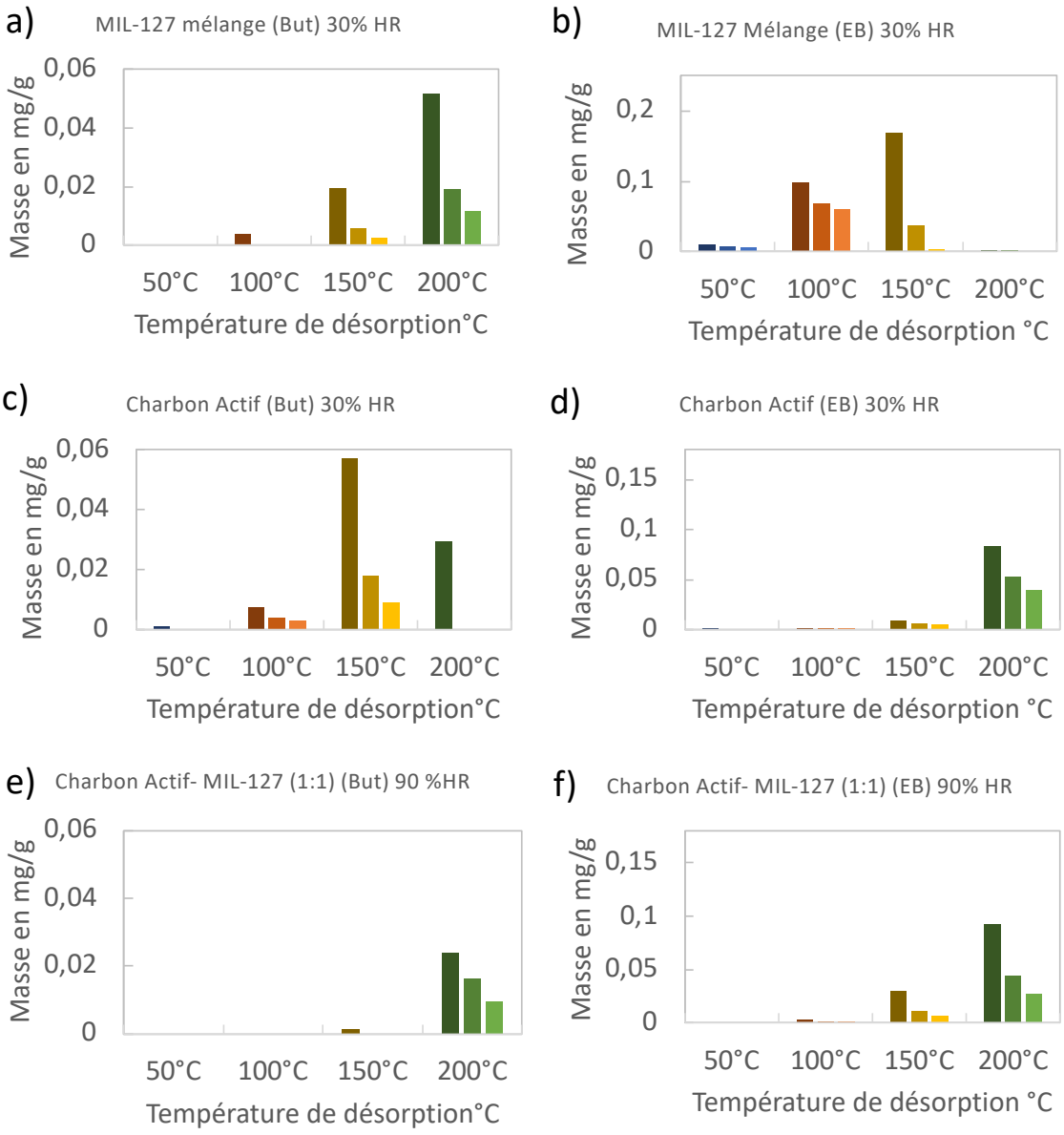


Figure 103 : Profils de thermodésorption après exposition pendant 5min à 250 mL/min à un mélange de 4,6 ppm de 1-butanol et 3,6 ppm d'éthylbenzène et 3 désorptions successives de 1 h pour chacune des températures (50°C, 100°C, 150°C et 200°C) du a) MIL-127 (But), b) MIL-127 (EB), c) Charbon Actif (But), d) Charbon Actif (EB), e) Mélange (1:1) massique MIL-127-Charbon Actif (But) et f) Mélange (1 :1) massique MIL-127-Charbon Actif (EB).

Tableau 33 : Capacités d'adsorption en mélange 1-butanol et d'éthylbenzène pour le MIL-127, le Charbon Actif et un mélange (1 :1) massique de MIL-127 et Charbon Actif mélange ainsi que les valeurs d'archive de l'humidité relative relevée à Paris Montsouris pour les dates associées [8]

	1-butanol	Éthylbenzène	Humidité Relative
MIL-127	0,11 mg/g	0,46 mg/g	50 %HR
Charbon Actif	0,12 mg/g	0,20 mg/g	50 %HR
MIL-127-Charbon Actif (1 :1)	0,05 mg/g	0,21 mg/g	90 %HR

Le mélange MIL-127-Charbon Actif présente une meilleure capacité de stockage sans fuite que tous les MOFs isolés, pour les deux COVs d'intérêts : pas de désorption avant 200°C pour le 1-butanol et 150°C pour l'éthylbenzène.

Cependant, aucune amélioration n'est observée avec le mélange de matériaux adsorbants sur la capacité à adsorber But/EB, voire même une capacité moindre d'adsorption pour le 1-butanol. Il faut tout de même noter que les tests de capture du cocktail But-EB ont été menés en août (50% HR) pour le MIL-127 et le Charbon Actif alors que pour le mélange d'adsorbants, il a été réalisé en octobre (90% HR). Il est ainsi possible que les différences d'adsorption soient liées à une compétition avec les molécules d'eau, comme c'était déjà le cas pour l'adsorption du 1-butanol sur le MIL-127. L'ajout de Charbon Actif n'a donc pas permis d'obtenir un mélange suffisamment hydrophobe pour éviter l'impact de l'eau sur les capacités d'adsorption du MIL-127.

Il serait intéressant de réaliser des tests complémentaires avec un nouveau mélange d'adsorbant : (i) le MIL-127 pour pouvoir comparer ce nouveau mélange avec les résultats précédents (MIL-127-Charbon Actif) et (ii) le ZIF-8 pour permettre au mélange d'être plus hydrophobe et ainsi, essayer de diminuer l'impact de l'eau.

Il serait également intéressant de tester un mélange composé de : (i) MIL-100 car il possède une bonne rétention des deux COVs et ses mésopores permettent d'éviter des compétitions stériques entres les COVs et (ii) le ZIF-8, pour les mêmes raisons explicitées précédemment (hydrophobicité).

Enfin, une autre stratégie pourrait être adoptée en mélangeant les MOFs à trimères (MIL-127 ou MIL-100) avec un MOF hydrophile (MIL-160 par exemple) afin de privilégier l'adsorption de l'eau dans ce dernier.

En plus de la composition intrinsèque du mélange il serait également possible de jouer sur les ratios des quantités massiques afin de savoir s'il y a des améliorations de capacités d'adsorption. On peut aussi réfléchir à une mise en forme avec ou sans liant, de matériau isolé ou de composite avec une optimisation du % massique relatif de chaque adsorbant dans ce mélange pour optimiser ces résultats.

Conclusion

Dans ce chapitre, l'adsorption de deux COVs (le 1-butanol et l'éthylbenzène) en corps purs ou en mélange a été étudiée principalement sur 5 MOFs : le MIL-127, MIL-100, le MIL-160, le ZIF-8 et le MIL-140B. Pour ce faire un protocole analytique a été mis en place utilisant un TD-GC-MS et un générateur de vapeur fonctionnant par le biais de tubes de perméation. Cette méthode a permis d'analyser les propriétés d'adsorption à de très faibles concentrations en COV, proches de celles présentes au sein d'un habitacle automobile. Les résultats sont résumés dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Tableau récapitulatif des résultats obtenus en TD-GC-MS, capacités d'adsorption obtenues en corps purs (But et EB) et en mélange (But | EB) et les températures de désorption majoritaire du 1-butanol et de l'éthylbenzène ainsi que les valeurs d'archive de l'humidité relative relevée à Paris Montsouris pour les dates associées [8]

	COV	Capacité	Température	Humidité
ZIF-8	But	0,16 mg/g	50°C	50 %HR
		0,20 mg/g	50°C	90 %HR
		0,17 mg/g	50°C	90 %HR
	EB	0,26 mg/g	50°C-100°C	70 %HR
	But | EB	0,15 mg/g | 0,20 mg/g	50°C | 50°C-100°C	30 %HR
MIL-140B	But	0,33 mg/g	150°C-200°C	50 %HR
	EB	0,57 mg/g	100°C	70 %HR
	But | EB	0,30 mg/g | 0,49 mg/g	150°C-200°C | 100°C	30 %HR
Basolite A520	But	0,20mg/g	150°C-200°C	40 %HR
MIL-160	But	0,54 mg/g	50°C	50 %HR
	EB	0,85 mg/g	100°C-150°C	70 %HR
	But | EB	0,54 mg/g | 0,82 mg/g	50°C | 100°C-150°C	30 %HR
		0,42 mg/g | 0,49 mg/g	50°C | 100°C-150°C	90 %HR
MIL-127	But	0,47 mg/g	200°C	40 %HR
		0,20 mg/g	200°C	50 %HR
		0,17 mg/g	200°C	50 %HR
		0,13 mg/g	200°C	90 %HR
		0,11 mg/g	200°C	90 %HR
	EB	0,74 mg/g	100°C-150°C	70 %HR
	But | EB	0,11 mg/g | 0,46 mg/g	200°C | 100°C-150°C	30 %HR
MIL-100	But	0,05 mg/g	200°C	70 %HR
	EB	0,35 mg/g	150°C	70 %HR
	But | EB	0,05 mg/g | 0,45 mg/g	200°C | 150°C	70 %HR
AC	But	0,19 mg/g	150°C	50 %HR
	EB	0,34 mg/g	200°C	70 %HR
	But | EB	0,12 mg/g | 0,20 mg/g	150°C | 200°C	30 %HR
MIL-127-AC	But | EB	0,05 mg/g | 0,21 mg/g	200°C | 200°C	90 %HR

Cette étude a permis, tout d'abord, de mettre en lumière les différents types d'interactions qui régissaient l'adsorption du 1-butanol et de l'éthylbenzène pour chacun des MOFs. Les molécules d'éthylbenzène semblent interagir essentiellement par le biais d'interactions faibles (CH···π, π···π, …) avec la paroi des MOFs et/ou entres elles via du packing. L'interaction avec le 1-butanol, quant à elle, est beaucoup plus dépendante de la nature du MOF :

- Pour le **ZIF-8**, MOF hydrophobe, sans site d'adsorption spécifique, ce COV semble interagir uniquement via des liaisons faibles (-CH···π, packing), en accord avec une température de désorption relativement basse (50°C).
- Pour le **MIL-140B**, MOF hydrophobe microporeux présentant des défauts de ligand et donc contenant une quantité limitée d'OMS, le 1-butanol interagit fortement avec ces derniers au sein des pores, en combinaison avec des interactions faibles (-CH···π, hydrogènes, packing) ce qui conduisent à un bon stockage sans fuite (100°C) de ce COV.
- Pour le **MIL-160**, MOF hydrophile avec des sites acides de Brønsted (des ponts hydroxyles, μ_2-OH pontant les Al consécutifs) et un groupement furane sur ses ligands, l'alcool interagit essentiellement avec la paroi de ce MOF via des liaisons hydrogènes combinées à du packing et -CH···π, permettant une capture efficace en l'absence d'eau et à température ambiante. La force d'interaction entre ce COV et ce MOF ne permet pas pour autant de retenir efficacement le 1-butanol puisque la désorption majoritaire se produit à 50°C.
- Pour le **MIL-127**, MOF amphiphile présentant des OMS sur ses trimères une fois activés convenablement, il se produit une capture très efficace du 1-butanol, sans doute associée à une coordination de l'alcool sur les centres métalliques, avec à la clé, un stockage sans fuite jusqu'à 150°C. Ce MOF est cependant très impacté par l'humidité relative, en termes de capacité, par effet de limitation cinétique.

De manière générale un fait remarquable est que les températures de désorption des COVs sont conservées quelles que soient les conditions (corps purs, humidité ou mélange de COVs).
En ce qui concerne les résultats obtenus en mélange de COVs, les MOFs hydrophobes (ZIF-8 et MIL-140B) sont ceux dont la capacité d'adsorption est la moins impactée en mélange. Pour les MOFs plus hydrophiles (MIL-127 et MIL-160), des diminutions d'adsorption sont obtenus. Pour le MIL-160, elles se produisent en présence d'une forte humidité. La capacité d'adsorption de l'EB est alors fortement diminuée car l'eau adsorbée dans les pores limite son accès à ces derniers. En ce qui concerne le MIL-127, la capacité d'adsorption des deux COVs est limitée par l'effet de mélange en accord avec des gênes stériques impactant la cinétique d'adsorption.
Par ailleurs, il a également été démontré qu'en présence d'eau, les capacités d'adsorption du 1-butanol des MOFs à trimères (MIL-100 et MIL-127) diminuaient fortement. Là encore, c'est la cinétique d'adsorption qui semble l'expliquer car les interactions entre le COV et les structures semblent conservées (même température de désorption quelle que soit l'humidité relative ou l'activation) : coordination sur les OMS avec possible remplacement de l'eau par le 1-butanol dans la sphère de coordination du fer.
Enfin, un premier test en mélange d'adsorbants, MIL-127-Charbon Actif, a été réalisé. Ce mélange a démontré des effets de synergies sur le stockage sans fuite des deux COVs (1-butanol et éthylbenzène), en devenant plus performant pour un stockage sans fuite efficace de ces deux COVs (But et EB) : rétention de l'EB jusqu'à 150°C et du But jusqu'à 200°C.

Les MOFs et l'effet de combinaison de leurs propriétés physico-chimiques étant une science subtile, il est assez difficile de pouvoir généraliser des observations à d'autres structures. L'étude TD-GS-MS réalisée semble néanmoins, permettre de mettre en lumière quelques hypothèses quant aux caractéristiques à retenir pour l'obtention d'une adsorption efficace du 1-butanol et l'EB :

- Géométrie et taille de pores : la différence de géométrie (cage ou tunnel) ne semble pas être déterminante pour l'adsorption de l'un ou l'autre des COVs. Cependant la taille semble quant à elle avoir un fort impact sur l'adsorption. La microporosité, grâce au confinement permet de maximiser les interactions entre les COVs et les pores des MOFs. Cependant, couplée à un caractère hydrophile, elle peut conduire, en présence d'eau, à un effet de compétition plus

intense entre les COVs (MIL-160) et/ou l'eau (MIL-127), notamment sur les aspects cinétiques. La mésoporosité quant à elle, permet en mélange d'avoir moins de compétition entre les COVs (MIL-127 vs MIL-100).

- Sites d'adsorption : la force d'interaction entre les pores et les COVs est déterminante pour une adsorption efficace. Pour l'adsorption de l'éthylbenzène la présence d'un espaceur aromatique dans la structure du MOF permet des interactions faibles (CH···π, π···π …) conduisant à une température de désorption majoritaire de 100°C. En ce qui concerne l'adsorption du 1-butanol des liaisons de types faibles sont insuffisantes à la bonne rétention du 1-butanol et conduit à un relargage dès 50°C (ex : --CH···π avec le ZIF-8 ou combinaison --CH···π et hydrogènes avec le MIL-160). Les meilleurs résultats pour ce COV polaire (1-butanol) sont ainsi obtenus en présence de sites forts, tels que les OMS, qu'ils soient intrinsèques à la structure (MIL-127 ou MIL-100) ou sous la forme de défauts de ligands (MIL-140B ou Basolite A520).
- Balance hydrophile/hydrophobe : Pour le 1-butanol, il a été noté que l'eau avait un impact très fort sur la capacité d'adsorption des MOFs hydrophiles en particulier s'ils possèdent OMS liés à la présence de trimères de fer (MIL-127, MIL-100) et au contraire peu d'effet pour les MOFs hydrophobes (ZIF-8). En ce qui concerne l'EB, la présence d'eau peut également limiter son adsorption en particulier dans des micropores hydrophiles lorsqu'il est mis en compétition avec du 1-butanol (MIL-160).

En prenant ces différentes observations en compte, les MOFs ou mélanges suivants seraient intéressants à étudier dans le futur :

- Le MIL-140C, MOF isoréticulaire[8] au MIL-140B avec des pores plus grands. Si toutefois l'on réussit à introduire des défauts de ligands (OMS) dans sa structure. Il est ainsi possible d'imaginer un profil de désorption en température proche de celui du MIL-140B avec cependant une meilleure capacité d'adsorption pour les deux COVs.
- Un MOF microporeux avec des OMS via des trimères de fer et une taille de pores un peu plus large que celle du MIL-127. Cela pourrait permettre de minimiser la diminution de la capacité d'adsorption en mélange ou en présence d'eau. Un nouveau MOF microporeux au fer développé récemment au sein du laboratoire, semblerait être un bon candidat. Celui-ci possède des trimères de fer et des fenêtres d'accès aux pores de plus grande dimension par rapport au MIL-127 ou au MIL-100. Cela permettrait une meilleure rétention du 1-butanol, avec un confinement optimal des COVs tout en favorisant l'adsorption et sa cinétique en présence d'eau ou en mélange de COVs.
- Un mélange constitué de MIL-127 ou MIL-100 et de ZIF-8, permettrait de combiner les bonnes propriétés d'adsorption des MOFs à trimères tout en réduisant l'impact de l'eau grâce au caractère hydrophobe du ZIF-8.

Enfin, sur le plan analytique, des progrès restent à réaliser afin de minimiser le contact des matériaux dans les tubes avec l'humidité ambiante et/ou de trouver un moyen de pouvoir mesurer la désorption de l'eau et des COVs au cours de la même expérience. Une méthode intéressante à mettre en place est un système capable à la fois de mesurer la percée des COVs et de l'eau, d'activer les matériaux et de mesurer la désorption sans devoir changer d'appareillage de telle sorte à éviter le contact avec l'humidité de l'air. De plus un tel montage pourrait également permettre des analyses en présence d'eau et à plusieurs températures afin de conclure quant à notre hypothèse selon laquelle l'adsorption

[8] Ce dit de MOFs possédant la même structure mais des tailles de pores différentes (cf Chapitre 1 section 4.2.1.1)

de 1-butanol serait favorisée à plus haute température dans les MOFs à trimères (MIL-100 et MIL-127). Une collaboration avec le Pr G. DE Weireld à l'université de Mons est envisagée pour de telles mesures.

Une étude à venir concerne la spectroscopie IR operando, par le Pr M. Daturi et le Dr. N. Sadovnik au LCS à Caen permettra de confirmer l'hypothèse du remplacement de l'eau par le 1-butanol dans la sphère de coordination du fer. Il serait aussi envisageable d'utiliser la Thermodésorption programmée (TPD) pour obtenir des informations complémentaires, notamment au niveau des températures de désorption de l'eau ce qui n'est pas possible en TD-GC-MS.

Il serait également intéressant d'étudier les mêmes MOFs et COVs par TD-GC-MS mais avec une exposition statique pour voir si les capacités d'adsorption suivent la même tendance que ceux décrits dans ce chapitre. La comparaison de ces deux types d'exposition permettrait également de mieux évaluer l'impact de la cinétique d'adsorption.

Enfin le protocole proposé sur le TD-GC-MS, pourrait être adapté pour étudier la capture de l'acétaldéhyde, en changeant notamment de colonne, le piège ou certains paramètres d'analyses comme les rampes de température que subit la colonne.

Références

[1] A. Ribes, G. Carrera, E. Gallego, X. Roca, M. J. Berenguer, et X. Guardino, « Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system », *J. Chromatogr. A*, vol. 1140, nº 1, p. 44-55, janv. 2007, doi: 10.1016/j.chroma.2006.11.062.

[2] S. C. Sofuoglu, G. Aslan, F. Inal, et A. Sofuoglu, « An assessment of indoor air concentrations and health risks of volatile organic compounds in three primary schools », *Int. J. Hyg. Environ. Health*, vol. 214, nº 1, p. 36-46, janv. 2011, doi: 10.1016/j.ijheh.2010.08.008.

[3] M. Ongwandee, R. Moonrinta, S. Panyametheekul, C. Tangbanluekal, et G. Morrison, « Investigation of volatile organic compounds in office buildings in Bangkok, Thailand: Concentrations, sources, and occupant symptoms », *Build. Environ.*, vol. 46, nº 7, p. 1512-1522, juill. 2011, doi: 10.1016/j.buildenv.2011.01.026.

[4] Z.-Y. Gu, G. Wang, et X.-P. Yan, « MOF-5 Metal−Organic Framework as Sorbent for In-Field Sampling and Preconcentration in Combination with Thermal Desorption GC/MS for Determination of Atmospheric Formaldehyde », *Anal. Chem.*, vol. 82, nº 4, p. 1365-1370, févr. 2010, doi: 10.1021/ac902450f.

[5] T. Dutta, K.-H. Kim, R. J. C. Brown, Y.-H. Kim, et D. Boukhvalov, « Metal-organic framework and Tenax-TA as optimal sorbent mixture for concurrent GC-MS analysis of C1 to C5 carbonyl compounds », *Sci. Rep.*, vol. 8, nº 1, Art. nº 1, mars 2018, doi: 10.1038/s41598-018-23391-6.

[6] X.-T. Lin, G. Sun, J.-Q. Zhao, L.-L. Tang, S.-H. Li, et Y.-B. Xie, « UiO-66 Selective Enrichment Integrated with Thermal Desorption GC-MS for Detection of Benzene Homologues in Ambient Air », *J. Anal. Methods Chem.*, vol. 2021, p. 1-9, déc. 2021, doi: 10.1155/2021/3138436.

[7] K. Vellingiri *et al.*, « Metal organic frameworks as sorption media for volatile and semi-volatile organic compounds at ambient conditions », *Sci. Rep.*, vol. 6, nº 1, p. 1-11, juin 2016, doi: 10.1038/srep27813.

[8] « Paris-Montsouris (Paris - France) | Archives des relevés météo du mercredi 26 octobre 2022 - Infoclimat ». https://www.infoclimat.fr/observations-meteo/archives/26/octobre/2022/paris-montsouris/07156.html (consulté le 15 novembre 2022).

[9] V. Guillerm *et al.*, « A Series of Isoreticular, Highly Stable, Porous Zirconium Oxide Based Metal-Organic Frameworks », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, nº 37, Art. nº 37, sept. 2012, doi: 10.1002/anie.201204806.

[10] Y. Feng, Q. Chen, M. Jiang, et J. Yao, « Tailoring the Properties of UiO-66 through Defect Engineering: A Review », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, nº 38, p. 17646-17659, sept. 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b03188.

[11] I. A. Lázaro, « A Comprehensive Thermogravimetric Analysis Multifaceted Method for the Exact Determination of the Composition of Multifunctional Metal-Organic Framework Materials », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2020, nº 45, p. 4284-4294, 2020, doi: 10.1002/ejic.202000656.

[12] Z. Fang, B. Bueken, D. E. De Vos, et R. A. Fischer, « Defect-Engineered Metal-Organic Frameworks », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, nº 25, p. 7234-7254, juin 2015, doi: 10.1002/anie.201411540.

[13] C. A. Trickett, K. J. Gagnon, S. Lee, F. Gándara, H.-B. Bürgi, et O. M. Yaghi, « Definitive

Molecular Level Characterization of Defects in UiO-66 Crystals », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 54, nº 38, p. 11162-11167, sept. 2015, doi: 10.1002/anie.201505461.

[14] P. Ghosh, Y. J. Colón, et R. Q. Snurr, « Water adsorption in UiO-66: the importance of defects », *Chem Commun*, vol. 50, nº 77, p. 11329-11331, 2014, doi: 10.1039/C4CC04945D.

[15] A. Cadiau *et al.*, « Design of Hydrophilic Metal Organic Framework Water Adsorbents for Heat Reallocation », *Adv. Mater.*, vol. 27, nº 32, Art. nº 32, août 2015, doi: 10.1002/adma.201502418.

[16] E. Alvarez *et al.*, « The Structure of the Aluminum Fumarate Metal-Organic Framework A520 », *Angew. Chem.*, vol. 127, nº 12, p. 3735-3739, mars 2015, doi: 10.1002/ange.201410459.

[17] M. Wahiduzzaman, D. Lenzen, G. Maurin, N. Stock, et M. T. Wharmby, « Rietveld Refinement of MIL-160 and Its Structural Flexibility Upon H2O and N2 Adsorption », *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, nº 32, p. 3626-3632, août 2018, doi: 10.1002/ejic.201800323.

[18] Y-M. Gu *et al.*, « Insights into the Ultra-High Volumetric Capacity in a Robust Metal–Organic Framework for Efficient C2H2/CO2 Separation » *Chemistry of Materials*, vol.34, n°6, p. 2708-2716, march 2022, doi: 10.1021/acs.chemmater.1c04168

[19] P. F. Brântuas *et al.*, « Separation of Branched Alkanes Feeds by a Synergistic Action of Zeolite and Metal-Organic Framework », *Adv. Sci.*, vol. 9, nº 22, p. 2201494, 2022, doi: 10.1002/advs.202201494.

[20] K. Yang, Q. Sun, F. Xue, et D. Lin, « Adsorption of volatile organic compounds by metal–organic frameworks MIL-101: Influence of molecular size and shape », *J. Hazard. Mater.*, vol. 195, p. 124-131, nov. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.020.

[21] X. Ma, W. Wang, C. Sun, H. Li, J. Sun, et X. Liu, « Adsorption performance and kinetic study of hierarchical porous Fe-based MOFs for toluene removal », *Sci. Total Environ.*, vol. 793, p. 148622, nov. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.148622.

[22] X. Xie, J. Thomas, C.-T. Chang, et H. Tao, « Influence of alkalinization over MIL-100(Fe) for enhanced VOCs adsorbents », In Review, preprint, avr. 2021. doi: 10.21203/rs.3.rs-370747/v1.

[23] M. I. Severino Neves, « Towards MOFs integration for the Preservation of Cultural Heritage », 2022.

[24] J. W. Yoon *et al.*, « Controlled Reducibility of a Metal–Organic Framework with Coordinatively Unsaturated Sites for Preferential Gas Sorption », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 49, nº 34, p. 5949-5952, 2010, doi: 10.1002/anie.201001230.

[25] M. I. Severino *et al.*, « MOFs with Open Metal(III) Sites for the Environmental Capture of Polar Volatile Organic Compounds », *Angew. Chem.*, vol. n/a, nº n/a, doi: 10.1002/ange.202211583.

[26] S. Wuttke *et al.*, « Discovering the Active Sites for C3 Separation in MIL-100(Fe) by Using Operando IR Spectroscopy », *Chem. - Eur. J.*, vol. 18, nº 38, p. 11959-11967, sept. 2012, doi: 10.1002/chem.201201006.

[27] A. Vimont *et al.*, « Investigation of Acid Sites in a Zeotypic Giant Pores Chromium(III) Carboxylate », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, nº 10, p. 3218-3227, mars 2006, doi: 10.1021/ja056906s.

[28] E. Alvarez, « Traitement de l'air habitacle par des matériaux hybrides de type Metal-Organic Frameworks The Structure of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520 », These de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE), 2016. Consulté le: 28 août 2020. [En ligne]. Disponible sur: https://www.theses.fr/2016SACLV006

[29] P. Küsgens *et al.*, « Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 120, nº 3, p. 325-330, avr. 2009, doi: 10.1016/j.micromeso.2008.11.020.

[30] K. Pajot *et al.*, « Dispositif de dépollution d'air comprenant un mélange de matériaux adsorbants et véhicule comprenant un tel dispositif », FR3098731A1, 22 janvier 2021 Consulté le: 30 décembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: https://patents.google.com/patent/FR3098731A1/fr

Conclusion générale

Conclusion générale

La qualité de l'air intérieur est une préoccupation croissante depuis quelques années. Elle peut être dégradée notamment en présence de Composés Organiques Volatils (COVs). Lorsque leur concentration est trop élevée, ces COVs sont à l'origine de problèmes de santé et/ou de gênes olfactives. Dans l'habitacle des véhicules, ils sont responsables de l'odeur de voiture neuve qui est devenue au fil du temps problématique, en particulier, pour les clients asiatiques.
Pour réduire ce type de pollution, la technique la plus courante et la moins coûteuse repose sur l'adsorption. Dans les filtres automobiles l'adsorbant de référence est le Charbon Actif. Il présente de nombreux avantages d'un point de vue industriel, mais s'avère peu efficace pour les petites molécules polaires telles que le formaldéhyde ou l'acétaldéhyde (à cause par exemple d'un mauvais stockage sans fuite à température ambiante ou supérieure à 25°C).
Il est ainsi nécessaire de trouver de meilleurs candidats pour la capture, sur un plus large spectre, de COVs. Les Metal-Organic Frameworks apparaissent comme des solides poreux prometteurs. Leur modularité importante leur confère une très bonne adaptabilité en fonction de l'application visée en modulant leur : morphologie, taille des pores, balance hydrophile/hydrophobe ainsi que la présence de sites spécifiques (acides de Lewis, groupements organiques fonctionnels etc.).
Ainsi, l'objectif de cette thèse a été d'évaluer le potentiel des MOFs pour la capture de COVs et de trouver des corrélations structure-propriétés pour cette application selon les conditions étudiées (corps pur, mélange, humidité, etc). Afin de répondre à cette problématique, le manuscrit a été divisé en trois chapitres.

Le premier chapitre a tout d'abord permis de sélectionner les COVs à étudier. Pour cela, plus de 140 molécules détectées au sein des habitacles automobiles ont été recensées à partir de la littérature et de données internes au groupe Stellantis. Pour chacun des COVs, la concentration maximale recensée a été comparée avec leur seuil olfactif ; puis en gardant à l'esprit la volonté d'avoir une diversité de familles chimiques étudiées, trois COVs modèles ont été sélectionnés : l'acétaldéhyde (carbonyle), la 1-butanol (alcool) et l'éthylbenzène (aromatique).
Ce chapitre a également permis d'établir un état de l'art sur les études d'adsorption de COVs par les MOFs. Quelques propriétés des MOFs semblent d'ores et déjà avoir été identifiées pour l'adsorption de ces trois familles de COVs. Les aromatiques semblent interagir via des liaisons faibles avec les groupements aromatiques des MOFs. En ce qui concerne les carbonyles, en particulier le formaldéhyde, la présence de groupements contenant des atomes d'azote, tels que le pyrazole, serait favorable à l'adsorption sélective de ces molécules. Enfin les alcools, en conditions sèches, montrent des interactions avec les acides de Lewis très favorables pour leur adsorption. De plus, la présence de sites permettant des liaisons hydrogènes via le groupement hydroxyle des alcools semblent être également favorable à leur capture.
Cet état de l'art a cependant montré l'absence d'études systématiques permettant à la fois une compréhension des interactions entre les MOFs et les COVs, mais également évaluer l'effet de l'humidité relative et du mélange de COVs.

C'est à partir de ce constat que les deux autres chapitres de cette thèse ont été élaborés.

Le chapitre 2 a eu pour but d'étudier l'effet de certaines propriétés structurales et physico-chimiques sur la capture de COVs (acétaldéhyde, 1-butanol et éthylbenzène) en présence d'humidité. Pour ce faire, à partir des MOFs identifiés comme prometteurs dans le chapitre 1, une liste de dix MOFs a été établie comprenant des solides aux propriétés physico-chimique diversifiées : tunnel vs cages, pores mésoporeux ou microporeux, présence ou non de sites acides de Lewis ou Brönsted etc. Ensuite une chambre environnementale a été mise en place ainsi qu'un protocole permettant une étude comparative qualitative de ces matériaux adsorbants en présence de 50 % d'humidité relative. Les

résultats obtenus ont également été comparés à une étude de modélisation réalisée par le Pr. G. Maurin et le Dr C. Soares Viares.
Cette première campagne d'essais a permis de mettre en lumière certaines propriétés favorables à l'adsorption de l'acétaldéhyde, du 1-butanol et de l'éthylbenzène en présence de molécules d'eau. Ainsi, malgré la présence d'eau, la capture de **l'acétaldéhyde** est favorisée par les **MOFs hydrophiles,** en particulier s'ils possèdent des **pores microporeux, des sites acides de Brønsted** et autres groupements organiques polaires permettant des liaisons hydrogènes comme c'est le cas pour l'Al-PDA ou du MIL-160.
Pour le **1-butanol**, des propriétés similaires (**microporosité, caractère hydrophile, acidité de Brønsted**) sont également favorables à l'adsorption de ce COV. Toutefois, deux MOFs se démarquent particulièrement pour l'adsorption du 1-butanol : le MIL-100 (Fe) et le MIL-127 (Fe). Ils possèdent tous les deux des **trimères de fer** contenant des **sites acides de Lewis (OMS)**. La question autour de l'interaction de l'alcool avec ces MOFs s'est alors posée : est-ce via des liaisons hydrogènes avec l'eau coordinée aux trimères (acidité de Brønsted) ou par remplacement de ces molécules d'eau dans la sphère de coordination du trimère. Pour répondre à cette question cette étude a été approfondie dans le chapitre 3.
Enfin pour **l'éthylbenzène**, des résultats moins nuancés ont été obtenus. Les MOFs étudiés ont présenté des capacités d'adsorption relativement similaires, en accord avec une interaction faible avec les murs des pores. Les **MOFs hydrophobes** se sont avérés, néanmoins, plus avantageux pour la capture de ce COV, car ils permettent de limiter l'effet de l'adsorption d'eau et donc la compétition devient alors favorable pour la capture de l'éthylbenzène.
Ces premiers résultats expérimentaux ont été systématiquement confrontés à ceux obtenus par modélisation avec cependant parfois d'importantes différences pouvant s'expliquer par des différences de conditions. Par exemple la rigidité du réseau et l'équilibre thermodynamique (hypothèses de calculs) sont considérés pour la modélisation alors que l'on est hors équilibre et en présence d'une co-adsorption compétitive entre l'eau et les COVs lors des tests expérimentaux. Ces différences peuvent notamment expliquer les différences importantes observées pour le carbonyle. La confrontation de ces deux méthodes (expérimentales et modélisation) a toutefois permis de soulever des questions et donc d'approfondir certaines études.

Cette première campagne terminée, une liste plus restreinte de MOFs (ZIF-8, MIL-140, MIL-160, MIL-127 et MIL-100) a pu être réalisée pour une étude par TD-GC-MS, détaillée dans le chapitre 3. L'objectif était alors d'étudier les COVs à de très faible concentration (ppm à la dizaine de ppm) en corps purs puis en mélange. Comme pour la chambre d'adsorption, un protocole a d'abord été élaboré. Cette méthode a permis de déterminer les forces d'interactions relatives et donc les modes d'interaction entre les MOFs et les COVs, ainsi que leurs capacités d'adsorption respectives dans les conditions choisies.
A la suite de difficultés analytiques liées notamment à une faible rétention de l'acétaldéhyde par la colonne GC, seuls deux COVs ont finalement été étudiés : le 1-butanol et l'éthylbenzène.
Dans une première partie de ce chapitre, l'adsorption des COVs en corps purs a été étudiée. Cela a permis de confirmer que tous les MOFs retenus semblent interagir de la même façon avec **l'éthylbenzène**, au vu de leur température de désorption similaire : combinaison d'interaction de types faibles (-CH···π, π···π et packing des molécules) avec **les espaceurs aromatiques**.
Les résultats avec le **1-butanol** ont été plus nuancés montrant une dépendance à la nature du MOF étudié. En effet, pour les MOFs hydrophobes (ZIF-8 et MIL-140B), une différence d'adsorption pour ce COV a été observée : la meilleure rétention du 1-butanol dans le MIL-140B semble être la conséquence de **la présence de défauts** de ligand **(OMS)**. Le ZIF-8 n'interagit quant à lui que par -CH···π et packing. En ce qui concerne le MIL-127, **les trimères** de fer sont de très bons sites d'adsorption pour le 1-

butanol, permettant une bonne capacité d'adsorption et le meilleur stockage sans fuite de tous les MOFs testés. La température de désorption majoritaire à 200°C suggère une interaction forte (liaison de coordination) entre **les trimères (OMS)** et le COV, et cela même en présence d'eau sur ces derniers. Toutefois, l'eau dégrade les capacités d'adsorption de ce MOF, engendrée sans doute par une modification de la cinétique liée à une compétition d'adsorption initiale entre l'eau et le 1-butanol dans les micropores du MIL-127. Des résultats similaires ont été observés pour le MIL-100 (MOF à trimères possédant des cages mésoporeuses). Dans ce cas la cinétique est limitée non pas par la taille des pores mais par celle des fenêtres d'accès microporeuses alors encombrées par les molécules d'eau. En ce qui concerne le MIL-160, une bonne capacité d'adsorption a été obtenue pour l'adsorption du 1-butanol. Cependant les températures de désorption nettement inférieures à celles des MOFs à trimères laissent supposer la présence de liaisons plus faibles de type hydrogène entre ce MOF et ce COV. Une étude parallèle combinant des résultats expérimentaux (isothermes (IMAP), spectres RMN solide (Pr. E. Brunner, Dresde)) et de calculs théoriques (Pr. G. Maurin) suggèrent cependant que l'adsorption du 1-butanol dans le MIL-160 entraine une flexibilité du réseau permettant une capacité d'adsorption accrue à plus haute pression (hors de la zone de Henry).
Une fois ces résultats établis en corps purs, une étude en mélange (1-butanol et éthylbenzène) a été réalisée pour chacun des MOFs. Dans tous les cas, les températures de désorption restent les mêmes qu'en corps pur ce qui suggère que le mélange de COVs n'a pas d'effet majeur sur leurs modes d'interactions de chaque COV avec la charpente des MOFs. L'étude a aussi montré que les MOFs hydrophobes étaient moins impactés par l'effet de mélange par rapport aux MOFs plus hydrophiles. Pour le MIL-127, une baisse de capacité a été observée pour les deux COVs. Au vu de sa taille de pores proche de celle de l'éthylbenzène, il a été suggéré une compétition d'adsorption avec à la clé une gêne stérique entre ces deux COVs, conduisant à une adsorption moins efficace. En ce qui concerne le MIL-160, lorsque l'humidité devient plus élevée, seule une diminution des capacités d'adsorption de l'éthylbenzène est observée. Cela pourrait s'expliquer par une occupation partielle des pores de ce MOF hydrophile par de l'eau, défavorisant ainsi l'adsorption du COV le plus hydrophobe et encombré. Dans la dernière partie, un mélange d'adsorbants a été considéré. En effet, il semble *a priori* impossible de trouver un adsorbant très efficace pour l'adsorption de tous les COVs. Une stratégie envisagée a donc été de mélanger des adsorbants. Un mélange Charbon Actif et MIL-127 a d'abord été testé. Le but était d'allier les bonnes propriétés d'adsorption du MIL-127 avec l'hydrophobicité du Charbon Actif pour diminuer l'effet de l'eau. Ce mélange d'adsorbant a montré les meilleures capacités de rétention pour les deux COVs étudiés. Cependant aucune synergie quant aux capacités d'adsorption n'a pour l'instant été mise en évidence, nécessitant des études plus poussées pour trouver le meilleur mélange (nature et quantité de plusieurs adsorbants).

Pour conclure, l'objectif de cette thèse était de mettre en exergue les propriétés physico-chimiques clé à l'adsorption de trois COVs modèles (acétaldéhyde, 1-butanol et l'éthylbenzène) dans leur zone de Henry (de l'ordre du ppm pour le TD-GC-MS à plusieurs dizaines de ppm en chambre). Un corpus de MOFs a été étudié principalement par deux techniques : suivi de l'adsorption de chaque COV seul par PID en chambre environnementale puis désorption de COV seul ou en mélange par TD-GC-MS. Il est à souligner qu'une extrapolation de ces tendances, à partir d'une sélection de MOFs et de COVs, à toutes les structures des MOFs existantes sur l'ensemble des COVs n'est cependant pas à l'ordre du jour. Néanmoins, grâce à ces travaux, certaines tendances clés ont été mises en lumière et devront par la suite être étendues à d'autres matériaux poreux et/ou à d'autres COVs :

- **<u>Acétaldéhyde :</u>** Les sites acide de Brønsted (μ_2-OH, H_2O coordinée aux OMS) semblent les sites d'interactions privilégiés pour ce petit COV polaire, même en présence d'eau. De plus la

microporosité (confinement) et le caractère hydrophile du MOF sont favorables à son adsorption.

- **1-butanol :** Les sites acides de Lewis (OMS) en particulier les trimères de fer semblent être les meilleurs sites d'adsorption pour ce COV, même en présence d'eau. Cependant, lorsque l'accessibilité des pores devient limitée, par exemple avec des pores ou des fenêtres d'accès microporeux, cela devient défavorable à la cinétique d'adsorption de ce COV lorsqu'il est en compétition avec l'eau ou d'autres COVs (démonstration faite sur l'éthylbenzène).
- **Ethylbenzène :** Les ligands aromatiques semblent être les sites d'adsorption privilégiés pour ce COV aromatique. Son adsorption peut être optimisée par (i) la présence de pores microporeux (confinement) si la fenêtre d'accès a une taille supérieure au diamètre cinétique de ce COV, et (ii) par des structures hydrophobes, afin de maximiser les interactions de types faibles (π···π, -CH···π, ou du packing) et d'éviter l'adsorption d'eau pouvant restreindre l'accessibilité des pores pour ce COV.

En plus des propriétés clés identifiées pour l'adsorption des trois COVs, cette thèse a soulevé une série importante de questions offrant ainsi des perspectives intéressantes d'approfondissement du sujet :

- L'impact négatif de l'eau sur les capacités d'adsorption du MIL-127 et du MIL-100, semble être lié à une limitation cinétique due à l'encombrement des pores et des fenêtres par l'eau. Il serait ainsi intéressant de voir si une adsorption à plus haute température, normalement sensée favoriser une cinétique plus rapide tout en diminuant l'humidité relative, permettrait d'améliorer l'adsorption avec ces MOFs. Pour ce faire, des analyses en percée sous flux humide à plusieurs températures pourraient être réalisées. Cela permettrait de confirmer notre hypothèse mais également d'ouvrir la voie à l'utilisation de ces matériaux pour des applications dans des conditions différentes de celles de l'automobile.
- Pour le MIL-160, une flexibilité de la structure a été mise en évidence pour l'adsorption du 1-butanol. Des expériences complémentaires doivent être réalisées pour compléter cette étude, que ce soit par modélisation (effet du changement d'angle sur les calculs théoriques) et expériences de RMN du solide avec d'autres COVs (ex : éthylbenzène, en corps pur et en mélange, pour observer ou non un changement d'angle).
- Pour l'acétaldéhyde, il est nécessaire de réaliser des caractérisations plus quantitatives et complémentaires à la chambre d'adsorption. La première option serait d'optimiser le protocole TD-GC-MS pour l'étude de ce COV : changement de colonne, du piège ou de certains paramètres d'analyses comme les rampes de température de la colonne, par exemple.
- L'étude d'autres MOFs possédant des propriétés physicochimiques énoncées ci-dessus devront être réalisées afin de vérifier si nos conclusions sont extrapolables à d'autres structures. Par exemple, il serait opportun de tester le MIL-140C pour l'adsorption de l'éthylbenzène ou pour l'adsorption du 1-butanol d'un nouveau MOF microporeux au fer développé récemment au sein du laboratoire, possédant des trimères de fer et des fenêtres d'accès aux pores de plus grande dimension que celle du MIL-127 ou du MIL-100.
- Un seul mélange d'adsorbants a été testé. Il existe cependant de nombreuses combinaisons pourraient être intéressantes afin d'allier les différentes propriétés mises en lumière (hydrophobicité et OMS sur trimères de fer). Par exemple : ZIF-8/MIL-127 ou ZIF-8/MIL-100.
- La mise en forme de MOFs (MOFs isolés ou combiné) avec ou sans liant n'a pas pu être testée et c'est pourtant une étape essentielle à l'industrialisation des MOFs. Il sera donc nécessaire de faire une étude sur les effets de cette mise en forme sur l'adsorption des COVs. Elle pourra en fonction de la forme choisie (membrane, couche mince, par exemple) permettre d'améliorer les effets diffusionnels et donc la cinétique d'adsorption.

- Pour le protocole TD-GC-MS, le relevé d'humidité relative dans les pièces où ont lieu les différentes étapes du protocole devra être mis en place afin d'avoir un suivi précis des conditions d'humidité au cours des différentes mesures.
- Des études en spectroscopie IR, *in situ* et *Operando*, pourraient être réalisées. Elles vont permettre : 1/ de quantifier les défauts dans le MIL-140B ou la Basolite A520 à l'aide de molécules sonde et ainsi s'assurer que le bon stockage sans fuite observé est bien lié à leur présence 2/ de comprendre si le 1-butanol peut effectivement remplacer l'eau dans la sphère de coordination du fer (MIL-100 et MIL-127) et donc expliquer la bonne affinité de ces MOFs avec ce COV.
- Les expériences TD-GC-MS pourront être répétées avec d'autres modes d'exposition des MOFs aux COVs (statique ⇔ à l'équilibre) afin de voir si des différences sont observées par rapport à l'étude réalisée ici (dynamique ⇔ hors équilibre). Cela permettrait d'avoir un meilleur aperçu de l'effet de la cinétique d'adsorption.

Annexes

Tables des annexes

Annexe 1 : Instrumentation 170

1. Diffraction des rayons-X 170

2. Adsorption 170

3. ATG 170

4. PID 170

5. TD-GCMS 170

3 Annexe 2: Synthèses et caractérisations des matériaux 171

1. MIL-127 171

2. MIL-160 172

3. Al-PDA 173

4. UiO-66-$(CF_3)_2$ 174

5. MIL-177-LT 175

6. MIL-100 176

7. MIL-140B 177

8. BASF MOFs 178

8.1. Basolite A120 : MIL-101-NH_2 (Al) 178

8.2. Basolite A520 : MIL-53-FA (Al) 179

8.3. Basolite Z1200 : ZIF-8 (Zn) 180

9. Charbon Actif 181

Annexe 3 : Calibration Solution Loading Rig (CSLR) 182

Annexe 4 : Choix du protocole de thermodesorption 184

Annexe 5 : Courbes de calibration de l'éthanol et du toluène 187

Annexe 6 : Isothermes de N2 obtenus à 77K pour le MIL-127 188

Annexe 7 : Isothermes d'éthylbenzène obtenus à 25°C 189

Annexe 8 : Analyse TD-GC-MS du charbon actif en corps purs 190

Annexe 1 : Instrumentation

1. Diffraction des rayons-X

La diffraction des rayons-X sur poudre a été réalisée avec un diffractomètre Bruker D8 Advance émission CuKα (λ = 1.5418 Å) équipé d'un détecteur 1D LynxEye. Les temps d'analyses étaient de 15 min pour un angle allant de 1,6° à 30°.

2. Adsorption

Les échantillons ont été activés avec un Smart VacPrep de Micromeritics à 150°C pendant 6h.
Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote à 77 K ont été mesurés avec un Tristar de Micromeritics.
Les isothermes d'adsorption et désorption de 1-butanol et d'éthylbenzène ont été mesurés avec un 3Flex de Micromeritics à 25°C.

3. ATG

Les courbes ATG ont été collectées par un Mettler Toledo TGA/DSC 2, STAR System avec une rampe de chauffage de 3 °C/min sous oxygène.

4. PID

Les profils cinétiques de concentration en COVs ont été obtenus via un détecteur PID équipé d'une lampe à 10,6 eV installé sur une sonde DSII-5 de la marque GrayWolf.

5. TD-GCMS

L'étude en TD-GC-MS a été réalisée avec le GC Agilent 8890 GC Systems couplé au détecteur MS Agilent 5977B GC/MSD et au thermodésorbeur MARKES TD-100xr.

Les tubes ont été activés à l'aide du conditionnneur de tubes MARKES TC-20 pendant 15 h à 180°C sous flux d'azote puis exposés aux COVs via le générateur de vapeur MODEL 505 Dynacalibrator from VICI Metronics pendant 5 min à 250 ml/min

3 Annexe 2: Synthèses et caractérisations des matériaux

1. MIL-127

La synthèse a été réalisée dans un ballon de 500 mL. Dans un premier temps une solution est préparée en mélangeant 6,41 g (160 mmol) de NaOH et 40 mL d'eau. En parallèle dans le ballon, 16,15 g d'acide azobenzene-3,3',5,5'-tetracarboxylique (H_4TazBaz, 45 mmol) sont dispersés dans 100 mL d'isopropanol. La solution de NaOH est ensuite ajoutée à la précédente et le mélange obtenu est agité à 50°C, jusqu'à dissolution complète du ligand. Dans un erlenmeyer, la solution contenant le précurseur métallique est préparée. Pour ce faire, 27,05 g de $FeCl_3.6H_2O$ (100 mmol) sont dissouts dans 80 mL d'isopropanol. La solution est agitée à 50°C jusqu'à dissolution complète. Lorsque la solution contenant le ligand et celle contenant le précurseur métallique ont atteint la même température, elles sont réunies dans le ballon de synthèse. La solution obtenue est alors portée à ébullition est agitée pendant 24 h. Le solide obtenu est ensuite récupéré par filtration. Puis il est lavé à deux reprises en le dispersant dans 250 mL d'éthanol et en le portant à reflux pendant 1h. Enfin il est lavé une dernière fois, en le dispersant dans 250 mL d'eau et en le portant à reflux pendant 2h.

Le MOF obtenu a été caractérisé par DRX, ATG et adsorption de N_2. Les caractérisations sont réunies à la figure suivante :

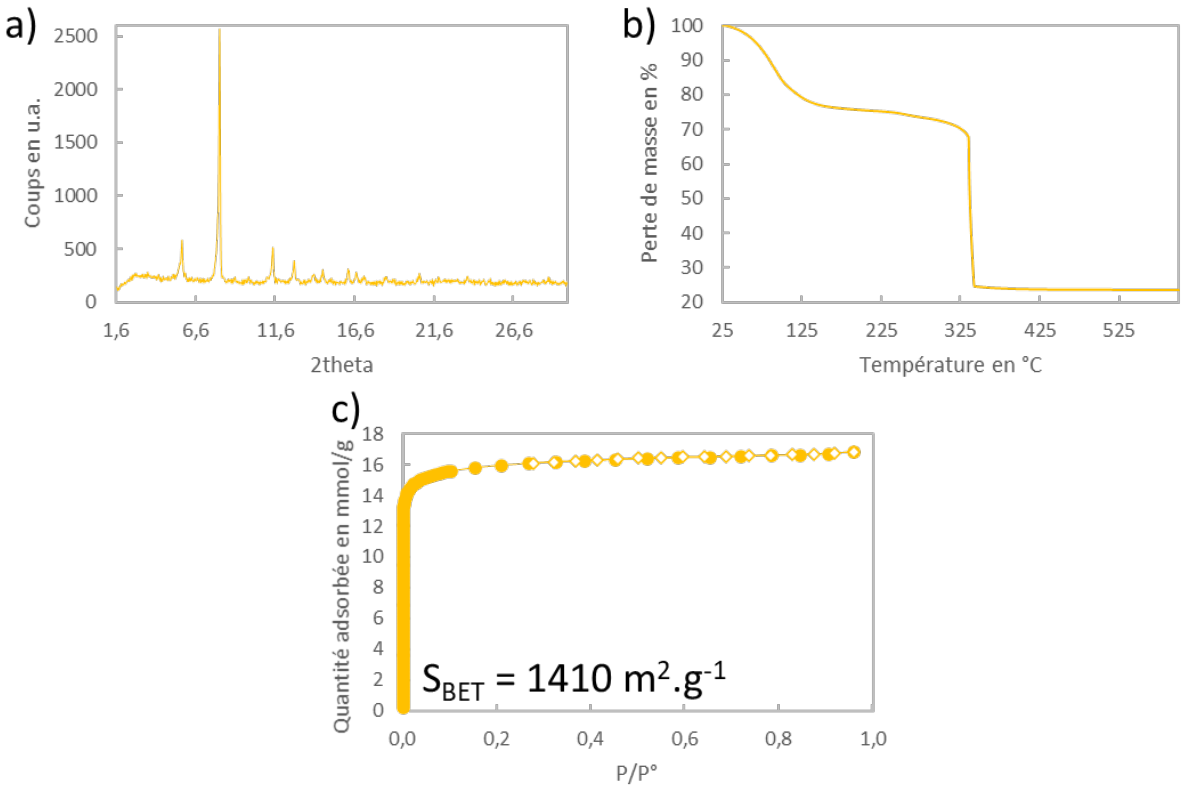


Figure.A 1 : Caractérisation du MIL-127 synthétisé a) Diagramme de diffraction des Rayons X b) Analyse Thermogravimétrique et c) Isotherme de N_2 obtenu à 77 K.

2. MIL-160

Dans un ballon de 500mL, 9,08 g (58 mmol) d'acide 2,5-furandicarboxylique acide (FDCA) sont dissouts dans 96 mL d'H_2O. En parallèle, deux autres solutions sont préparées, une contenant 4,66 g (117 mmol) de NaOH et 58,2 mL d'H_2O et une seconde étant le résultat de la dissolution de 21,84 g (58 mmol) d'$Al(NO_3)_3.9H_2O$ dans 245 mL d'H_2O. La solution de soude est ajoutée à la solution contenant le ligand et le tout est chauffé à 130°C jusqu'à dissolution complète des espèces. En parallèle, celle contenant le précurseur métallique est également chauffée à la même température. Lorsque les deux solutions ont atteint la même température, la solution de précurseur est ajoutée à la solution contenant le ligand. Le tout est ensuite porté à reflux et est agité pendant 24h.

Le produit est récupéré par filtration et est lavé directement pendant la filtration avec 400mL d'H_2O.

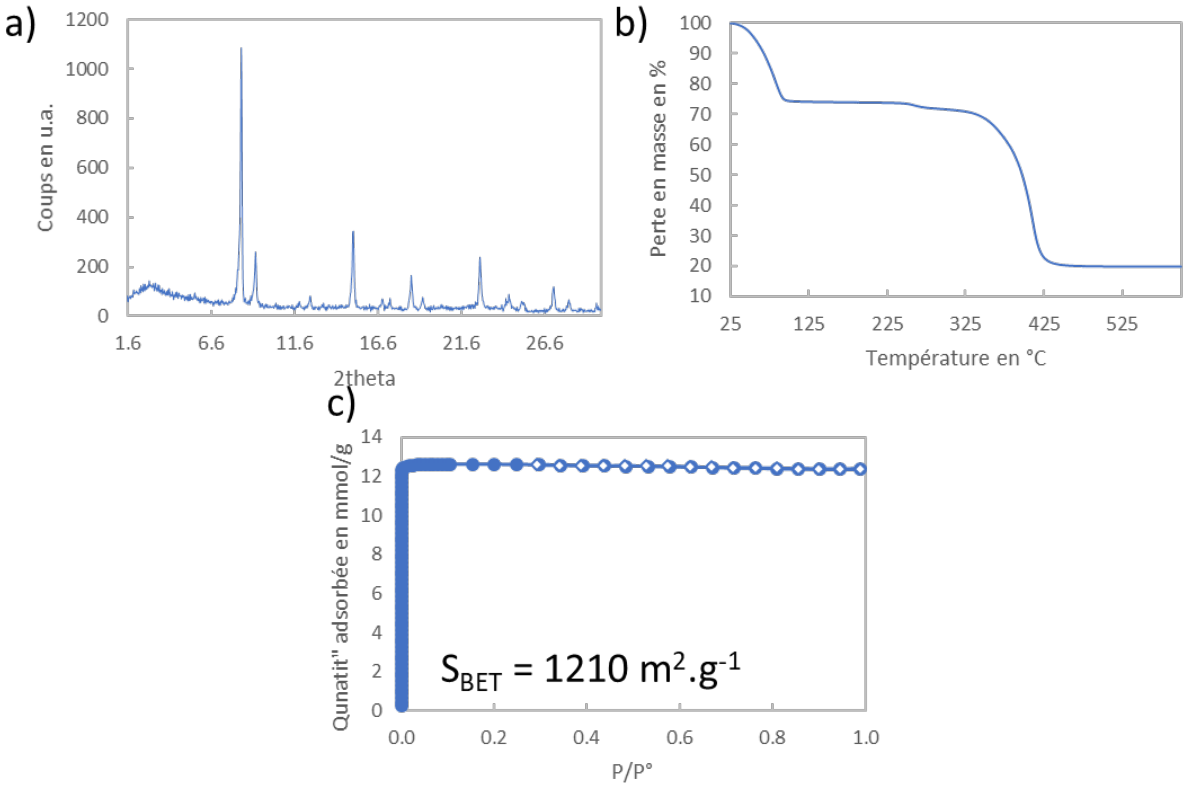


Figure.A 2 : Caractérisation du MIL-160 synthétisé a) Diagramme de diffraction des Rayons X b) Analyse Thermogravimétrique et c) Isotherme de N2 obtenu à 77 K.

3. Al-PDA

Dans un ballon de 500 mL, 5,22 g (30 mmol) d'acide pyrazole-3,5-dicarboxylique (PDA) et 2,34 g (24 mmol) de $Al(OH)_3.H_2O$ ont été ajoutés. Ces deux poudres ont ensuite été dissoutes avec 300 mL d'H_2O. La solution obtenue est portée à reflux pendant 1 nuit.

Le solide obtenu est récupéré par filtration. Il est ensuite redispersé dans 300 mL d'eau. La solution est portée à ébullition pendant 5h pour effectuer le lavage. Le produit final est à nouveau récupéré par filtration.

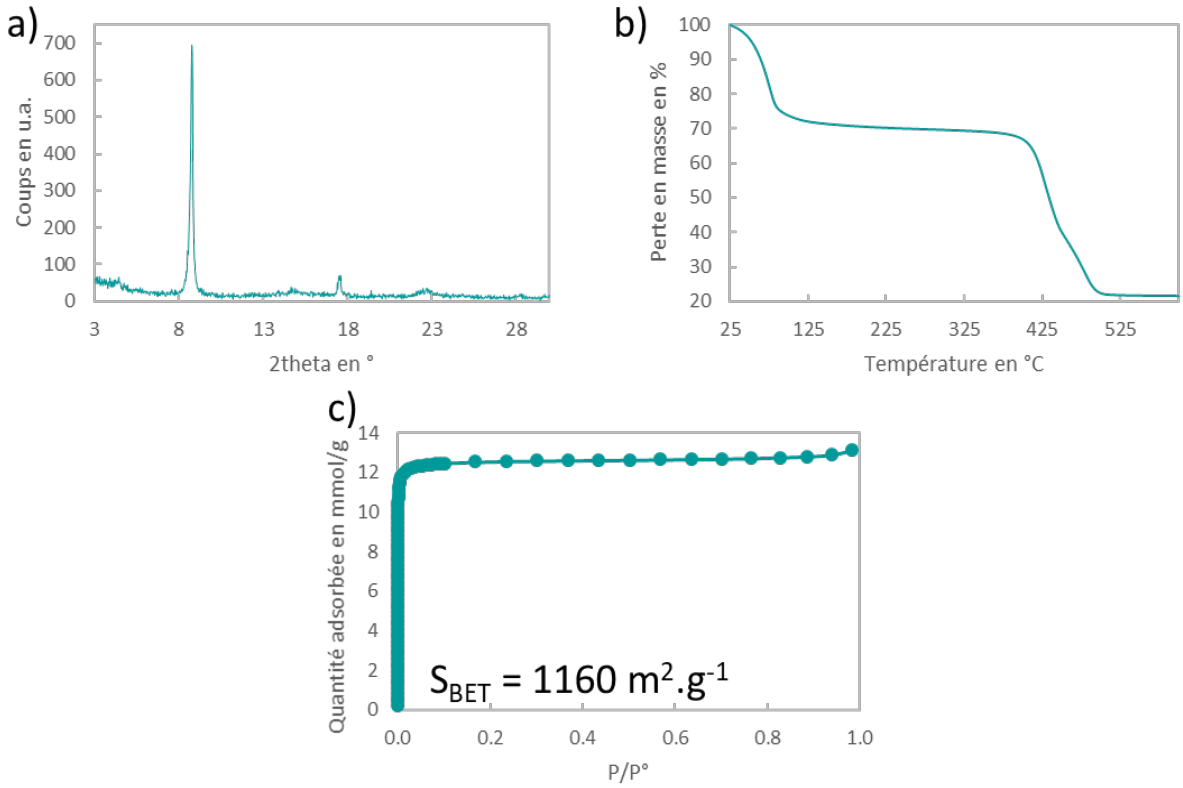


Figure.A 3 : Caractérisation de l'Al-PDA synthétisé a) Diagramme de diffraction des Rayons X b) Analyse Thermogravimétrique et c) Isotherme de N2 obtenu à 77 K.

4. UiO-66-$(CF_3)_2$

Dans un ballon de 250 mL, 16,55 g (55 mmol) d'acide 2,5-bis(trifluoromethyl)terephthalique ($H_2BDC(CF_3)_2$) sont ajoutés dans 110 mL d'éthanol. Est ajouté à cette dernière, 18,4 mL d'une solution aqueuse à 37% de HCL. Enfin, 26,83 g (55 mmol) de $Zr(acac)_2$ sont ajoutés. La solution est laissée à agiter à reflux pendant 72h.

Le produit est récupéré par centrifugation à 10 000 rpm pendant 10 min. Il est ensuite lavé successivement 2 fois l'acétone et 4 fois à l'éthanol. Le solide est récupéré à chaque fois par centrifugation à 10 000 rpm pendant 12 min.

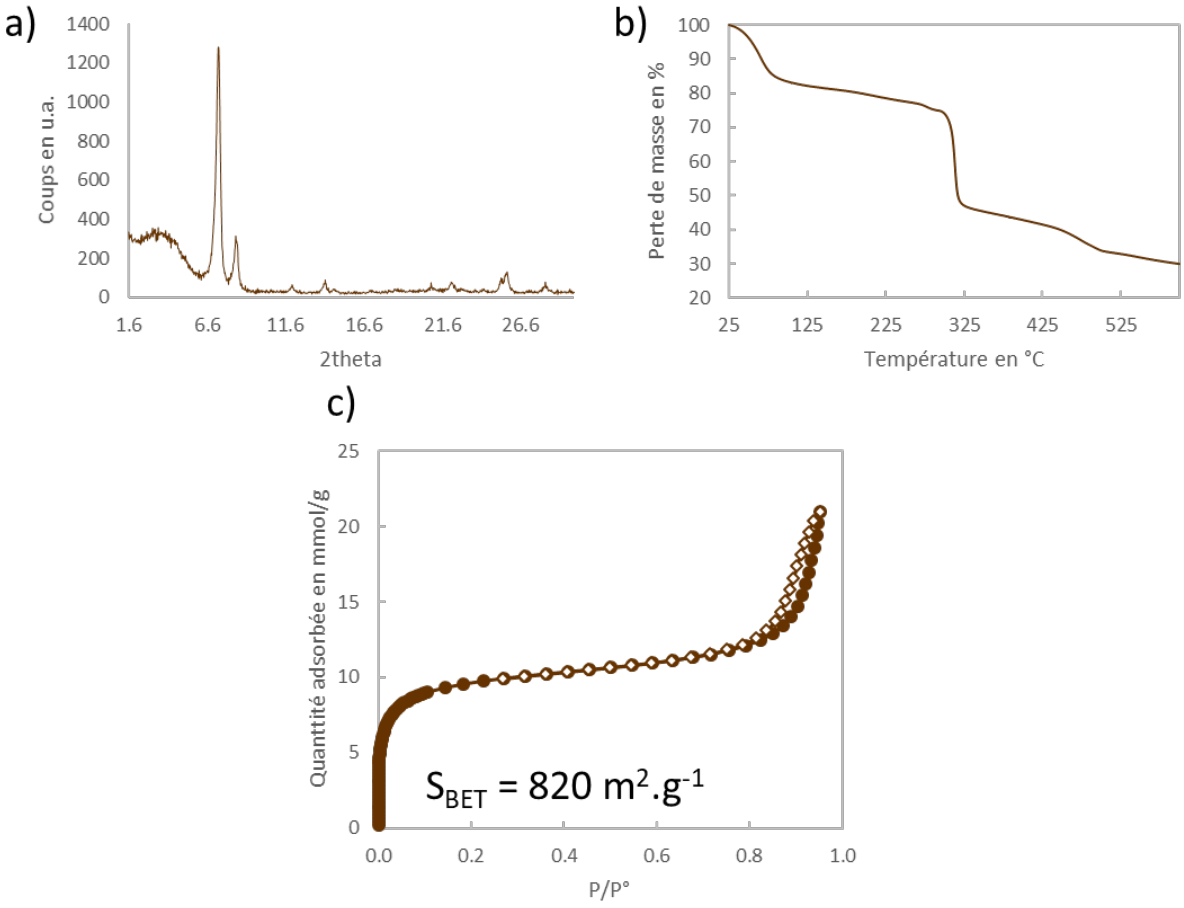


Figure.A 4 : Caractérisation de l'UiO-66-(CF3)2 synthétisé a) Diagramme de diffraction des Rayons X b) Analyse Thermogravimétrique et c) Isotherme de N2 obtenu à 77 K.

5. MIL-177-LT

Dans un ballon de 500mL, 5,7 g de 3,3',5,5'-tetracarboxydiphénylméthane (H_4mdip) (16,6mmol) sont dissouts dans 285 mL d'acide formique. Après dissolution complète, 10,9 g soit 11,4 mL de $Ti(iPrO)_4$ (38,5 mmol) sont ajoutés à la solution précédente à l'aide d'une seringue par un goutte à goutte rapide. La solution est agitée pendant 72h à reflux.

Le produit est ensuite récupéré par filtration et est directement lavée pendant cette dernière avec successivement 400 mL d'éthanol et 200 mL d'H_2O.

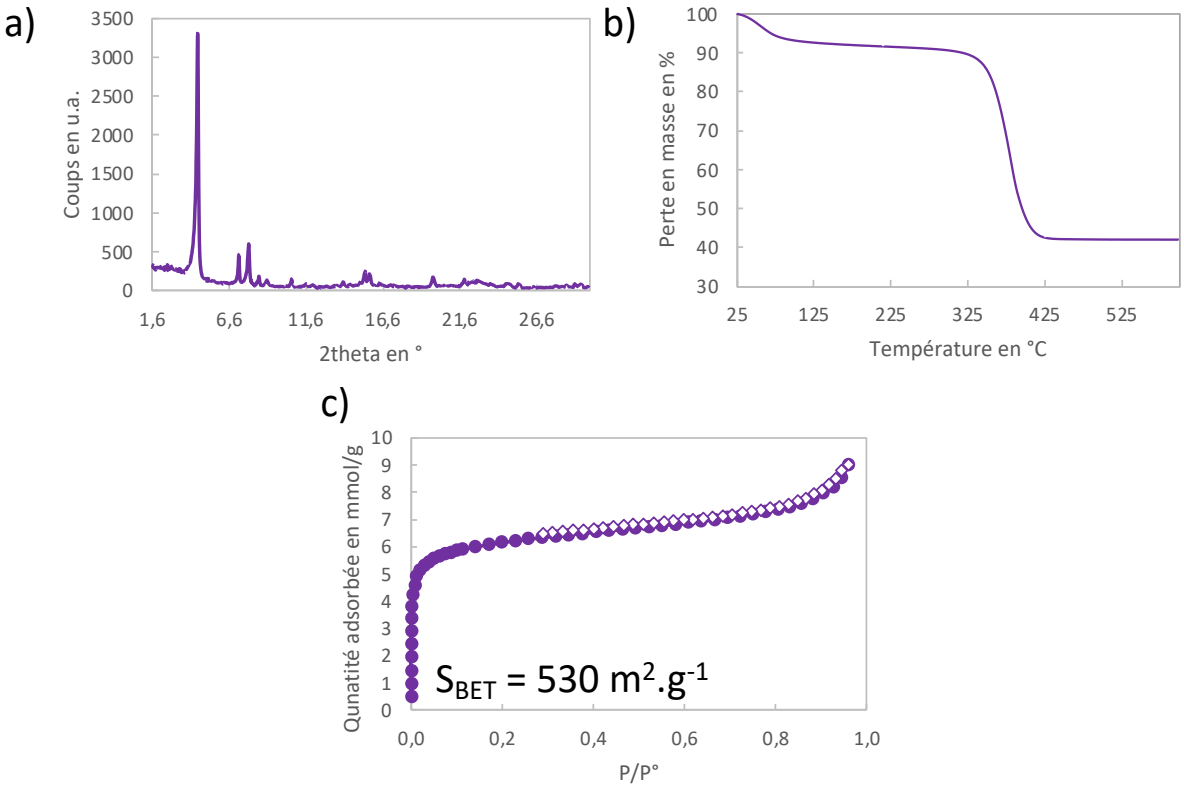


Figure.A 5 : Caractérisation du MIL-177-LT synthétisé a) Diagramme de diffraction des Rayons X b) Analyse Thermogravimétrique et c) Isotherme de N2 obtenu à 77 K.

6. MIL-100

Ce MOF a été synthétisé par une doctorante du laboratoire Maria Inês Severino Neves.

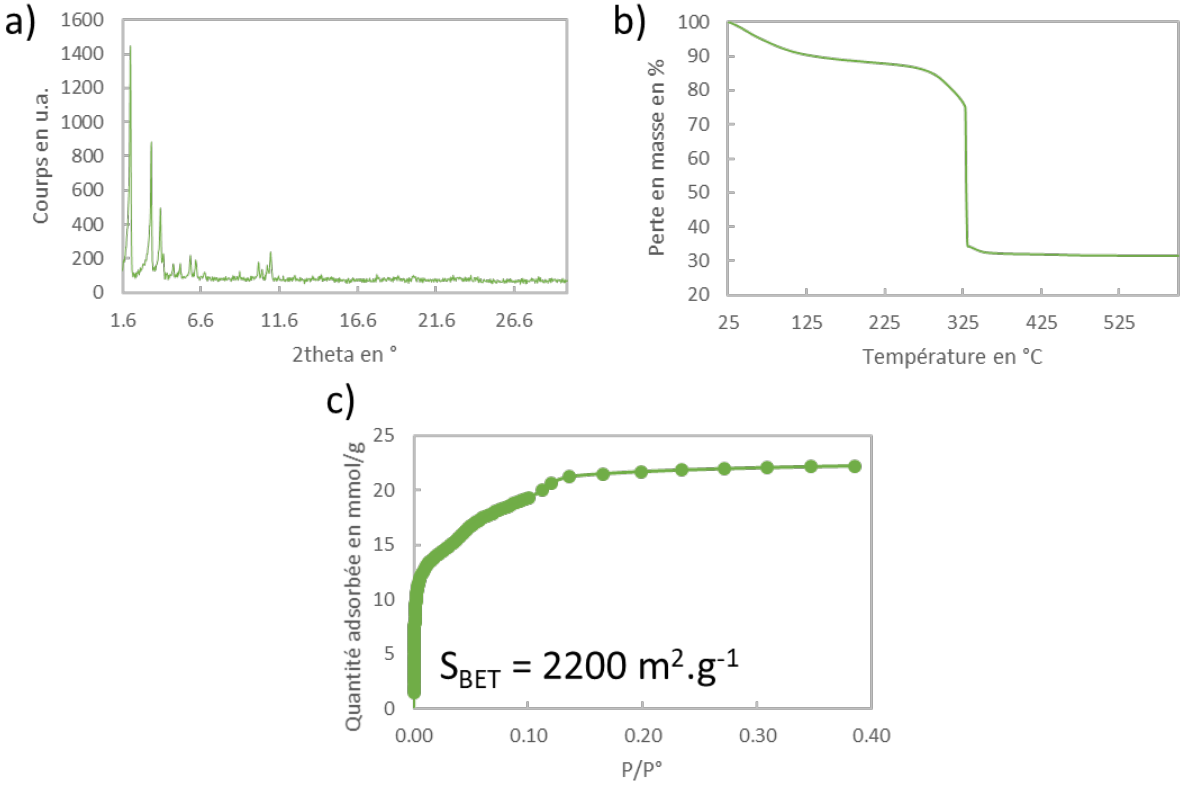


Figure.A 6 : Caractérisation du MIL-100 synthétisé a) Diagramme de diffraction des Rayons X b) Analyse Thermogravimétrique et c) Isotherme de N2 obtenu à 77 K.

7. MIL-140B

Ce MOF a été synthétisé par un post-doctorant du laboratoire Oleksii Kolmykov.

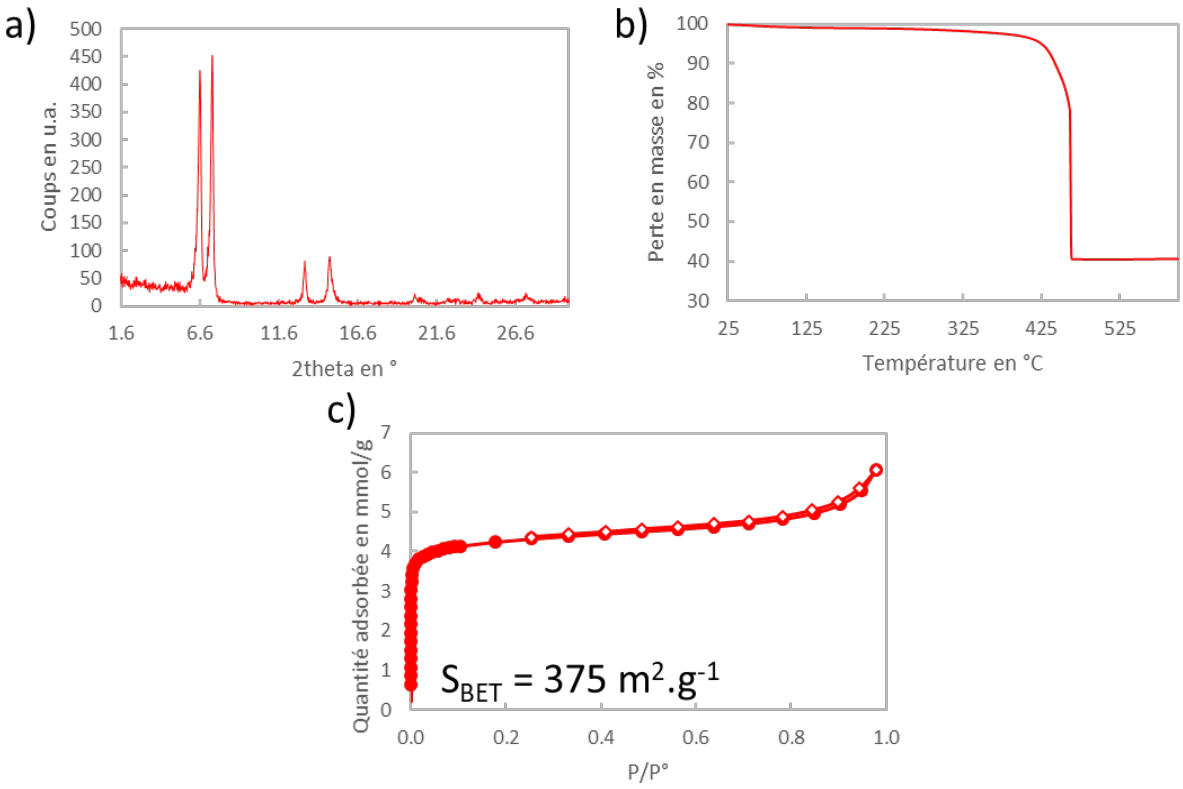


Figure.A 7 : Caractérisation du MIL-140B synthétisé a) Diagramme de diffraction des Rayons X b) Analyse Thermogravimétrique et c) Isotherme de N2 obtenu à 77 K.

8. BASF MOFs

Pour cette thèse, l'entreprise BASF a envoyé trois MOFs qu'ils produisent.

8.1. Basolite A120 : MIL-101-NH_2 (Al)

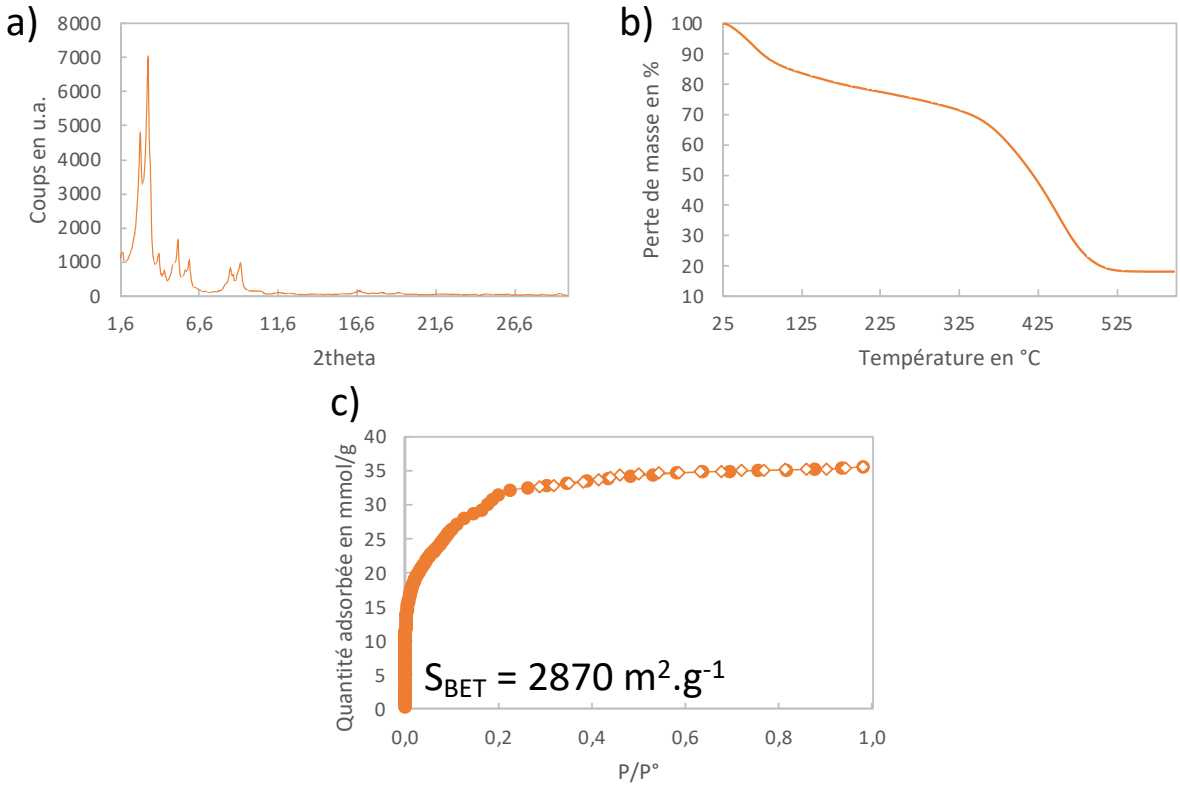


Figure.A 8 : Caractérisation de la Basolite A120 (MIL-101-NH2) a) Diagramme de diffraction des Rayons X b) Analyse Thermogravimétrique et c) Isotherme de N2 obtenu à 77 K.

8.2. Basolite A520 : MIL-53-FA (Al)

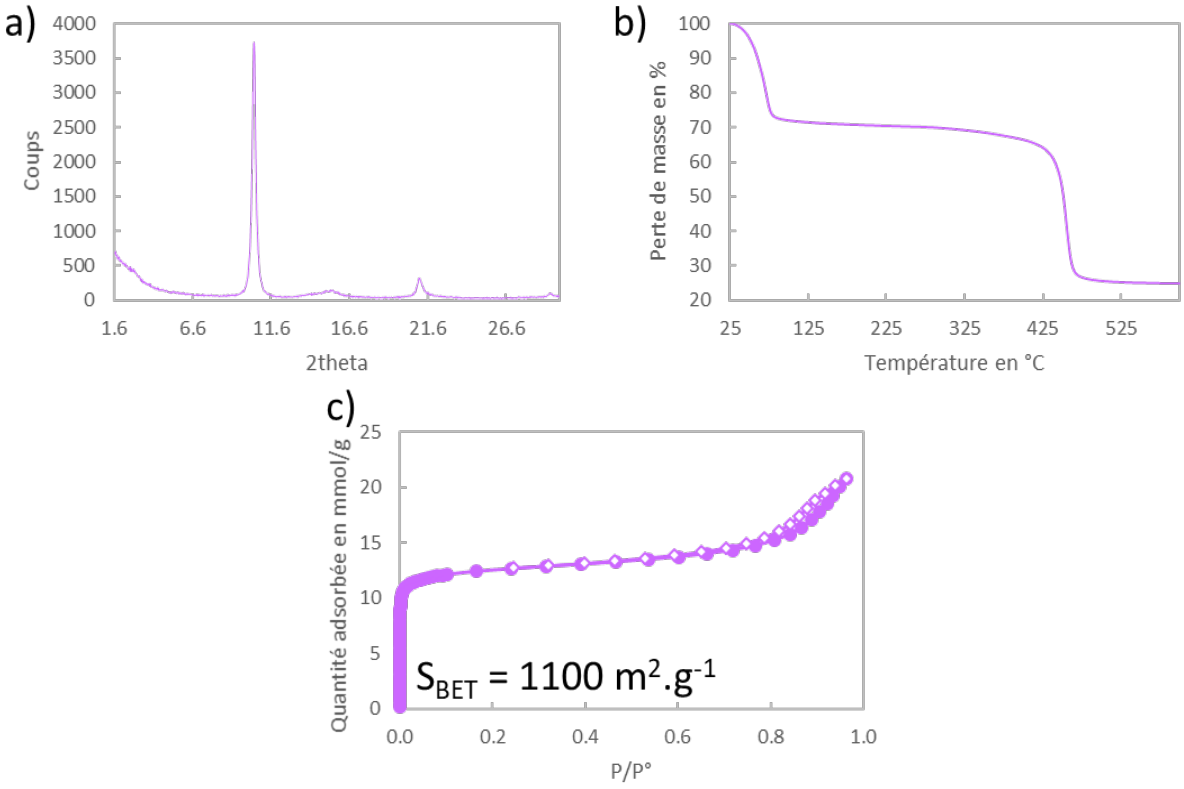


Figure.A 9 : Caractérisation de la Basolite A520 (MIL-53-FA) a) Diagramme de diffraction des Rayons X b) Analyse Thermogravimétrique et c) Isotherme de N2 obtenu à 77 K.

8.3. Basolite Z1200 : ZIF-8 (Zn)

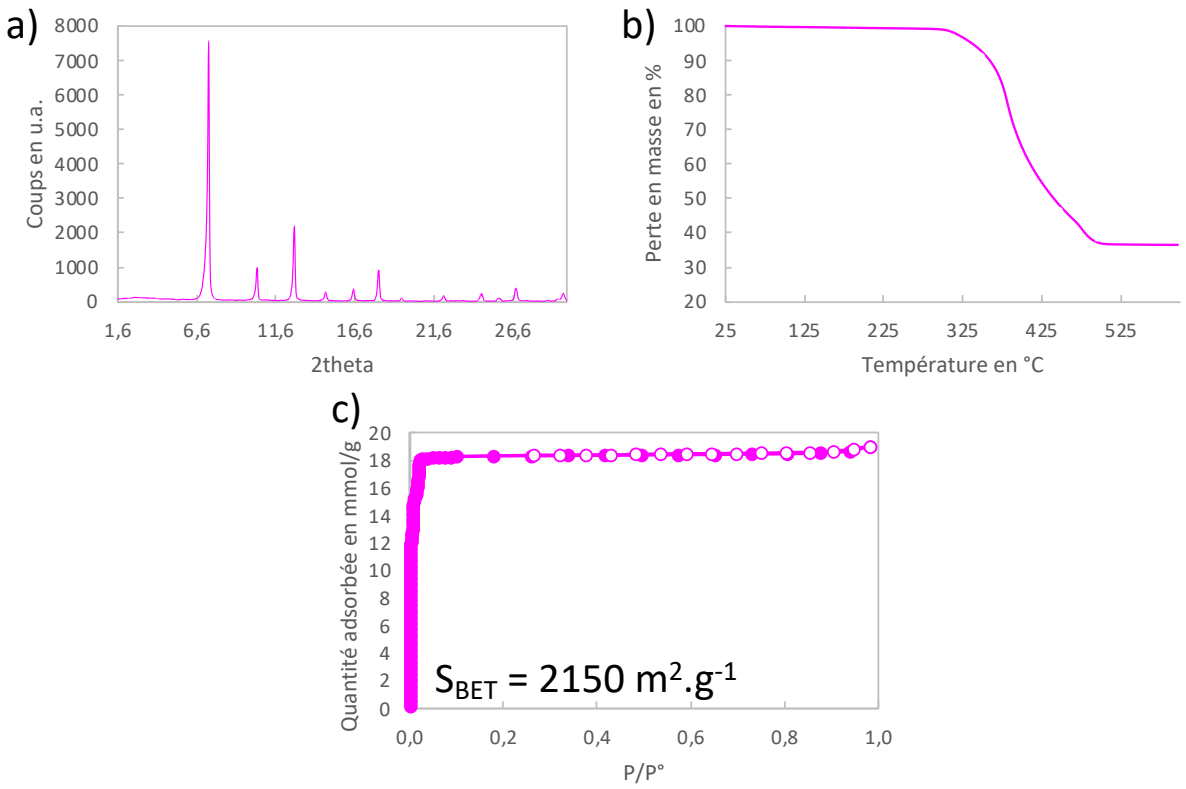


Figure.A 10 : Caractérisation de la Basolite Z1200 (ZIF-8) a) Diagramme de diffraction des Rayons X b) Analyse Thermogravimétrique et c) Isotherme de N2 obtenu à 77K.

9. Charbon Actif

Le charbon actif de cette étude AC-T9 combiné a été fourni par l'équipementier du groupe Stellantis : Mann Hummel.

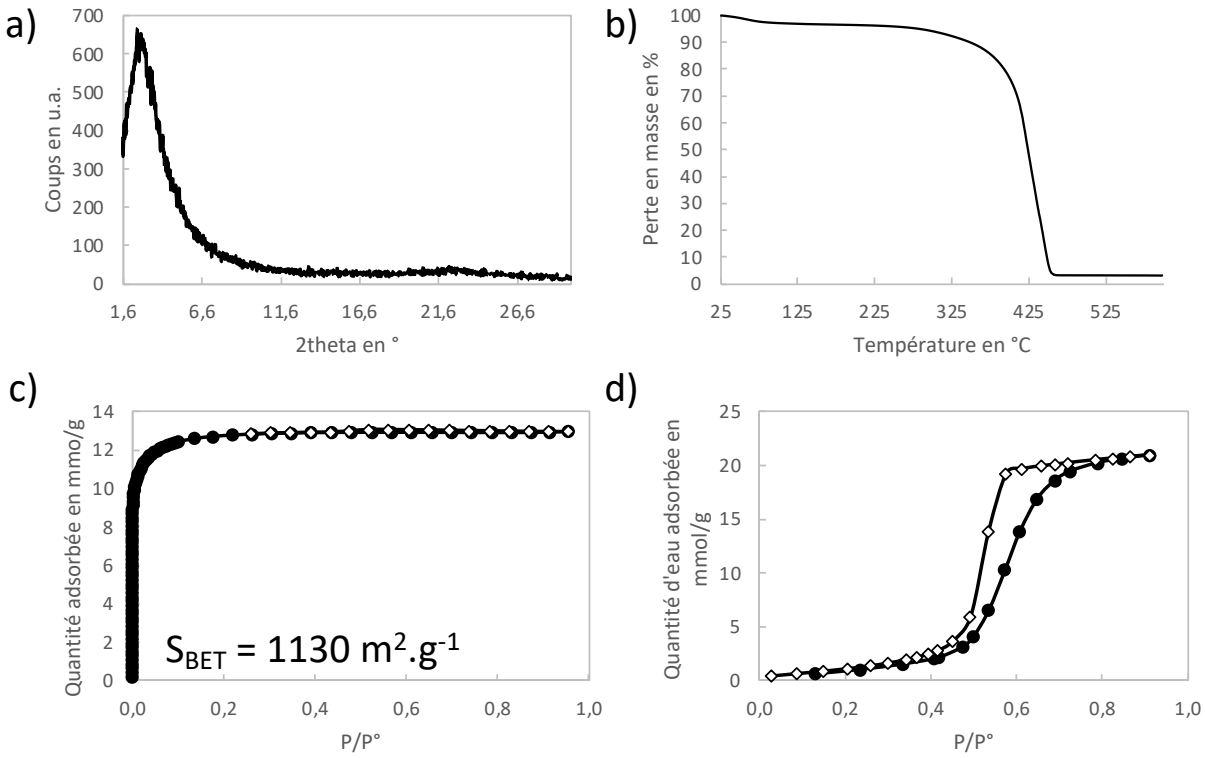


Figure.A 11 : Caractérisation du charbon actif AC-T9 combiné a) Diagramme de diffraction des Rayons X b) Analyse Thermogravimétrique c) Isotherme de N2 obtenu à 77K et d) Isotherme d'eau obtenu à 25°C.

Annexe 3 : Calibration Solution Loading Rig (CSLR)

Le « Calibration Solution Loading Rig » ou CSLR est un mode d'exposition qui avait été envisagé exposer les tubes avant leur analyse par TD-GC-MS. Son principe d'utilisation est très simple (Figure.A 12). Le tube est branché à un septum par lequel il est possible d'injecter via une seringue une quantité de solution liquide. Un gaz inerte, ici de l'azote, passe également au travers de ce septum et entraine la vaporisation de la solution dans le tube contenant l'adsorbant. En fonction de ce qui est recherché il est possible de contrôler : la concentration de la solution, la quantité injectée, le débit de gaz mais également le temps d'exposition. Étant donné que pour cette application l'utilisation de solvant de dilution est incompatible (pour éviter toute contamination organique), des solutions pures sans dilution ont dû être étudiées. De plus, pour injecter les COVs dans le CSLR, une seringue est utilisée. Comme pour la chambre d'adsorption décrite dans le Chapitre 2, il y a donc une limitation quant à la quantité minimale qu'il est possible d'utiliser, sans soucis de reproductibilité.

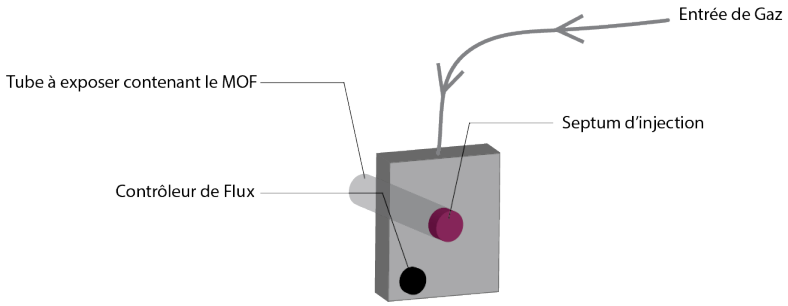


Figure.A 12 : Schéma illustrant le « Calibration Solution Loading Rig » ou CSLR

Des tests ont tout de même été réalisés pour voir si cette solution était viable pour notre application. Le premier test réalisé consiste à injecter 0,2 µL de 1-butanol pur dans le CSLR. Le tube avait été rempli avec 15mg de MIL-160. Ce tube avait été au préalable activé pendant 2h à 200°C sous flux d'azote. En termes de protocole de désorption, quatre températures ont été utilisées : 50°C, 100°C, 150°C et 200°C. Pour chacune d'entre elles, le tube a été chauffé pendant 20min sous flux d'helium. Un split a été employé lors des mesures sur le GC-MS, afin de diluer l'échantillon (contenu du piège) et d'éviter la saturation du signal du MS avant l'analyse. Dans le cas du CSLR, au vu de l'utilisation de solutions pures et non de solutions diluées comme c'est en général le cas, un split élevé a été utilisé : 500 (split maximal possible). Malgré ce split élevé, le pic du 1-butanol obtenu après une désorption de 10min à 50°C reste saturé (Figure.A 13).

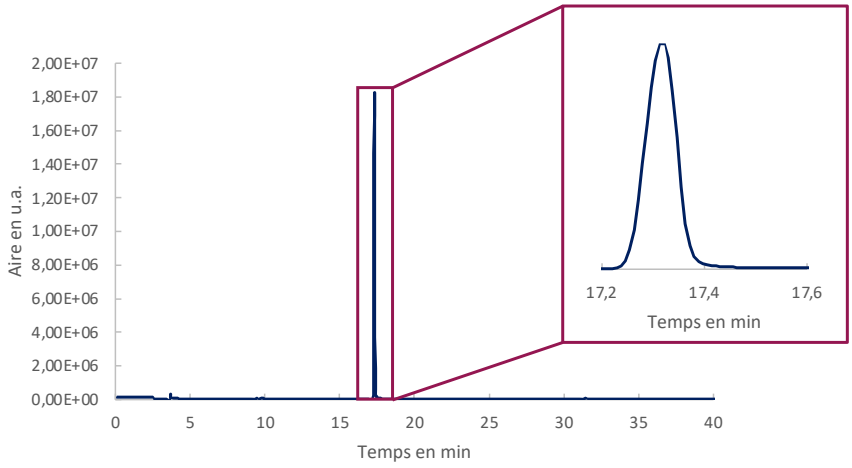


Figure.A 13 : Chromatogramme obtenu après une désorption de 10min à 50°C d'un tube exposé composé de 15mg de MIL-160 au CSLR avec un flux de 50ml/min pendant 3min à 0,2µL de 1-butanol

Cette méthode, semble donc être inadaptée pour notre application. En effet sur le premier test, une saturation est observée alors qu'il n'est même pas sûr que ce matériau soit le plus efficace. Avant de tenter d'autres paramètres pour améliorer cette voie d'exposition, tels que, le temps d'exposition, le débit d'exposition, la quantité de MOFs, le temps de désorption ou encore le nombre de désorption par température, une autre méthode a été testée en parallèle : exposition par générateur de vapeurs.

Annexe 4 : Choix du protocole de thermodesorption

La Figure.A 14, regroupe les résultats obtenus après exposition du MIL-160 à 5 ppm d'éthanol pendant 5 min en désorbant 1, 3 et 5 fois pendant 30 min à chacune des températures.

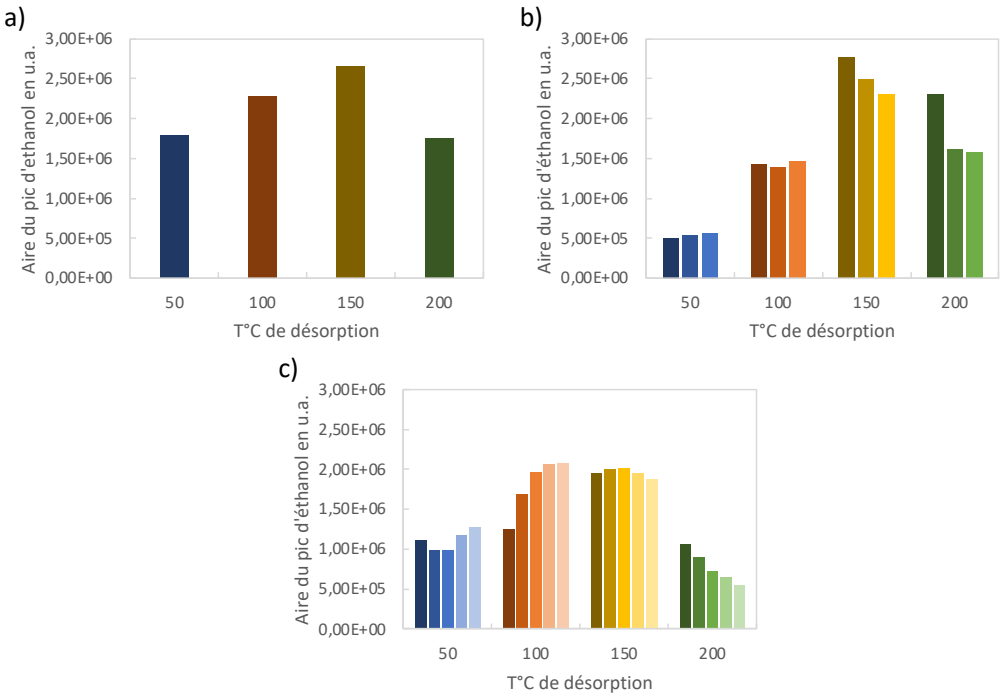


Figure.A 14 : Histogrammes représentant l'aire calculée sous le pic d'éthanol du chromatogramme obtenu pour une tube contenant du MIL-160 après désorption a) 1 désorption successive, b) 3 désorptions successives et c) 5 désorptions successives de 30 min pour chaque température (50°C, 100°C, 150°C et 200°C)

Tout d'abord, il faut noter que la tendance générale pour chaque protocole de désorption est la même. En ce qui concerne la décroissance d'aire qui est recherchée, elle est notable uniquement pour les 5 désorptions. En effet, à 200°C, l'aire sous le pic d'éthanol diminue au fur et à mesure des désorption successives pour devenir plus faible que celles obtenues à 50°C. Il est vrai que ce résultat n'est pas optimum, car l'absence de pic n'est jamais obtenue, cependant faire des désorptions supplémentaires par température prendrait trop de temps. Ainsi dans une optique d'avoir un compromis entre temps de mesures et résultats, l'utilisation de 5h désorption semble la meilleure option.

Un test a également été réalisé avec des tubes exposés à un mélange de 5ppm d'éthanol et 2,3 ppm de toluène (Figure.A 15).

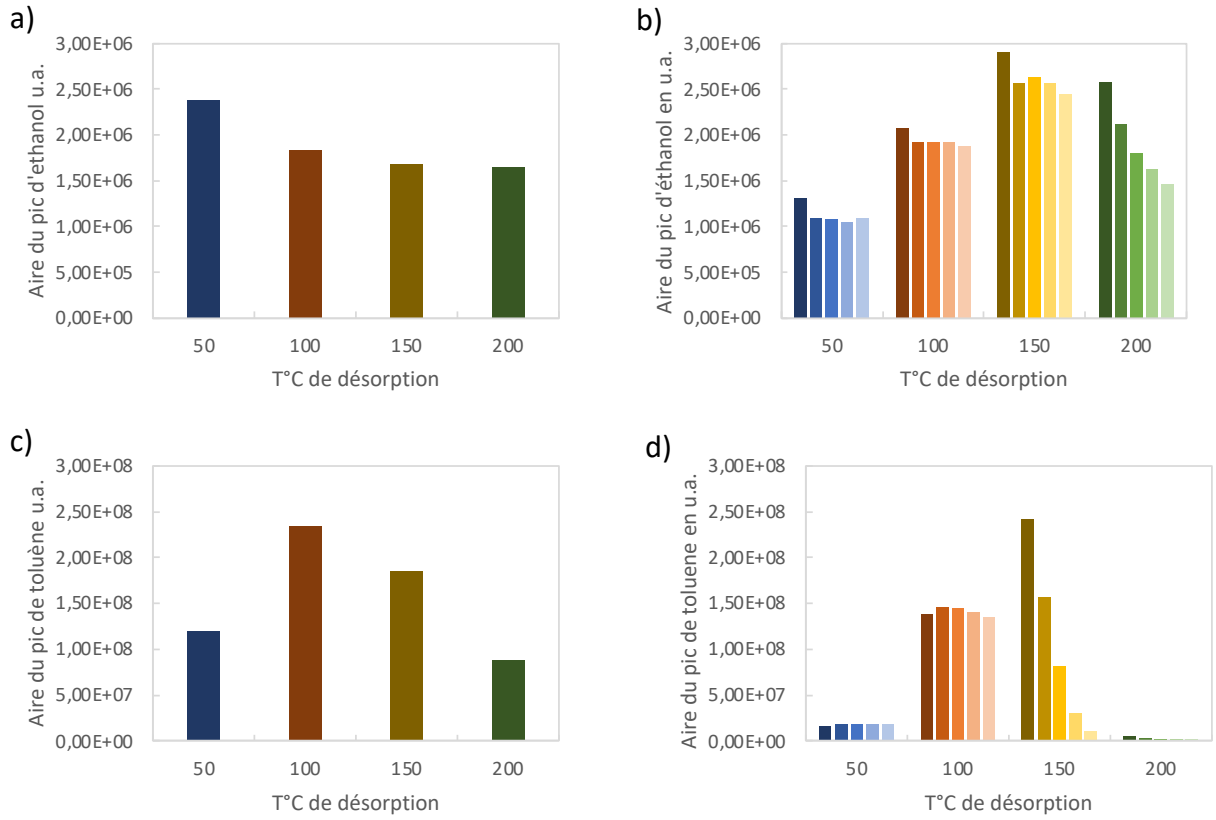


Figure.A 15 : Histogrammes représentant l'aire calculée sous le pic d'éthanol du chromatogramme obtenu pour une tube contenant du MIL-160 après désorption a) 1 désorption successive, b) 5 désorptions successives de 30 min pour chaque température (50°C, 100°C, 150°C et 200°C) et pour le pic du toluène obtenu pour a) 1 désorption successive, b) 5 désorptions successives de 30 min pour chaque température

Sur cette figure, si les parties a) et b) sont comparées, des résultats un peu différents sont obtenus en termes de tendance. En effet, pour une désorption par température, le maximum de désorption est obtenu pour 50°C et décroit au fur et à mesure que la température de désorption augmente. Or cela n'est pas la tendance habituelle. En effet en comparant avec les résultats obtenus en corps purs ou encore avec la Figure.A 15b), il est attendu d'avoir un maximum obtenu pour 150°C et ensuite une décroissance. Il y a peut-être eu une activation moins efficace ici que pour les autres échantillons.
En ce qui concerne, les résultats obtenus en mélange sur le toluène décrits en Figure.A 15 c) et d), la décroissance attendue est plus nette que pour l'éthanol. En effet, il y a une réelle différence entre l'aire du pic obtenue pour une désorption à 150°C et 200°C et cela même lors d'une seule désorption par température. Cependant, les tendances par températures de désorptions sont tout de même plus dessinées lorsque 5 désorptions sont réalisées par température. Le choix d'utiliser ce mode de désorption semble une nouvelle fois le plus judicieux.
Toutefois, une des limitations majeures de ce protocole à 5 désorptions par température est le fait qu'il soit très chronophage. En effet, après chacune des désorptions s'en suit une analyse GC-MS qui dure environ une heure. Ainsi, même si le logiciel de pilotage de l'appareil permet de commencer la désorption suivante pendant que le tube précédent est analysé, chaque tube conduit tout de même à une analyse de plus de 21 h. Ainsi, il a été recherché une solution permettant de réduire le temps d'analyse sans pour autant perdre de l'information. En d'autres termes, réduire le nombre de désorption sans réduire le temps de désorption. La solution trouvée a donc été de passer de cinq désorptions par température à trois, mais tout en passant le temps de désorption de 30 min à 1 h.

Ainsi le temps total de désorption est conservé voire même allongé mais le temps d'analyse au GC-MS est réduite de 5 à 3 par température. Une analyse de tubes passe alors de 21 h à 13 h.

La Figure.A 16, décrit les deux protocoles de désorption. Pour éviter de saturer le détecteur MS, le split appliqué au thermodésorbeur a lui aussi été doublé. Il est ainsi passé de 35 ml/min à 70 ml/min.

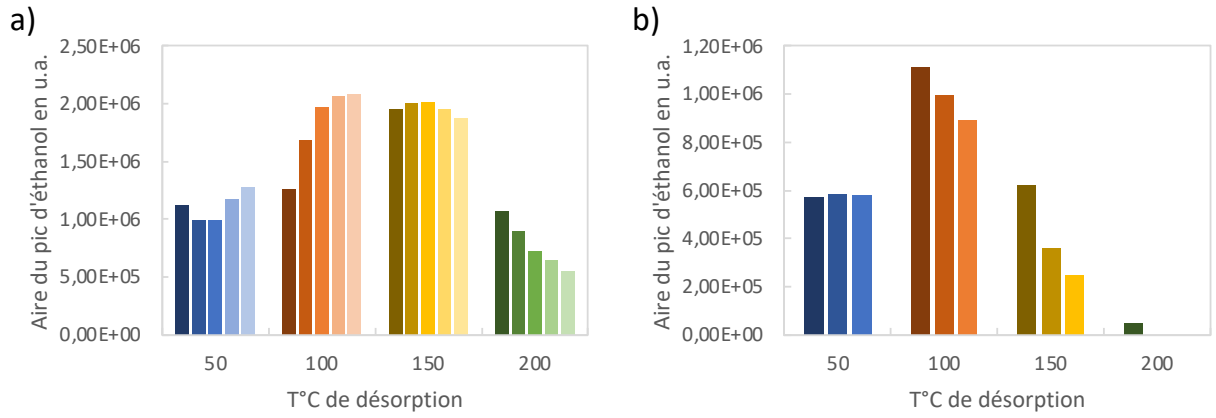


Figure.A 16 : Histogrammes représentant l'aire calculée sous le pic d'éthanol du chromatogramme obtenu pour une tube contenant du MIL-160 après désorption a) 5 désorptions successives de 30 min et b) 3 désorptions successives de 1 h pour chaque température (50°C, 100°C, 150°C et 200°C)

Sur cette figure, il faut tout de même noter que même si les tendances sont sensiblement les mêmes, elles ne sont pas exactement pareilles. Cela peut être dû au fait qu'en passant de 5 x30 min à 3 x60 min, du temps de désorption supplémentaire a tout de même été ajouté et cela peut modifier les résultats. Dans la suite, il a été choisi de continuer à travailler avec le protocole : 3 x1 h par température qui est un bon compromis entre temps de mesure et informations obtenues.

Annexe 5 : Courbes de calibration de l'éthanol et du toluène

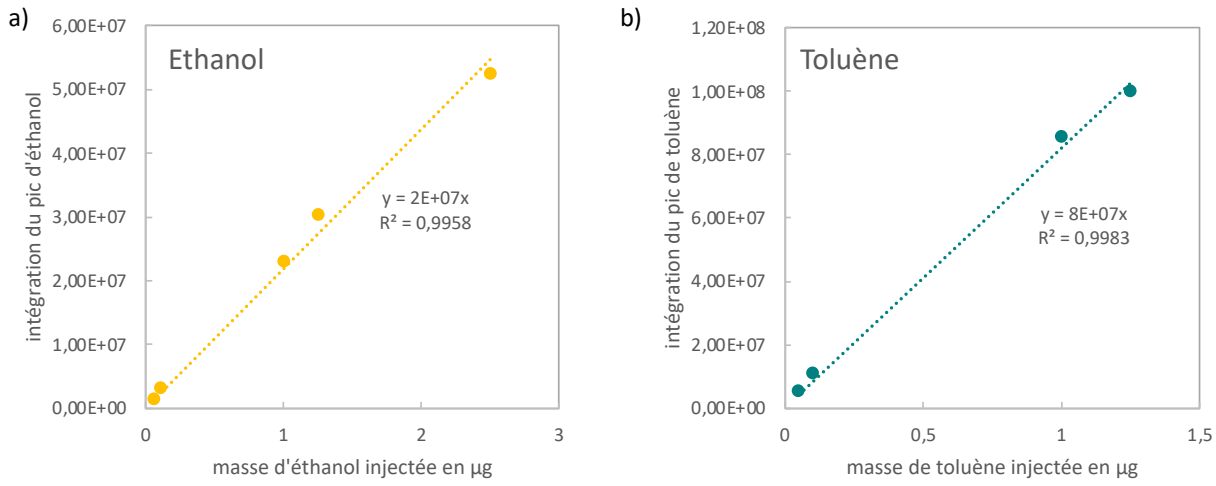


Figure.A 17 : Courbes de calibration obtenus par injection liquide au GC-MS de a) l'éthanol (jaune) et b) toluène (vert)

Annexe 6 : Isothermes de N2 obtenus à 77K pour le MIL-127

Le MIL-127 a été activé selon deux protocoles différents afin de voir l'impact sur sa surface spécifique et donc sur sa porosité. La première activation s'est faite pendant 15 h à 180°C alors que la seconde s'est faite pendant 15 h mais à 100°C. Les isothermes obtenus sont montrés à la Figure.A 18.

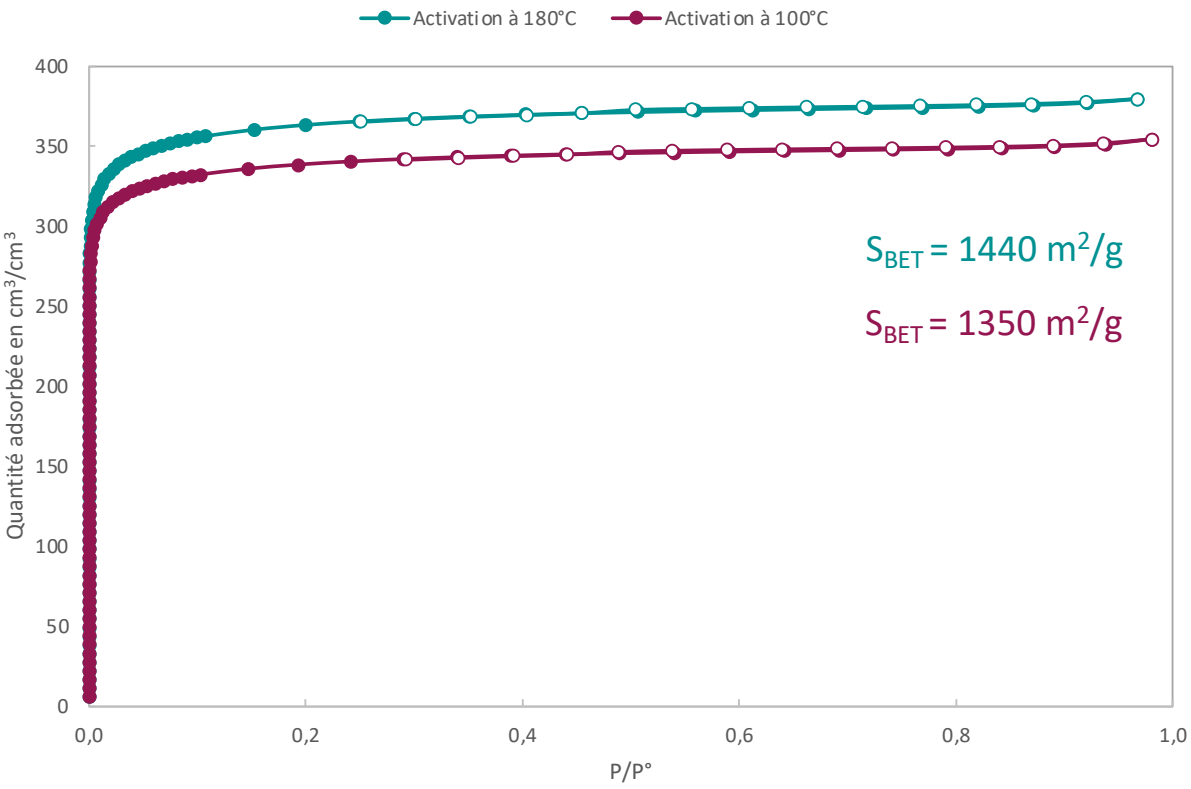


Figure.A 18 : Isothermes de N2 du MIL-127 obtenus à 77K après activation sous vide à 180°C (vert) et à 100°C (rose)

Annexe 7 : Isothermes d'éthylbenzène obtenus à 25°C

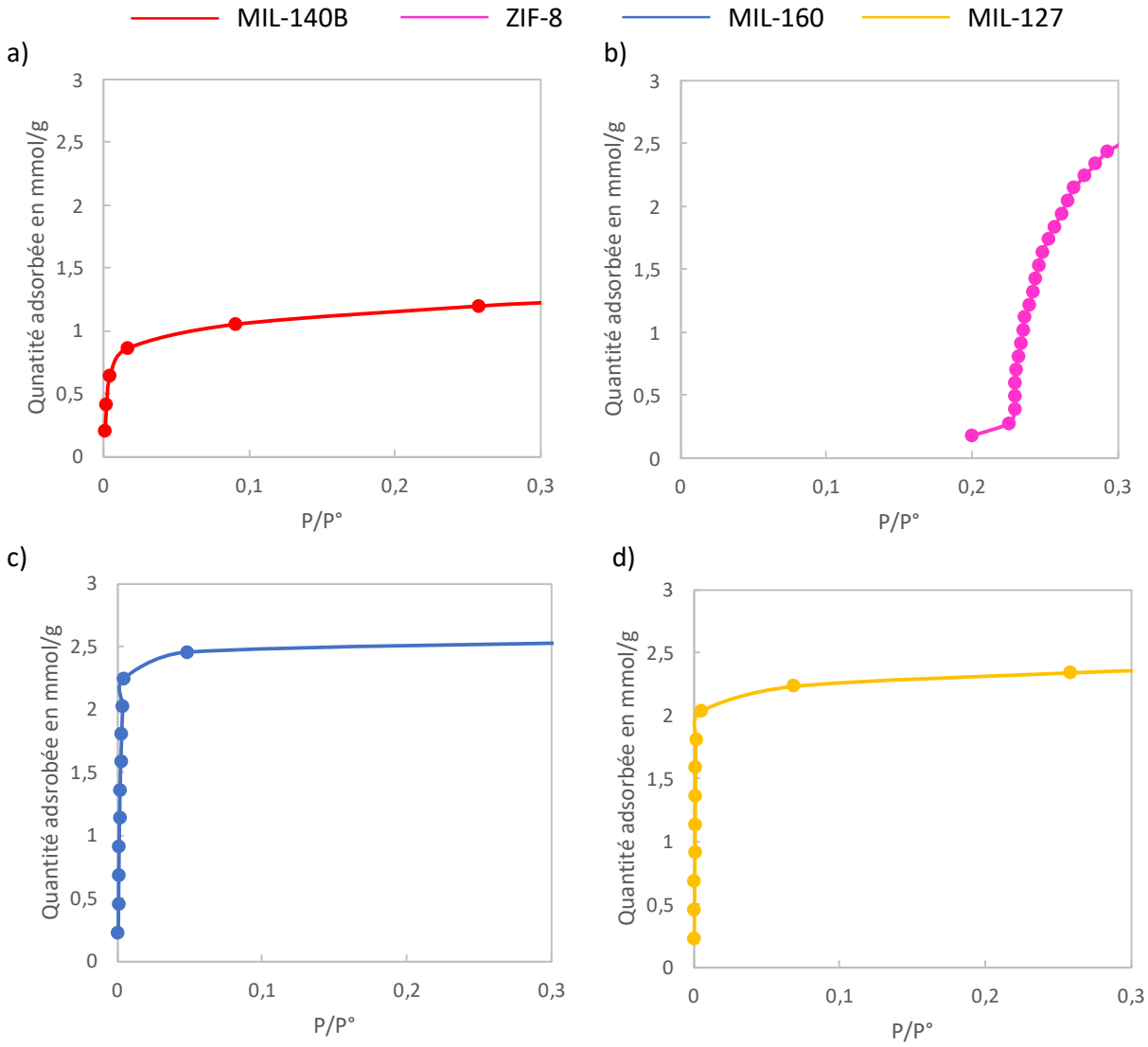


Figure.A 19 : Isothermes à basses pressions de l'éthylbenzène à 25°C colletés pour a) MIL-140B (rouge), b) ZIF-8 (rose), c) MIL-160 (bleu), d) MIL-127 (jaune)

Annexe 8 : Analyse TD-GC-MS du charbon actif en corps purs

Comme les quatre MOFs de l'étude, le charbon actif a également été étudié en TD-GC-MS après exposition aux COVs (1-butanol et éthylbenzène) en corps purs. La Figure.A 20 et le Tableau.A 1 regroupent les résultats obtenus.

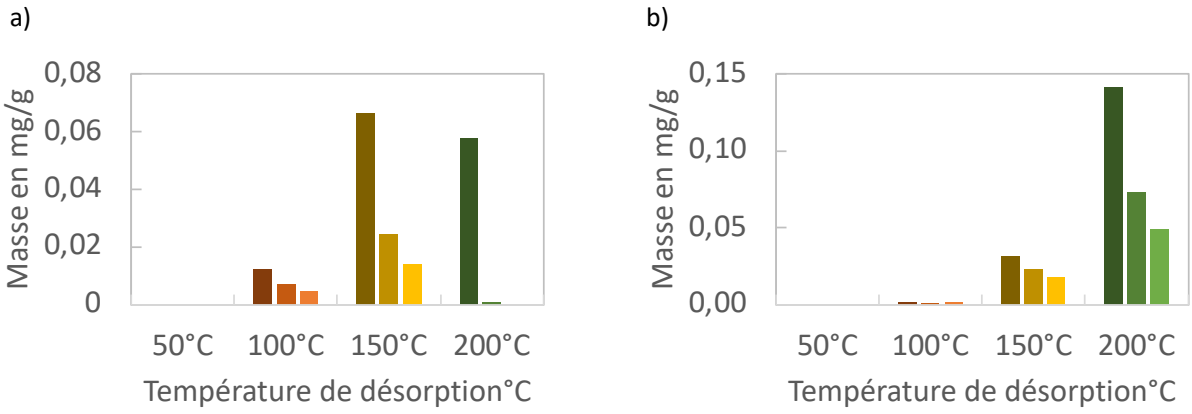


Figure.A 20 : Profils de thermodésorption obtenus après exposition pendant 5min à 250mL/min à 4,6ppm de 1-butanol en corps purs et 3,6 d'éthylbenzène en corps purs et 3 désorptions successives de 1h pour chacune des températures (50°C, 100°C, 150°C et 200°C) pour le charbon actif

Tableau.A 1 : Capacités d'adsorption 1-butanol et d'éthylbenzène en corps pur obtenues via exposition au générateur de vapeur et analyse GC-MS pour le charbon actif

	1-butanol	Éthylbenzène
Charbon Actif	0,19 mg/g	0,34 mg/g

RÉSUMÉ

La pollution de l'air intérieur est celle à laquelle les êtres humains sont les plus exposés, passant environ 90% de leur temps en environnement intérieur (habitation, lieux de travail, véhicule…). A l'origine de cette pollution, le dégagement de Composés Organiques Volatils (COVs) conduisant, lors d'une exposition forte et/ou prolongée, à des effets sanitaires et/ou gênes olfactives.
Les Metal-Organic Frameworks (MOFs) apparaissent comme des solides poreux très prometteurs pour leur capture. En effet, leur haut degré de modularité permet de façonner à dessein leur structure cristalline et leur composition chimique en fonction de l'application cible. Cette thèse vise à déterminer des propriétés physico-chimiques clés et nécessaires aux MOFs pour une adsorption efficace de COVs, en particulier ceux présents dans l'habitacle des véhicules. L'étude menée a impliqué la mise en place de deux protocoles analytiques expérimentaux, le premier permettant une sélection de matériaux qui seront analysés de manière plus approfondie par le deuxième protocole, ainsi qu'une étude théorique pour la modélisation des interactions COV-MOF. Grâce à l'ensemble de ces outils, les performances d'une dizaine de MOFs ont été évaluées pour l'adsorption de trois COVs différents et ce dans des conditions variées : corps purs, mélange de COVs, variabilité dans leurs concentrations, matériaux poreux seuls ou combinés, présence d'humidité, essais statiques ou dynamiques. Des propriétés clés ont ainsi pu être identifiées comme favorables à l'adsorption des COVs (espaceur aromatique, acidité de Lewis, acidité de Bronsted…).

MOTS CLÉS

Metal-Organic Frameworks (MOFs), Composés Organiques Volatils (COVs), Qualité de l'Air Intérieur (QAI), Habitacle automobile, Adsorption

ABSTRACT

The impact of indoor air pollution is the most pronounced among humans, since about 90% of the time is spent indoors (home, workplace, vehicle ...). The origin of this pollution is partly due to the release of Volatile Organic Compounds (VOCs) that induces various health issues or olfactory discomfort when they are breathed in high concentration or during a prolonged period. Metal-Organic Frameworks (MOFs) appear as very promising materials for their capture. Indeed, their high degree of modularity allows to design the adequate structure and composition according to the targeted application.
This Ph.D. project aims at studying the key physico-chemical properties required for MOFs to efficiently adsorb VOCs originating especially from car passenger compartment. The study involved the set-up of two analytical experimental protocols. The first one allowing a selection of materials that are further in-depth analyses by the second one, and coupled with a theoretical study for VOC-MOF interactions modeling. The performance of a series of ten MOFs was therefore evaluated against three typical VOCs under various conditions: pure component, mixture, humidity conditions, under dynamic and static states. Key parameters of the MOFs were thus identified for the efficient capture of VOCs (aromatic spacer, Lewis's acidity,Brønstedacidity...).

KEYWORDS

Metal-Organic Frameworks (MOFs), Volatil Organic Compound (VOC), Indoor Air Quality (IAQ), Car Cabin, Adsorption