

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

DEVELOPPEMENT DE DIFFERENT COF BIDIMENSIONNELS A LIAISONS IMINE POUR UNE
SUPPRESSION EFFICACE DES COLORANTS ORGANIQUES

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ(E)

COMME EXIGENCE PARTIELLE

MAITRISE EN CHIMIE

PAR

LEBAR GHIZELANE

SEPTEMBRE 2024

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.12-2023). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mon directeur de recherche, Sij Mohamed, pour sa guidance précieuse tout au long de ce processus de recherche. Sa sagesse, son dévouement et son expertise ont été des piliers essentiels dans la réalisation de ce mémoire.

Sous sa direction éclairée, j'ai appris non seulement les tenants et aboutissants de la recherche académique, mais aussi la valeur de la persévérance et de l'excellence. Ses conseils avisés, son soutien inébranlable et sa disponibilité constante ont joué un rôle crucial dans la réussite de ce projet.

Merci, Sij Mohamed, pour avoir été bien plus qu'un guide académique. Votre influence a profondément marqué ma formation et a contribué à façonner ma vision du savoir.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance envers toute l'équipe de recherche qui a contribué de manière significative à la réalisation de ce mémoire. Tout particulièrement : Amir, Hichem, Imane, Abeer, Sirrirat, Zuyan, Su, Selma, Anna. Votre engagement, votre expertise et votre collaboration ont été des éléments clés dans la réussite de ce projet.

Chaque membre de l'équipe a apporté une contribution unique, enrichissant ainsi notre approche collective. Les discussions stimulantes, les idées novatrices et le dévouement démontré par chacun ont été des éléments moteurs de notre progression.

Un merci chaleureux à chacun de vous pour avoir fait de cette aventure de recherche une expérience mémorable et fructueuse.

Je termine ce chapitre de remerciements avec une pensée pour ma famille pour ses prières, son affection et son assistance permanente à l'égard de ma personne.

DÉDICACE

Avec l'aide d'Allah, j'ai pu réaliser ce modeste travail
que je dédie :

A mes chers parents ma mère Cherif Samia et mon
père Azzeddine,

Pour vos sacrifices silencieux, votre amour infini et
votre soutien constant. Ce memoire est le fruit de
notre parcours commun.

A mes chers frères Ramzi et Anes,

Ma source de joie et de bonheur,

A mes chères cousines Tout particulièrement :
Cherifa, Chaimaa

Qui m'ont toujours encouragées et à qui je souhaite
plus de succès

À tous ceux qui me sont chers....

A vous tous

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
DÉDICACE	iii
LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX	vii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES.....	viii
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS	ix
RÉSUMÉ.....	x
ABSTRACT	xi
INTRODUCTION	12
CHAPITRE 1 Synthèse Bibliographique.....	14
1.1.1 La Pollution : Défis Environnementaux.....	14
1.1.2 Types de polluants	15
1.1.3 Généralité sur les colorants	15
1.1.3.1 Définition	15
1.1.4 Classification des colorants.....	16
1.1.5 Impact des colorants sur l'environnement et la santé.	19
1.1.5.1 L'environnement.....	19
1.2 Méthodes d'épuration des effluents textiles.....	22
1.3 Traitement biologique.....	22
1.3.1 Traitement aérobique	22
1.3.2 Traitement anaérobique.....	23
1.4 Traitement chimique.....	23
1.4.1 Procédés d'oxydation	23
1.4.2 Procédés d'oxydation avancés.....	24
1.4.3 Procédé Fenton.....	24
1.5 Traitement physique	27
1.5.1 Procédé membranaire	27
1.5.2 Coagulation floculation.....	28
1.6 Adsorption.....	29
CHAPITRE 2 COF	34
2.4 Synthèse des COFs	41

CHAPITRE 3 Méthodes et matériaux.....	46
3.1 Protocole de synthèse.....	46
3.2 Le colorant utilisé.....	46
CONCLUSION	95

LISTE DES FIGURES

Figure 1.6.3: Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse sur charbon actif.

Figure 2.2 Diagrammes topologiques de base pour la conception des COF A 2D et des COF B 3D.

Figure 3.2 Les différentes méthodes de synthèse des COFs.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Les principaux colorants solubles dans l'eau.

Tableau 1.2. Les principaux colorants insolubles dans l'eau.

Tableau 1.6.2 : Les différences entre l'adsorption physique et chimique

Tableau 3.2 Principales caractéristiques de la rhodamine B.

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

COF	Cadres Organiques Covalents
MOF	Cadres Métalliques Organiques
NP	Nanoparticule
DCM	Dichlorométhane
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthyl sulfoxyde
Et ₂ O	Diéthyléther
MeCN	Acétonitrile
THF	Tétrahydrofurane
PVP	Polyvinylpyrrolidone
VSM	Magnétomètre à échantillon vibrant
EDX	Spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X
ICP-OES	Spectrométrie d'émission optique à plasma couplé par induction
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
TEM	Microscopie électronique en transmission
SEM	Microscopie électronique à balayage
TGA	Analyse thermogravimétrique
UV-vis	Ultraviolet-visible
XPS	Spectroscopie photoélectronique à rayons X
PXRD	Diffraction des rayons X sur poudre
BET	Brunauer–Emmett–Teller
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

λ	Longueur d'onde
\mathfrak{D}	Dispersité
M_n	Poids moléculaire moyen en nombre
V	Volt
eV	Électronvolt
M	Mole/Litre
mM	Millimole/Litre
g	Gramme
mg	Milligramme
μg	Microgramme
L	Litre
mL	Millilitre
μL	Microlitre
nm	Nanomètre
mol	Mole
ppm	Parties par million (mg/L)
m^2/g	Mètre carré par gramme
kcal/mol	Kilocalorie par mole

RÉSUMÉ

La pollution de l'eau par les colorants organiques, tels que la Rhodamine B, constitue un problème environnemental majeur. Ces colorants, utilisés dans diverses industries, sont potentiellement toxiques pour la vie aquatique et humaine. Les cadres organiques covalents (Covalent Organic Frameworks, COFs) à liaison imine 2D, qui sont des matériaux poreux de nouvelle génération, offrent une solution prometteuse pour l'élimination efficace de la Rhodamine B de l'eau. Ce mémoire explore l'utilisation de COFs à liaison imine 2D, spécifiquement synthétisés pour adsorber et éliminer la Rhodamine B des solutions aqueuses. Les caractéristiques structurales et les propriétés d'adsorption des COFs sont examinées en détail, avec un accent particulier sur l'influence de la taille des pores, de la surface interne et de la fonctionnalisation sur la capacité d'adsorption de la Rhodamine B. Les mécanismes d'adsorption sont élucidés à l'aide de techniques de caractérisation avancées, telles que la spectroscopie infrarouge et la thermogravimétrie analytique. L'optimisation des paramètres de synthèse et des conditions d'adsorption permet d'améliorer les performances des COFs et de les rendre plus compétitifs par rapport aux adsorbants conventionnels. Enfin, l'étude de la régénération et de la réutilisation des COFs contribue à la viabilité économique et à la durabilité de cette approche pour le traitement de l'eau.

Mots clés: COF à liaison imine, rhodamine B, élimination de colorants, purification de l'eau, pollution de l'eau, durabilité.

ABSTRACT

Abstract

Water pollution by organic dyes, such as Rhodamine B, represents a major environmental issue. These dyes, used in various industries, can be potentially toxic to aquatic and human life. Two-dimensional imine-linked covalent organic frameworks (COFs), which are next-generation porous materials, offer a promising solution for the effective removal of Rhodamine B from water. This thesis explores the use of 2D imine-linked COFs, specifically synthesized to adsorb and remove Rhodamine B from aqueous solutions. The structural characteristics and adsorption properties of the COFs are examined in detail, with a particular focus on the influence of pore size, internal surface area, and functionalization on the adsorption capacity for Rhodamine B. The adsorption mechanisms are elucidated using advanced characterization techniques such as infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis. Optimizing synthesis parameters and adsorption conditions enhances COF performance and makes them more competitive compared to conventional adsorbents. Finally, the study of COF regeneration and reuse contributes to the economic viability and sustainability of this water treatment approach.

Key words: imine-linked COF, rhodamine B, dye removal, water purification, water pollution, sustainability.

INTRODUCTION

L'eau est une ressource essentielle pour notre planète, indispensable au maintien et au bon fonctionnement des écosystèmes terrestres et aquatiques. Sa disponibilité continue est cruciale pour divers processus vitaux chez les organismes unicellulaires comme multicellulaires.

Depuis l'Antiquité, les colorants sont intégrés dans des industries variées telles que le textile, la papeterie, les cosmétiques et l'alimentaire. Les colorants synthétiques sont souvent choisis pour leur facilité de production et leur rentabilité, bien que beaucoup présentent des risques importants pour l'environnement et la santé humaine. Il est donc devenu crucial de mettre en place des méthodes efficaces pour traiter les eaux usées issues de ces secteurs industriels (Mansour, Boughzala et al. 2011).

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation centrale de notre société, stimulant la recherche et le développement de procédés visant à améliorer les techniques de dépollution et à réduire les sources de pollution. La contamination des ressources en eau est un problème majeur, principalement causé par l'utilisation intensive de polluants organiques et minéraux issus des activités agricoles, urbaines et industrielles. Les colorants synthétiques utilisés dans l'industrie textile sont des contaminants notables.

Les effluents chargés de colorants ont engendré divers risques pour l'équilibre des écosystèmes et la santé humaine. Ces polluants peuvent perturber considérablement les écosystèmes aquatiques et terrestres, compromettant leur fonctionnement normal. De plus, les colorants dans les effluents peuvent contaminer les sources d'eau potable ou provoquer des réactions allergiques chez les personnes exposées. Les colorants, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétiques, présentent souvent une faible biodégradabilité, rendant leur dégradation difficile dans l'environnement. La dégradation efficace de ces composés nécessite généralement l'application de systèmes de traitement physico-chimiques et biologiques adaptés (Aksu 2005).

Différentes méthodes de traitement et de décoloration des effluents pollués sont disponibles, notamment la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'ozonation, l'échange d'ions et les méthodes électrochimiques. Parmi ces techniques, l'adsorption est particulièrement efficace, simple et économique pour éliminer les colorants. Elle repose sur l'utilisation de matériaux solides appelés adsorbants pour capturer les colorants. La littérature indique que divers

matériaux, tels que les argiles, les zéolites, les alumines activées, les boues, les biomasses, les résidus agricoles, les sous-produits industriels et le charbon actif, peuvent être employés dans les processus de décoloration des eaux. Les cadres organiques covalents bidimensionnels (COF), avec leur structure poreuse unique et leur grande surface spécifique, représentent une option particulièrement prometteuse pour l'adsorption des colorants organiques, permettant de capturer et de retenir une quantité importante de molécules de colorants, même à faibles concentrations.

Dans le cadre de ce projet, l'étude est axée sur l'utilisation de trois COF distincts liés à l'imine, à savoir COF TPT-PDA, TPT-HZ et TAPA-TPT caractérisés par une cristallinité variable dans le contexte de l'élimination de la rhodamine B de l'eau par le biais d'un mécanisme d'adsorption.

Au cours de la première partie de ce mémoire, nous avons présenté une synthèse bibliographique qui rassemble les points suivants :

La purification de l'eau et les problèmes liés aux colorants organiques : origines, impacts environnementaux, Les procédés de traitement des effluents textiles.

Le deuxième chapitre se base sur :

- Les matériaux COF : définition, protocoles de synthèses, propriétés et applications antérieures en matière de purification de l'eau.

Le troisième chapitre est décrit comme suit :

- Techniques de caractérisation telles que la spectroscopie ou la microscopie.
- Les paramètres évalués (par exemple, porosité et stabilité chimique)
- Les tests d'élimination des colorants.

Le quatrième chapitre est axé sur les résultats et la discussion de mon projet de recherche.

Ce mémoire est terminé par une conclusion qui rassemble l'essentiel des résultats obtenus.

CHAPITRE 1 Synthèse Bibliographique

Résumé

Dans ce chapitre, nous donnons une définition approfondie de la pollution et de ses différentes catégories afin de mieux comprendre les menaces qui pèsent sur l'eau comme ressource vitale. Une attention particulière est portée aux procédés utilisés dans l'industrie textile, mettant en lumière les produits chimiques impliqués dans le processus de coloration des tissus. Nous analysons également les divers impacts environnementaux et sanitaires associés à l'utilisation des colorants textiles.

1.1.1 La Pollution : Défis Environnementaux

Le développement industriel a permis une augmentation considérable des problèmes de pollution de l'eau à l'échelle mondiale. En effet, une grande quantité d'eau est polluée par les utilisations industrielles, agricoles ou domestiques. L'industrie utilise de grandes quantités d'eau, mais le principal problème tient à ce que la majorité de cette eau retourne à la nature, polluée, chargée de déchets, de produits chimiques et de métaux lourds. Les évaluations récentes ont montré que les principaux polluants de l'eau sont les effluents d'égouts, les nutriments, les métaux toxiques rejetés par les industries en activité, surtout les installations minières abandonnées ainsi que les produits chimiques utilisés dans l'industrie et en agriculture (Rangabhashiyam, Anu and Selvaraju 2013). La lutte contre cette pollution est autant plus difficile, car elle est diluée dans l'eau et souvent invisible. Certains éléments toxiques infiltrés dans le sol ne produisent souvent leur effet qu'à long terme et de nombreux polluants agissent en synergies complexes (Rangabhashiyam, Anu and Selvaraju 2013).

Le terme "pollution" fait référence à la présence d'une substance dépassant un seuil critique, pouvant entraîner des effets négatifs, ou à toute altération artificielle d'un écosystème résultant d'une modification de la concentration des constituants chimiques naturels ou de l'introduction de substances chimiques artificielles. Il englobe également toute perturbation du flux énergétique, de l'intensité des radiations, ou de la circulation de la matière, ainsi que toute altération d'une communauté biologique naturelle causée par une modification de l'abondance de certaines espèces due à l'activité humaine, ou par la prolifération d'espèces exotiques introduites dans des habitats où elles ne sont pas indigènes (Ramade 2007).

La pollution de l'eau est une perte physique, chimique ou biologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle a un impact négatif sur les conditions de vie et l'équilibre du milieu aquatique, ce qui a pour effet de compromettre les utilisations de l'eau. Les sources de pollution peuvent être naturelles ou anthropiques, englobant un large éventail d'activités humaines telles que l'industrie, l'agriculture et même les pratiques domestiques. (Berrios, Martin and Martin 2012) Ces activités contribuent à la dégradation environnementale, incluant le réchauffement climatique, les changements climatiques, la perturbation des écosystèmes, la diminution de la couche d'ozone, etc., (Deligeer, Gao and Asuha 2011, Berrios, Martin and Martin 2012).

1.1.2 Types de polluants

La pression exercée sur les ressources en eau par les activités humaines, notamment industrielles, est la principale cause de pollution des eaux. Les polluants présents dans l'eau peuvent être d'origine chimique et/ou biologique, et ils peuvent être classés selon leur toxicité en macro ou micro polluants, présents à des concentrations dangereuses pour l'homme et l'environnement. De plus, certains polluants sont bioaccumulables et non biodégradables, nécessitant ainsi des méthodes de traitement spécifiques pour leur élimination.

1.1.3 Généralité sur les colorants

Depuis l'avènement des premiers colorants en 1856, l'industrie des colorants synthétiques a connu une croissance exponentielle, comptant aujourd'hui plus de 10 000 colorants différents. Cette diversité a rendu nécessaire l'établissement d'un système de classification, qui constitue l'index des couleurs. Dans ce système, chaque colorant disponible sur le marché est classé selon son nom, et ses caractéristiques essentielles sont répertoriées. Cela inclut sa formule chimique, sa couleur et sa nuance, ainsi que sa résistance à divers facteurs tels que la lumière, les solvants, la chaleur et différents agents chimiques. De plus, ses principaux domaines d'utilisation sont également spécifiés dans cet index (CAPON, CoURILLEU and VALTTE 1999).

1.1.3.1 Définition

Un colorant est une substance chimique colorée ayant la capacité de transférer sa coloration à d'autres corps. Il s'agit généralement d'un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origine végétale, telle que la garance, l'indigo et la gaude, ou même animal, comme

le carmin extrait de la cochenille. À l'heure actuelle, la quasi-totalité des matières colorantes utilisées est dérivée des hydrocarbures présents dans le goudron de houille (Ubago-Pérez, Carrasco-Marín et al. 2006) .

1.1.4 Classification des colorants

Les colorants sont classés en fonction de leur origine, tandis que leur classification chimique repose sur la nature des groupes actifs qu'ils contiennent (Flandrin-Bletty 1996).

Tableau 1.1 les principaux colorants solubles dans l'eau.

Types de polluants	Origine
Acides	Un colorant acide est un colorant qui est généralement utilisé pour teindre des fibres protéiniques, telles que la laine et la soie, ainsi que des fibres synthétiques à base de protéines. Ces colorants sont appelés "acides", car ils sont souvent utilisés en milieu acide pour améliorer leur fixation sur les fibres. Ils ont la capacité de se lier aux fibres de manière permanente, ce qui les rend résistants au lavage et à l'exposition à la lumière.
Mordançables	Est une expression couramment utilisée en teinturerie pour décrire un colorant qui peut être éliminé ou décoloré par un agent chimique spécifique, souvent appelé "mordantage". Le mordantage est une technique utilisée pour fixer le colorant sur le tissu de manière permanente. Un colorant mordancé est donc un colorant qui peut être fixé sur le tissu par ce processus de mordantage.

Basiques	Un colorant basique est un type de colorant qui contient des groupes fonctionnels basiques tels que les amines. Ces colorants ont la capacité de se lier aux fibres des tissus, en particulier les fibres de cellulose comme le coton, à des pH élevés. Les colorants basiques sont souvent utilisés pour teindre des fibres naturelles, en particulier dans le domaine de la teinture textile. Ils sont largement utilisés pour teindre la laine, la soie et le coton.
Métallifères	Sont des composés colorés intégrant des métaux, souvent sous forme de sels métalliques. Ces métaux agissent comme des agents de fixation, facilitant l'ancrage du colorant sur le support, tels que le tissu ou le papier.
Directs ou substantifs	Colorants directs mettent en lumière leur capacité à se fixer directement sur les fibres textiles sans recourir à des agents de fixation supplémentaires. Principalement utilisés pour teindre les fibres cellulaires et protéiques, telles que le coton, la viscose, la laine et la soie, ces colorants possèdent des groupes chimiques favorisant des liaisons hydrogène avec les fibres textiles.

Tableau 1.2. les principaux colorants insolubles dans l'eau.

Types	Propriétés
Azoïques insolubles	Ces colorants constituent actuellement la catégorie la plus largement utilisée en termes d'application, représentant plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes. Leur caractéristique principale est la présence d'un groupe azo (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques au sein de la molécule.
De cuve	Il s'agit des colorants les plus anciennement répertoriés, nécessitant une conversion en leuco-dérivé par une réduction alcaline, suivie d'une réoxydation in situ pour achever le processus de teinture.
Formés par oxydation	Certains composés, comme l'aniline, peuvent être absorbés directement par les fibres végétales ou animales, ou après mordantage, et produire des produits quinoniques colorés après oxydation. Le plus célèbre de ces produits est le "noir d'aniline".
Réactifs	Les colorants réactifs sont composés de groupes chromophores issus principalement des familles

	azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine, ce qui les a fait nommer « colorants réactifs ».
Platosolubles	Ils sont appelés colorants dispersés pour teindre les fibres hydrophobes (acétate et triacétate, polyamides, chlorofibres) Le 1-amino-2-hydroxy-anthraquinone est un synonyme.

Nous trouvons également des colorants pigmentaires, des composés insolubles dans tous les solvants habituels. Leur coloration intégrée à la fibre est particulièrement durable. Un exemple de ces colorants est le rouge permanent R.

Les colorants ont de nombreuses applications dans le textile, les matières plastiques, l'industrie pharmaceutique, les cosmétiques et l'agroalimentaire. Un exemple très répandu de colorant utilisé dans l'industrie est la rhodamine B.

1.1.5 Impact des colorants sur l'environnement et la santé.

Le rejet des colorants peut provoquer des dangers néfastes sur l'environnement ou sur l'être humain.

1.1.5.1 L'environnement

Eutrophisation : En raison de l'activité des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans l'environnement naturel. L'accumulation excessive de ces ions minéraux peut avoir des répercussions toxiques sur la faune aquatique et compromettre la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. De plus, la prolifération incontrôlée des plantes aquatiques, stimulée par ces substances, peut entraîner une diminution de la concentration en oxygène dans les eaux stagnantes et les cours d'eau, en inhibant la photosynthèse dans les couches les plus profondes de ces milieux(BOEGLIN 1999).

Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation de matières organiques dans les cours d'eau entraîne divers problèmes tels que l'apparition de mauvais goût, la prolifération bactérienne, les odeurs désagréables et

des colorations anormales. Selon les estimations de Willmott et al., une coloration peut devenir perceptible à l'œil humain à partir d'une concentration aussi faible que $5 \times 10^{-6} \text{ g L}^{-1}$. Outre leur aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, ce qui entrave la photosynthèse des plantes aquatiques (BOEGLIN 1999).

Les colorants, en raison de leur complexité chimique et de leur structure moléculaire, peuvent interagir avec les systèmes biologiques de manière variée, entraînant une multitude d'effets toxiques (Özdemir, Öden et al. 2011):

1. Mutagénicité et Génotoxicité :

Les colorants peuvent être mutagènes, c'est-à-dire qu'ils ont la capacité de provoquer des mutations dans l'ADN. Cette propriété est souvent due à la présence de groupes fonctionnels réactifs dans les molécules de colorants, tels que les amines aromatiques, les azo-groupes (-N=N-), ou les composés polyaromatiques. Ces groupes peuvent s'insérer dans l'ADN ou réagir directement avec les bases nucléiques (adénine, cytosine, guanine, thymine), formant des adduits qui altèrent la structure de l'ADN. Cette altération peut entraîner des erreurs lors de la réplication de l'ADN, conduisant à des mutations. Les colorants génotoxiques peuvent également générer des espèces réactives de l'oxygène (ERO) ou d'autres radicaux libres. Ces radicaux peuvent causer des cassures dans les brins d'ADN ou modifier les bases, perturbant ainsi l'intégrité génomique et augmentant le risque de cancers (Özdemir, Öden et al. 2011).

2. Cancérogénicité :

Certains colorants contiennent des substances cancérigènes, qui peuvent initier le processus de cancérogenèse, un processus multi-étapes impliquant l'initiation, la promotion et la progression des cellules cancéreuses. Par exemple, les colorants azoïques, lorsqu'ils sont métabolisés dans le corps, peuvent se décomposer en amines aromatiques, qui sont des cancérigènes reconnus. Ces amines peuvent se lier de manière covalente à l'ADN, formant des adduits d'ADN qui, si non réparés par les mécanismes de réparation de l'ADN, peuvent provoquer des mutations qui conduisent à la transformation maligne des cellules (Özdemir, Öden et al. 2011).

3. Neurotoxicité :

Les colorants peuvent également avoir des effets neurotoxiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent interférer avec le fonctionnement du système nerveux. Certains colorants, en raison de leur capacité à traverser la barrière hémato-encéphalique, peuvent s'accumuler dans le cerveau et interagir avec les neurotransmetteurs ou perturber les voies de signalisation neuronale. Par exemple, des composés aromatiques présents dans les colorants peuvent se lier aux récepteurs neuronaux ou aux canaux ioniques, perturbant ainsi la transmission synaptique normale (Özdemir, Öden et al. 2011).

4. Inhibition Enzymatique :

Les enzymes sont des biomolécules qui catalysent les réactions chimiques dans les cellules. Certains colorants peuvent agir comme inhibiteurs enzymatiques, soit en se liant au site actif de l'enzyme, empêchant ainsi le substrat naturel de s'y fixer, soit en modifiant la structure de l'enzyme, ce qui altère sa fonction. Par exemple, les colorants azoïques peuvent inhiber les cytochromes P450, une famille d'enzymes impliquée dans le métabolisme des xénobiotiques, ralentissant ainsi l'élimination des substances toxiques et augmentant leur toxicité(Özdemir, Öden et al. 2011).

5. Augmentation de la Perméabilité Intestinale :

L'exposition à certains colorants peut perturber la barrière épithéliale de l'intestin, qui est normalement très sélective. Cela peut se produire par la dégradation des jonctions serrées entre les cellules épithéliales, causée par l'interaction des colorants ou de leurs métabolites réactifs avec les protéines constitutives de ces jonctions. Une perméabilité intestinale accrue permet à des substances toxiques et à des microorganismes de pénétrer dans la circulation sanguine, ce qui peut déclencher des réponses immunitaires indésirables ou des inflammations systémiques, augmentant ainsi le risque de maladies chroniques, y compris les maladies auto-immunes(Özdemir, Öden et al. 2011).

6. Persistance et Accumulation :

Certains colorants sont particulièrement stables chimiquement, ce qui leur permet de persister dans l'environnement et de s'accumuler dans les organismes vivants. Cette stabilité chimique est souvent due à la présence de liaisons covalentes fortes, telles que les liaisons carbone-carbone ou les cycles aromatiques qui résistent à la dégradation. Ces composés peuvent donc bioaccumuler dans les tissus gras des organismes vivants, ce qui peut entraîner une toxicité chronique même à faibles concentrations(Özdemir, Öden et al. 2011).

En résumé, les colorants représentent une classe de composés chimiques présentant de multiples risques pour la santé humaine en raison de leur capacité à interagir avec les systèmes biologiques de manière néfaste. La compréhension chimique de ces interactions est cruciale pour développer des stratégies de gestion des risques, incluant l'élimination des colorants de l'environnement et la conception de colorants plus sûrs(Özdemir, Öden et al. 2011).

1.2 Méthodes d'épuration des effluents textiles

Au fil des ans, l'importance de la purification des eaux de rejet et de l'eau en général a considérablement augmenté, car l'eau est une ressource vitale et fragile qui nécessite une valorisation et une protection accrues. Le traitement des rejets textiles implique une série d'étapes visant à éliminer différents types de polluants. Le traitement primaire, par exemple, se concentre sur l'élimination des polluants insolubles tels que les déchets plastiques et les caillots, en utilisant des opérations telles que le dégrillage et le dessablage pour assurer une séparation efficace entre les solides et les liquides. Le traitement secondaire est entièrement consacré à la dépollution et à l'épuration des rejets (Kurbus, Slokar et al. 2003).

Au cours des dernières années, différentes méthodes ont été développées pour éliminer les colorants des effluents, ces techniques étant généralement classées en trois catégories distinctes : biologique, chimique et physique.

1.3 Traitement biologique

Le traitement biologique se distingue par son efficacité dans la dégradation des contaminants, tout en minimisant la consommation d'énergie et l'utilisation de produits chimiques. Il englobe une variété de procédés, notamment les méthodes aérobiques et anaérobiques, qui sont particulièrement efficaces pour éliminer les composés organiques difficiles à traiter par des méthodes physico-chimiques conventionnelles. Ce processus de dégradation, souvent appelé minéralisation, conduit à la transformation des matières organiques en dioxyde de carbone et en eau. Le traitement biologique repose sur l'activité de divers microorganismes, tels que ceux présents dans les boues activées ou les lits bactériens, qui convertissent les composés organiques en substances non toxiques (SenthilKumar, Gayathri et al. 2011).

1.3.1 Traitement aérobique

Dans le traitement aérobique, les polluants sont décomposés grâce à des bactéries aérobiques spécifiques et d'autres microorganismes présents dans une boue activée. Cette activité biologique transforme les polluants organiques en dioxyde de carbone. À la fin du processus de traitement, la boue chargée des microorganismes est séparée du liquide épuré par sédimentation dans un décanteur, puis elle peut être recyclée. Bien que cette méthode soit efficace pour éliminer un large éventail de polluants organiques (Gogate and Pandit 2004). Certains types de colorants azoïques, acides ou réactifs résistent à ce traitement. En effet, les bactéries présentes dans la boue activée ne parviennent pas à rompre les liaisons azoïques de

ces colorants. Malgré cette résistance, on observe tout de même une diminution de la concentration des polluants, principalement due à la biosorption des colorants par les boues plutôt qu'à leur dégradation (Gogate and Pandit 2004).

1.3.2 Traitement anaérobique

La décomposition anaérobie se déroule en l'absence d'oxygène, transformant la matière organique en dioxyde de carbone, en eau et en méthane, qui peut être utilisé comme source d'énergie, notamment pour la production de chaleur. Ce processus de traitement est particulièrement adapté pour les colorants azoïques, car il entraîne la rupture de leurs liaisons azoïques (Saharan, Pinjari et al. 2014). Des études ont été menées sur la dégradation des colorants de type anthraquinone et phtalocyanine en combinant les traitements aérobiques et anaérobiques, ce qui a conduit à une dégradation de 87 % pour le colorant anthraquinone après une incubation de deux jours (Saharan, Pinjari et al. 2014). Cependant, une décoloration partielle a été observée avec les colorants de type phtalocyanine en raison de leur stabilité chimique et de leur résistance à la biotransformation dans ces conditions (Saharan, Pinjari et al. 2014). Les procédés biologiques sont actuellement parmi les méthodes de traitement des effluents les plus largement utilisées dans l'industrie. Cependant, leur efficacité peut être limitée pour certains polluants au-delà d'une certaine concentration seuil, car cela peut entraîner une inhibition de l'activité microbienne et la destruction des microorganismes présents. Par exemple, les phénols peuvent inhiber la croissance des microorganismes dans les boues activées à une concentration de 400 mg/L (Beltrán, Encinar and González 1997). De plus, la présence de métaux lourds, de nitrates, de phosphates et de sulfates peut également avoir un effet inhibiteur sur l'efficacité de la méthode de traitement biologique (Beltrán, Encinar and González 1997).

1.4 Traitement chimique

Il existe plusieurs procédés chimiques développés pour lutter contre la pollution des eaux, notamment :

1.4.1 Procédés d'oxydation

Les procédés d'oxydation classique sont fréquemment employés pour traiter les effluents contenant des polluants organiques en raison de leur mise en œuvre aisée. Ces procédés impliquent l'utilisation de puissants oxydants tels que l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'hypochlorite de sodium ($NaOCl$) pour éliminer les polluants (Oturán and Aaron 2014).

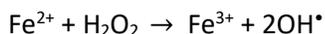
L'utilisation de l'ozone et du peroxyde d'hydrogène dans le traitement des colorants permet de produire des sous-produits moins toxiques et plus facilement dégradables par les microorganismes. Ces oxydants peuvent également être associés à d'autres techniques telles que le charbon actif et la nanofiltration pour améliorer l'efficacité du traitement des effluents colorés (Poyatos, Muñio et al. 2010). En revanche, l'oxydation par l'hypochlorite de sodium peut avoir des effets néfastes, car la dégradation de certains colorants peut conduire à la formation d'amines aromatiques et de sous-produits de chloration considérés comme cancérigènes (Beltrán, Encinar and González 1997).

1.4.2 Procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancée constituent un ensemble de techniques visant à éliminer les polluants organiques en les minéralisant, ce qui implique la production de dioxyde de carbone, d'eau et de composés minéraux à partir des constituants présents dans le polluant traité (Vogelpohl 2004). Cette forme d'oxydation repose sur la génération de radicaux oxydants tels que les hydroxyles (OH^{\bullet}) et les superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet -}$), caractérisés par leur puissance oxydante accrue par rapport aux oxydants classiques. Ces radicaux ont une durée de vie très brève, de l'ordre de 10^{-9} seconde, et se distinguent par leur non-sélectivité (Carey 1992). Leur génération peut être obtenue par divers procédés, qu'ils impliquent ou non l'utilisation d'un rayonnement. Parmi les méthodes employées pour éliminer les polluants résistants à la biodégradation dans l'eau, on trouve :

1.4.3 Procédé Fenton

Le traitement des eaux par la méthode de Fenton consiste à utiliser du peroxyde d'hydrogène en présence de sels ferreux pour générer des radicaux hydroxyles (OH^{\bullet}), responsables de la dégradation des polluants organiques. Cette méthode se révèle particulièrement efficace pour la dégradation des colorants, avec une efficacité étroitement dépendante du pH de la solution, idéalement compris entre 2 et 4, ainsi que des proportions relatives de peroxyde d'hydrogène et de fer (Harichandran and Prasad 2016). La réaction du procédé est la suivante :

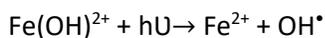


Cependant, cette approche présente certaines contraintes, ce qui justifie la nécessité de travailler dans des conditions de pH acides pour éviter la précipitation du fer(III). En effet, le fer(III) subit une hydrolyse

en présence de peroxyde d'hydrogène, formant du $\text{Fe}(\text{OH})_3$, principalement dans une plage de pH située entre 2,5 et 5 environ (Song, Li and Chen 2009). Les principaux inconvénients de cette méthode incluent la formation d'un précipité composé d'hydroxyle de fer, la complexité de la récupération ou de la régénération du catalyseur, ainsi que le risque que les effluents traités contiennent des résidus de ces réactifs ou de leurs produits de dégradation (Sun, Sun et al. 2007).

1.4.4 Procédé photo Fenton

Le concept de Fenton se base sur l'initiation de réactions de dégradation du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferreux, entraînant la formation de radicaux hydroxyles. Toutefois, lorsqu'il est combiné avec un rayonnement UV (procédé photo-Fenton), la régénération des ions Fe^{2+} en $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ pendant le processus est facilitée, comme démontré dans la réaction suivante :



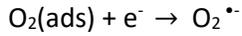
Les ions Fe^{2+} ainsi produits réagissent immédiatement avec le peroxyde d'hydrogène pour former des radicaux. Cette méthode a été efficace dans la dégradation de certains polluants, tels que les pesticides, sous un rayonnement UV artificiel (Harichandran and Prasad 2016). Son efficacité contre les colorants a également été démontrée ; en effet, le traitement par photo-Fenton a permis de dégrader 95 % des colorants azoïques et réactifs en seulement 50 minutes, tandis que le procédé de Fenton classique a atteint un taux d'élimination de 75 % pour le même temps de contact (Beltrán, Encinar and González 1997).

1.4.5 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène représente une méthode avancée d'oxydation qui permet de décomposer divers composés non biodégradables, tels que les colorants, les hydrocarbures aromatiques et les organohalogénés. Ce processus peut conduire à une minéralisation complète des polluants organiques (Poyatos, Muñio et al. 2010).

Ce procédé repose sur l'utilisation d'un matériau semi-conducteur, tel que le TiO_2 ou le ZnO , exposé à un rayonnement artificiel, généralement des rayons UV. Lorsque le matériau est exposé à des photons ayant une énergie égale ou supérieure à la largeur de sa bande interdite, les électrons présents dans la bande de valence sont excités vers la bande de conduction. Cette photoexcitation entraîne la libération

d'électrons, ce qui déclenche une réaction conduisant à la formation d'espèces oxydantes hautement réactives(Cazoir 2011).

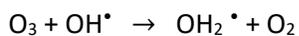
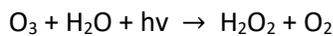


Les catalyseurs actuellement disponibles se limitent à l'utilisation du rayonnement UV. Cependant, des recherches considérables ont été entreprises pour développer de nouveaux catalyseurs permettant d'exploiter la photocatalyse dans la plage du spectre visible (Jezzini 2020). Cette plage représente environ 40 % du spectre solaire, par opposition aux 5 % du rayonnement UV, offrant ainsi la possibilité de mettre au point de nouveaux procédés peu énergivores exploitant la lumière solaire comme source d'irradiation(Saikrishna, Yamuna et al.).

L'utilisation de TiO₂ dopé à l'oxyde de fer a été étudiée, et il a été observé que ce catalyseur permettait de dégrader le bleu de méthylène en seulement 35 minutes sous lumière visible. En comparaison, en l'absence d'oxyde de fer, le catalyseur a permis la dégradation de seulement 50 % du polluant (Moreira, Fraga et al. 2012).

1.4.6 Ozonation couplée à UV

L'ozonation est largement employée dans le traitement des eaux pour la décoloration des effluents. Cette méthode repose sur l'utilisation de l'ozone en remplacement du chlore en raison de son efficacité accrue pour la désinfection et de son absence de production de sous-produits toxiques. L'ozone se révèle très efficace pour éliminer les polluants organiques et microbiologiques. Lorsque soumis au rayonnement UV ($\lambda < 300$ nm) en présence d'ozone, il engendre la formation de peroxyde d'hydrogène, lequel à son tour produit des radicaux hydroxyles (Lee and Von Gunten 2016) selon les réactions suivantes :



Ce procédé de couplage a été appliqué avec succès au traitement des pesticides (Jin 2012) ainsi que des colorants (Uddin 2021). Cependant, son utilisation est restreinte en raison de la nécessité d'une grande quantité d'énergie pour alimenter les lampes UV. De plus, une fraction du peroxyde d'hydrogène est convertie en radicaux hydroxyles en raison du coefficient d'extinction molaire de l'ozone ($\epsilon=3300 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ à $\lambda=254 \text{ nm}$), favorisant ainsi la production de peroxyde d'hydrogène (Vinayagam, Palani et al. 2023).

1.5 Traitement physique

Les méthodes de traitement physique sont des approches séparatives visant à extraire les solides en suspension et les contaminants organiques de l'eau. Parmi ces techniques, on peut mentionner :

1.5.1 Procédé membranaire

Les méthodes de séparation membranaire permettent d'éliminer les matières en suspension, les colloïdes et les bactéries en utilisant une membrane composée d'une fine couche de quelques microns d'épaisseur, qui peut arrêter ou laisser passer sélectivement les substances en fonction de divers facteurs tels que le gradient de concentration, de pression et/ou de température (Rashidi, Sulaiman et al. 2015). Ce processus de séparation peut impliquer différentes techniques de filtration, telles que la microfiltration avec un diamètre de pore compris entre 1 et $0,1 \mu\text{m}$, l'ultrafiltration de $0,1$ à $0,01 \mu\text{m}$, la nanofiltration de $0,01$ à $0,001 \mu\text{m}$ et l'osmose inverse de $0,0001 \mu\text{m}$. Ces méthodes peuvent être combinées avec d'autres procédés, comme les procédés biologiques pour former des réacteurs à biomembranes (Kuśmierek, Dąbek and Świątkowski 2023), ou avec des membranes supplémentaires (post-séparation membranaire) pour réduire le risque de colmatage. Cependant, cette technique est souvent sujette à l'encrassement ou au colmatage, généralement causé par des dépôts de carbonate de calcium, de sulfate de calcium, de silice, de bactéries ou de déchets biologiques. Ce colmatage peut entraîner une obstruction des pores, réduisant ainsi la perméabilité et la sélectivité de la membrane (Sivaranjane and Senthil Kumar 2021). Un nettoyage chimique peut être utilisé pour résoudre ce problème, en utilisant des acides tels que HNO_3 , HCl , H_2SO_4 ou une base telle que NaOH à une température supérieure à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Ces substances peuvent provoquer un rejet qui doit ensuite être traité, et dans certains cas, des tensioactifs ou de l'hypochlorite de sodium (NaOCl) peuvent également être utilisés.

De nombreuses études ont exploré diverses applications de la méthode, telles que l'utilisation de la nanofiltration pour extraire les déchets solides avec une réduction de la coloration atteignant jusqu'à 99,8%

(Vainio and Wilbourn 1992). Dans d'autres cas, la nanofiltration a été employée pour éliminer cinq colorants d'un effluent textile, permettant ainsi la réutilisation de l'eau traitée dans le processus de teinture avec un taux de rétention des colorants de 97%. Une approche combinant l'adsorption et la nanofiltration a également été étudiée pour traiter un effluent textile contenant un mélange de colorants réactifs, avec des taux de décoloration atteignant entre 82% et 92% (Hidaka and Zhao 1992).

L'utilisation de la filtration sur sable et de la microfiltration en tant que prétraitement avant la nanofiltration s'est avérée prometteuse, permettant ainsi la réutilisation des eaux traitées dans le processus textile (Neamtu, Yediler et al. 2004). Par ailleurs, l'intégration d'un processus biologique avec une séparation membranaire (nano ou microfiltration) a également suscité l'intérêt des chercheurs, permettant la séparation efficace de la matière en suspension, des colorants, de l'huile, des bactéries et des virus (Antonopoulou and Konstantinou 2019). Cette approche offre la possibilité d'utiliser des concentrations en biomasse plus élevées, allant de 20 à 30 g/L, contrairement aux procédés conventionnels qui sont limités dans ce sens.

1.5.2 Coagulation floculation

La coagulation et la floculation sont des procédés visant à accélérer la décantation des particules en suspension dans l'eau. Lorsque ces particules présentent une décantation trop lente, cette méthode est mise en œuvre pour faciliter leur séparation (Sonal and Mishra 2021). Ces particules en suspension sont chargées négativement, ce qui entrave leur agglomération en floes pouvant décantés naturellement sous l'effet de la gravité. Pour remédier à cela, des coagulants tels que le chlorure ferrique (FeCl_3) et l'aluminate de sodium (NaAlO_2) sont ajoutés à l'eau pour neutraliser les charges négatives des particules, favorisant ainsi leur agglomération. La floculation intervient ensuite pour favoriser la formation d'agrégats, qui sont ensuite éliminés par filtration ou décantation. D'autres agents floculants, tels que la silice activée (SiO_2) ou les polyélectrolytes, peuvent être utilisés pour renforcer les flocons formés et améliorer leur résistance (Liang, Sun et al. 2014).

De nombreuses recherches ont été menées sur l'élimination des colorants textiles par coagulation, mettant en évidence l'importance de la dose de coagulant, du pH et de la structure chimique du colorant dans le processus de purification de l'eau. Des résultats concluants ont été obtenus en utilisant une combinaison de polychlorure d'aluminium et de floculant naturel, permettant une décoloration complète tout en minimisant la production de boues (Liang, Sun et al. 2014).

1.6 Adsorption

1.6.1 Introduction

L'utilisation de processus d'adsorption impliquant des supports solides s'avère être hautement efficace dans l'élimination des polluants organiques présents dans les eaux usées (Tan, Vakili et al. 2015). Cette approche présente plusieurs avantages par rapport à d'autres méthodes, notamment des coûts d'investissement et d'exploitation réduits, une facilité d'utilisation accrue, la possibilité d'utiliser divers supports solides naturellement disponibles pour l'adsorption, une conception simple, et une grande efficacité pour éliminer les substances dangereuses mêmes à des concentrations faibles (Adeyemo, Adeoye and Bello 2017).

1.6.2 Les types d'adsorption

L'étude expérimentale de nombreux cas d'adsorption révèle deux types d'adsorption :

- L'adsorption chimique
- L'adsorption physique

Dans la 1^{re} : les forces de liaison impliquées résultent d'un transfert ou d'une mise en commun d'électrons, alors qu'elles sont de type de Van-der-Waals pour la 2^e (**Anastopoulos, Hosseini-Bandegharaei et al. 2018**).

Tableau 1.6.2 : les différences entre l'adsorption physique et chimique (Anastopoulos, Hosseini-Bandegharaei et al. 2018).

Adsorption chimique	Adsorption physique
Interaction à rayon court de type chimique	Interaction à large rayon
Liens de types hydrogène Liens entre orbitales de type π	Forces types Van-der-Waals Ou électrostatiques et donc relativement faibles
Irréversible ou difficilement réversible	Facilement réversible
Hautes chaleurs de réaction (Kcal/mol)	Faibles chaleurs de réaction (1-10 Kcal/mol)

Très spécifique, formation d'une seule couche	Non spécifique : possible formation de multicouches
Désorption difficile	Désorption facile
Cinétique lente	Cinétique rapide
Température de processus plus élevée	Température de processus relativement basse à la température d'ébullition de l'absorbât

1.6.3 Description du mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption peut être subdivisé en plusieurs étapes distinctes (McKay 1982) :

1. **Transfert des molécules de soluté vers la phase liquide adjacente** : Cette première étape est généralement très rapide, se produisant en quelques secondes à quelques minutes. Elle est facilitée par des mécanismes de diffusion et de convection, qui assurent un transport rapide des molécules de la phase liquide externe vers la phase liquide proche de la surface de la particule solide.

2. **Transport du soluté à travers le film liquide** : La deuxième étape est également rapide mais légèrement plus lente que la première. Elle se déroule en quelques secondes à quelques minutes, selon l'épaisseur du film liquide et la vitesse de diffusion du soluté à travers ce film pour atteindre la surface externe de l'adsorbant.

3. **Diffusion de l'adsorbât à l'intérieur de la particule d'adsorbant** : Cette troisième étape est beaucoup plus lente comparée aux deux premières. Le temps nécessaire pour cette diffusion interne peut varier de plusieurs minutes à plusieurs heures, en fonction de la taille des pores de l'adsorbant et du gradient de concentration. La diffusion interne est souvent le processus limitant dans l'efficacité globale de l'adsorption.

4. **Adsorption des molécules dans les pores de l'adsorbant** : La dernière étape d'adsorption dans les pores est relativement rapide, généralement se produisant en quelques secondes à quelques minutes une fois que les molécules de soluté ont atteint les pores de l'adsorbant. Cette phase rapide est limitée par la disponibilité des sites d'adsorption dans les pores.

En résumé, les étapes 1 et 2 se déroulent rapidement, souvent en secondes à minutes, tandis que la diffusion interne (étape 3) est plus lente, avec des temps pouvant aller de plusieurs minutes à plusieurs

heures. L'adsorption finale dans les pores (étape 4) est également rapide, se complétant en quelques secondes à minutes après que les molécules aient atteint les sites d'adsorption.

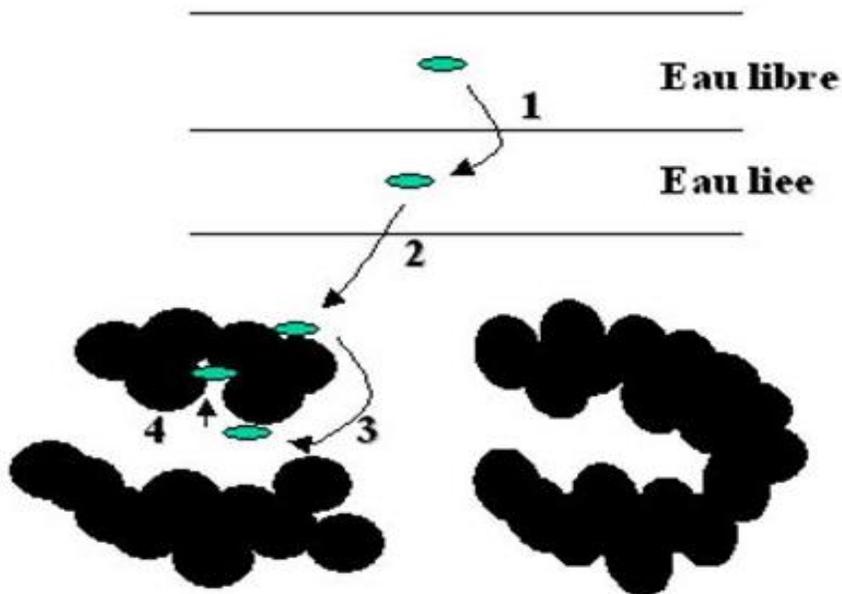


Figure 1.6.3 : Mécanisme d'adsorption en phase aqueuse sur charbon actif (McKay 1982)

1.6.4 Paramètres affectant l'adsorption

De nombreux facteurs et propriétés interviennent dans le processus d'adsorption, ainsi que dans la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support :

- Les caractéristiques de l'adsorbant, telles que sa polarité, son volume poreux, sa surface spécifique et ses fonctions superficielles, jouent un rôle crucial dans la fixation du substrat. La taille des particules de l'adsorbant est également un facteur déterminant, car une plus petite taille entraîne une surface de contact plus grande, augmentant ainsi le pouvoir de rétention. De plus, la surface de l'adsorbant augmente lorsqu'il est poreux (Hoda, Bayram and Ayranci 2006).

- La structure de l'adsorbant et les caractéristiques de la molécule peuvent affecter directement la nature de la liaison adsorbant-adsorbant, en termes d'énergie libre d'interaction entre la partie de la molécule en contact avec la surface et les sites d'adsorption (Hoda, Bayram and Ayranci 2006).

- La capacité d'échange cationique (CEC) est également un paramètre important. Bien qu'il n'existe pas de règle générale pour relier la nature du cation à son pouvoir adsorbant, l'adsorption dépend souvent de l'électronégativité du cation compensateur (Hoda, Bayram and Ayranci 2006).

- Les caractéristiques de l'adsorbât, telles que sa polarité, sa solubilité, son poids moléculaire et sa saturation, sont également des facteurs clés. Par exemple, la forte réactivité de certaines molécules peut favoriser des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant, qui agit alors comme catalyseur. En présence d'un mélange de composés, une compétition d'adsorption entre les divers composés peut réduire les capacités unitaires d'adsorption (Walker and Weatherley 2001).

- Les paramètres physiques, tels que la température et le pH, ont également une influence significative sur le phénomène d'adsorption. Une température plus basse est souvent préférable pour augmenter les capacités d'adsorption. Le pH, bien qu'il ait une influence considérable, reste un facteur limitant du milieu, car il n'est pas facilement modifiable (Osagie, Othmani et al. 2021).

Les modèles d'adsorption

Une isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté absorbée par unité de masse d'adsorbant et la concentration de soluté en solution (Wu, Tseng et al. 2009).

$$\frac{x}{m} = f(C) T$$

X : est la masse de soluté adsorbé sur m grammes de solide

C : est la masse de soluté par unité de volume de phase aqueuse à l'équilibre

f(C) : est une fonction de C à une température T.

Les trois isothermes les plus connues sont celles de (Wu, Tseng et al. 2009) :

- ✓ L'isotherme de Langmuir : L'équation de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur des sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Elle est applicable à l'adsorption mono moléculaire et s'exprime par la relation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1)$$

Où :

q_e : quantité de soluté absorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

q_m: capacité d'adsorption ultime (mg/g).

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

k_L : constante de Langmuir(Wang and Guo 2020).

La linéarisation de l'équation de Langmuir donnée permet de déduire la capacité ultime

q_m.

- ✓ L'isotherme de Freundlich : L'isotherme d'adsorption de Freundlich, présentée en 1926, repose sur l'équation empirique suivante :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2)$$

Les constantes d'adsorption de Freundlich, K_F et n, sont obtenues à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente des graphiques linéaires de log q_e en fonction de log C_e, respectivement.

Cette isotherme est une isotherme empirique qui, contrairement à celle de Langmuir, tient compte de l'inégalité d'énergie d'adsorption des différents sites(Wang and Guo 2020).

- ✓ L'isotherme Temkin :

La forme linéaire de l'isotherme d'adsorption de Temkin, qui prend en compte l'influence de certaines interactions indirectes entre l'adsorbé et l'adsorbant sur le processus d'adsorption et suppose également que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminuerait linéairement avec l'augmentation de la couche de molécules adsorbées.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de Temkin est la suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (3)$$

Où :

R est la constante des gaz pour tous les gaz, soit 8,314 J/mol·K.

T est la température en Kelvin.

A_T et b_T, qui sont mesurées en L/g, correspondent respectivement à la constante d'équilibre de liaison et à la chaleur d'adsorption.

Les adsorbants

Les types d'adsorbants physiques avec une caractéristique commune de leur grande surface spécifique (de 500 à 1500 m²/g et plus de m²/g pour les matières synthétiques):

Charbon actif : Pyrolyse de matière carbonée (combustion lente)

Zéolithes : Aluminosilicates cristallisés microporeux

Alumines : Thermolyse du tri-hydroxyde d'aluminium

Gels de silice : Si(OH)_4 en phase aqueuse

Argiles activées : Aluminosilicates de structure différente(Wan, Huang et al. 2021).

Cependant, ces méthodes de traitement ne sont pas exemptes de limitations, on peut citer parmi ces limitations :

-Efficacité variable

-Faible capacité d'adsorption

-Génération de déchets solides

De plus, la régénération de certains adsorbants classiques peut être coûteuse et nécessiter des quantités considérables d'énergie.

C'est ici que l'adsorption, en particulier par l'utilisation de cadres organiques covalents (COF), entre en jeu en tant que solution prometteuse

CHAPITRE 2 COF

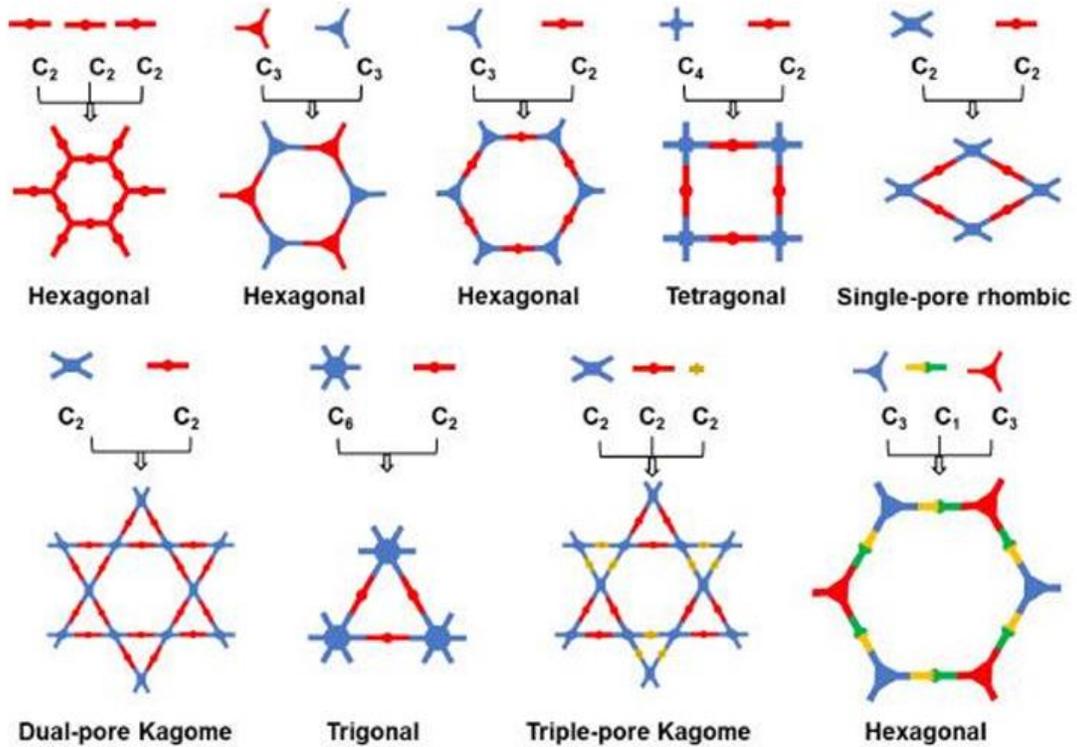
2.1 définition

Les structures organiques covalentes (COF) représentent une catégorie de polymères organiques poreux cristallins qui exhibent une porosité permanente et des arrangements hautement ordonnés. Ces structures peuvent adopter des configurations bidimensionnelles ou tridimensionnelles grâce à des réactions entre des précurseurs organiques. En choisissant soigneusement les unités de construction secondaires (SBU) des COF, ou précurseurs, il est possible de prédéterminer et de modifier la structure finale avec un contrôle exceptionnel, permettant ainsi un ajustement précis des propriétés émergentes(Tabibi, Dinari and Afshari 2023).

2.2 Classification des COF

En ce qui concerne la catégorisation des COF, sur la base de la taille des blocs de construction impliqués, les COF résultants sont généralement classés en deux groupes principaux : les COF 2D et les COF 3D, comme le montre la figure 2.2.

COF 2D



COF 3D

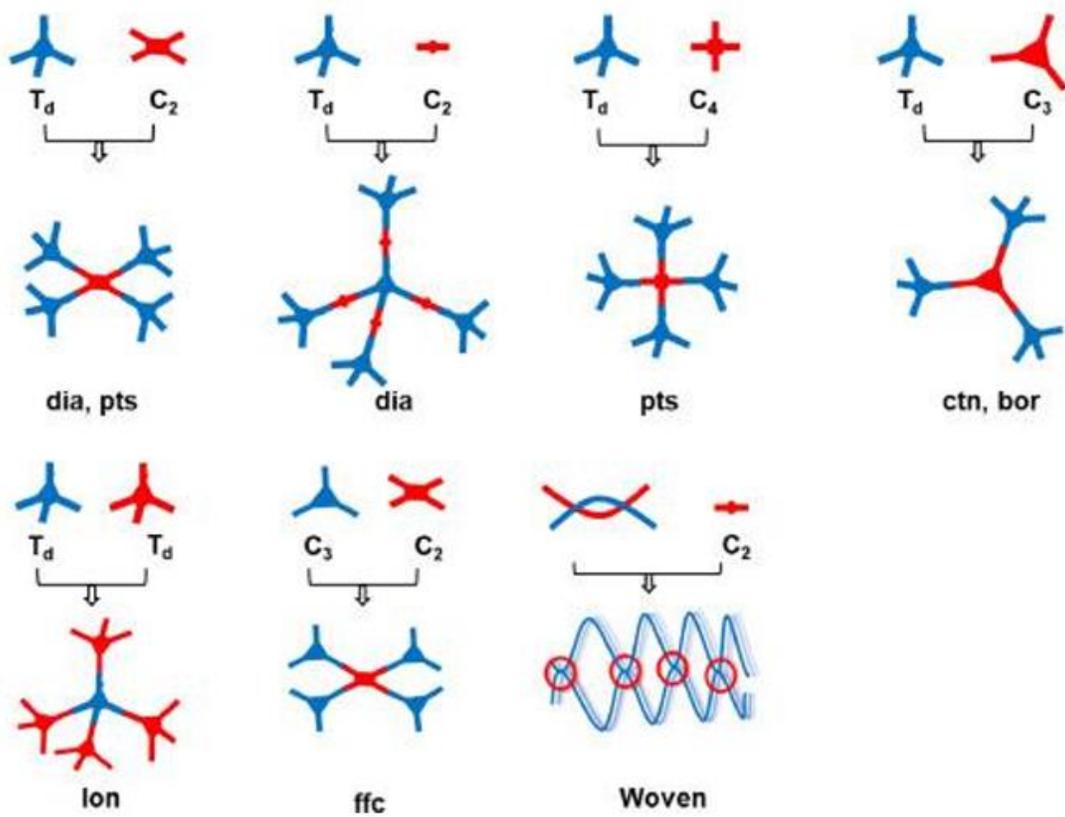


Figure 2.2 Diagrammes topologiques de base pour la conception des COF A 2D et des COF B 3D(Geng, He et al. 2020).

Dans les COF 2D, les unités constitutives doivent généralement présenter une rigidité et une planarité, ainsi que des sites réactifs positionnés de manière appropriée pour garantir l'alignement adéquat de chaque liaison dans les COF produits (Chen, Geng et al. 2020). Par conséquent, l'association de monomères planaires restreint la formation de liaisons covalentes dans un plan spécifique avec des topologies définies. En ce qui concerne les COF 2D, l'arrangement corrélé des couches adjacentes est souvent régulé par un empilement π - π , influencé par des interactions intercouche. Dans ce contexte, les unités monomères de chaque COF 2D en couches se superposent, optimisant ainsi l'énergie d'attraction (Alahakoon, Diwakara et al. 2020).

Dans les COF 3D, la création du squelette polymère peut s'effectuer dans toutes les directions par rapport aux COF 2D. Cependant, la conception de ces structures 3D nécessite qu'au moins l'un des monomères présente une géométrie T_d ou orthogonale pour permettre la formation de toutes les liaisons covalentes. Néanmoins, la synthèse de molécules organiques appropriées avec des symétries 3D est assez ardue, ce qui entrave le développement de nouveaux réseaux 3D (Gendy, Oyekunle et al. 2022). De plus, le contrôle du pliage multiple et de l'interpénétration dans ces structures reste un défi lors de la synthèse, rendant les COF 3D difficilement prévisibles à concevoir et limitant leur diversité structurale.

2.3 Approches synthétiques générales pour les COF

Depuis l'introduction initiale des COF par Yaghi et ses collègues en 2005, ces matériaux ont été créés à partir de réactions réversibles telles que la condensation de précurseurs organiques bidimensionnels (2D) et tridimensionnels (3D) (Cote, Benin et al. 2005). Ils sont principalement composés d'éléments légers tels que H, B, C, N, O, et sont liés par des liaisons covalentes solides grâce à la chimie réticulaire (El-Kaderi, Hunt et al. 2007). Une variété de réactions organiques et de liaisons sont utilisées pour la synthèse des COF, permettant de produire des structures stables par le biais de différentes condensations (Figure 3.2). Yaghi et ses collaborateurs ont été les premiers à explorer ces COF en co-condensant des acides boroniques avec des catéchols pour former des esters boroniques à cinq chaînons comme connecteurs entre les unités de construction, ainsi qu'en auto-condensant des esters boroniques pour former de la boroxine (Figure 3.2) (Uribe-Romo, Doonan et al. 2011).

Depuis lors, un grand nombre de structures basées sur ces types de liaisons ont été développées, faisant des COFs basés sur des esters boroniques l'un des types les plus répandus. Bien que d'autres réseaux comportant des liaisons simples B-O et B-N aient été explorés, ils sont restés principalement des curiosités synthétiques. Néanmoins, la possibilité de préparer des COF à base de spiroborate chargé négativement, des réseaux liés au borosilicate et des structures contenant de la borazine a également été démontrée.

Dans l'ensemble, ces liaisons offrent au matériau une stabilité thermique acceptable. Cependant, en raison de l'hydrolyse potentielle des orbitales vides des atomes de bore, leur utilisation dans des applications exposées aux conditions ambiantes est limitée (Dalapati, Jin et al. 2013).

La première alternative aux COFs contenant du bore a émergé en 2008 avec le rapport sur l'utilisation de la formation de triazines par cyclotrimérisation de nitriles pour créer un réseau ordonné. Cette structure s'avère être beaucoup plus robuste que celle des esters boroniques et ne présente pas de problèmes de stabilité similaires. Cependant, en raison des conditions de synthèse difficiles impliquant un processus ionothermique dans du chlorure de zinc fondu, les COFs à base de triazine ont connu une popularité limitée, même après la mise au point d'une nouvelle procédure utilisant des conditions plus douces. Un problème presque identique affecte les structures liées à la phénazine : malgré les propriétés attrayantes affichées par les structures sans fonctionnalisation supplémentaire, la difficulté d'obtenir des matériaux cristallins semble entraver leur développement (Kandambeth, Mallick et al. 2012).

En 2009, le premier COF incorporant des liaisons imines a été synthétisé (Uribe-Romo, Hunt et al. 2009). Cette méthode, basée sur la condensation entre un aldéhyde et une amine, s'est avérée être une approche très efficace pour la création de ces matériaux et est devenue l'une des stratégies préférées pour la fabrication de COFs (DeBlase and Dichtel 2016). Les principaux avantages de cette réaction incluent la stabilité thermique et chimique élevée du produit final, ainsi que sa compatibilité avec une gamme variée de conditions de réaction, allant des températures ambiantes aux synthèses solvothermiques similaires à celles des esters boroniques. D'autres réactions produisant des liaisons carbone-azote ont également été utilisées, telles que les COFs liés à l'hydrazone (Uribe-Romo, Doonan et al. 2011), à l'imide (Fang, Zhuang et al. 2014), à l'azine (Dalapati, Jin et al. 2013) et à la squaraine (Nagai, Chen et al. 2013). Une variante intéressante de la liaison imine implique l'utilisation de 2,4,6-trihydroxy-1,3,5-benzenetricarbaldehyde comme bloc de construction, favorisant le déplacement de l'équilibre de tautomérisation vers la forme Kéto-énamine (Chong, Sauer et al. 2003). Cette modification conduit à une structure finale de COF contenant les groupes des amines les moins réactifs, ce qui améliore sa stabilité chimique (Kandambeth, Mallick et al. 2012).

Un progrès significatif dans la recherche de COFs hautement stables avec des liaisons carbone-azote a été la création de réseaux liés aux amides. Ces structures, contenant ce type de liaison, ont été synthétisées pour la première fois en 2016, bien que l'on puisse considérer qu'il s'agissait d'une modification post-synthétique, car elles ont été préparées et activées à partir d'un COF à base d'imine, puis oxydées (Waller 2019). Plus récemment, la synthèse directe de ces structures à partir d'acylchlorides et d'amines dans des conditions hydrothermales a été rapportée (Stewart, Antypov et al. 2017). Malgré les différentes

approches, les matériaux résultants dans les deux cas ont démontré une stabilité chimique exceptionnelle. Deux nouvelles stratégies combinant des étapes réversibles et irréversibles ont également donné des résultats prometteurs. L'une de ces stratégies implique la formation d'une imine comme première réaction réversible, suivie de l'attaque nucléophile d'un phénol adjacent pour former un anneau benzoxazoline, puis l'oxydation de la benzoxazoline en benzoxazole dans la dernière étape irréversible (Pyles, Crowe et al. 2016). L'autre approche, peut-être plus intrigante, utilise une condensation de Knoevenagel pour relier les blocs de construction (Zhuang, Zhao et al. 2016), formant ainsi des liaisons covalentes carbone-carbone. Dans ce cas, l'addition nucléophile est une réaction réversible, et une fois que l'adduit subit une déshydratation pour former l'alcène, la liaison est fixée. L'un des avantages clés de ces réactions irréversibles est que, comme prévu pour des réseaux contenant des liaisons aussi inertes, la stabilité de ces COF est exceptionnelle même en présence d'acides ou de bases puissants (Wei, Qi et al. 2018). En outre, certains types de COFs liés à la squarine permettent la formation de structures zwitteroniques dans les pores d'un COF, et la liaison phénazine avec la structure planaire fusionnée de COFs π -conjugués et stables, ainsi que l'approche de liaison à double étape avec un bloc de construction bifonctionnel,

permettant la formation de deux liaisons différentes pour la synthèse d'un seul COF

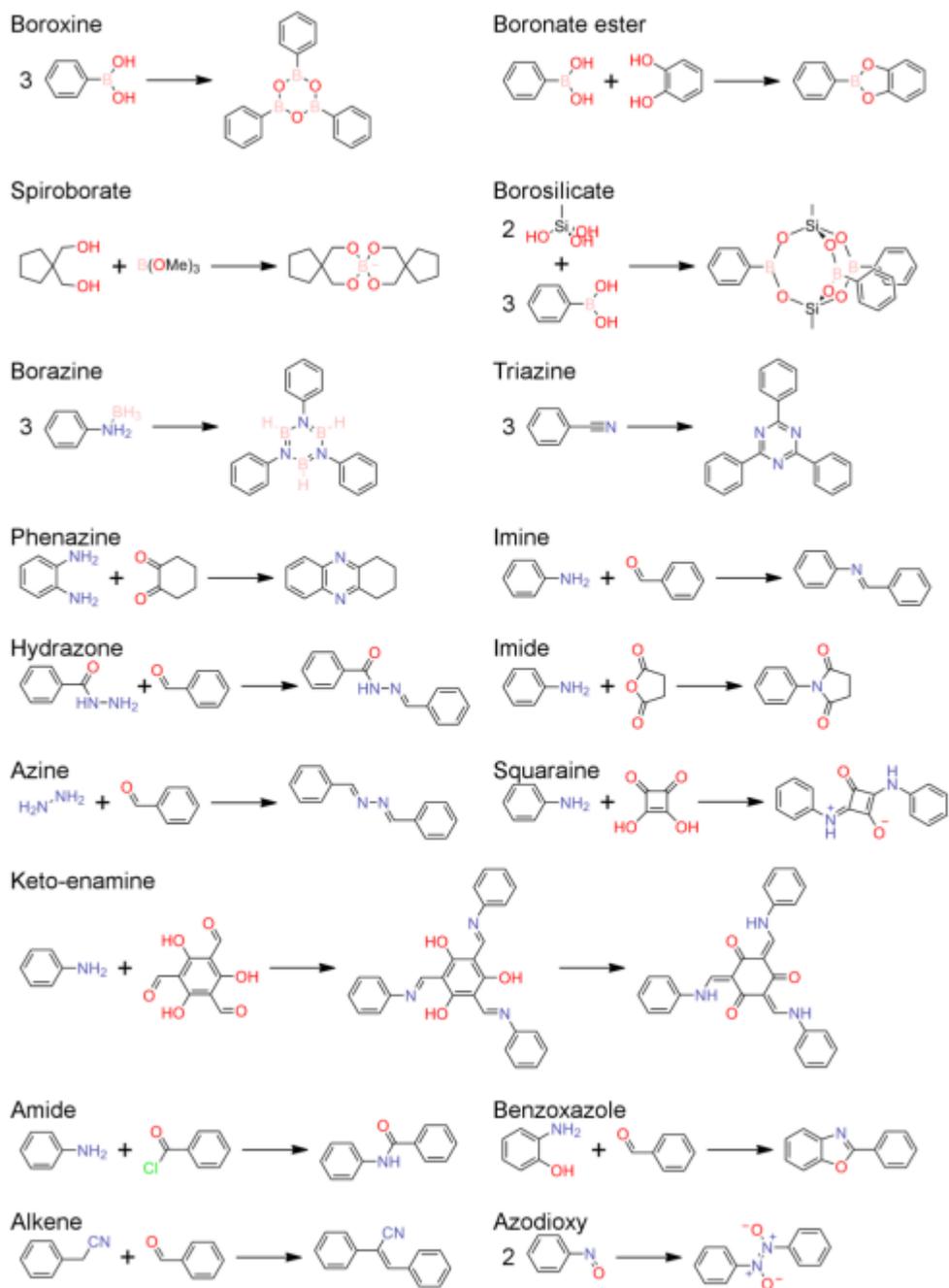


Figure 2.3 Les condensations de types de liaisons largement utilisés dans les COF de synthèse : boroxine, ester boronique, imine, hydrazone, azine, β -céténamine, imide, borazine, 1,4-dioxine, liaison C = C, phénazine, triazine, urée, squaraine, et double liaison (Abuzeid, EL-Mahdy and Kuo 2021).

Il est important de souligner que les avancées rapides dans le domaine des COFs sont largement attribuables à leurs capacités d'auto-réparation et à la chimie covalente dynamique contrôlée thermodynamiquement qui régit leur assemblage, conduisant ainsi à des structures cristallines ordonnées à longue portée (Beaudoin, Maris and Wuest 2013). Contrairement aux MOFs, les COFs ont généralement des densités plus faibles, ce qui leur confère une excellente stabilité dans les solvants organiques ainsi que dans des conditions variées, telles que basiques, acides, réductrices et oxydatives. De plus, les COFs peuvent maintenir leur structure ordonnée et leur cristallinité dans des environnements difficiles en raison de leur squelette sans métal relié par des liaisons covalentes robustes, contrairement aux MOFs qui sont maintenus ensemble par des liaisons de coordination (Garai, Shetty et al. 2021).

2.4 Synthèse des COFs

Jusqu'à présent, diverses méthodes ont été utilisées pour la synthèse des COFs, notamment des méthodes mécano-chimiques, solvothermiques, ionothermiques, sonochimiques, à micro-ondes et photochimiques, chacune offrant des propriétés et des avantages spécifiques, comme illustré dans la figure 3.1. En général, les COFs liés aux oléfines sont obtenus par des méthodes solvothermiques, similaires aux protocoles classiques utilisés pour la synthèse des zéolithes inorganiques dans des autoclaves. Ces méthodes impliquent le mélange de monomères dans un solvant organique spécifique dans un tube en pyrex avec un joint de dégazage, suivi d'un chauffage à une température précise pendant une durée déterminée. Les produits obtenus sont ensuite lavés et séchés pour obtenir des COFs solides sous forme de poudre.

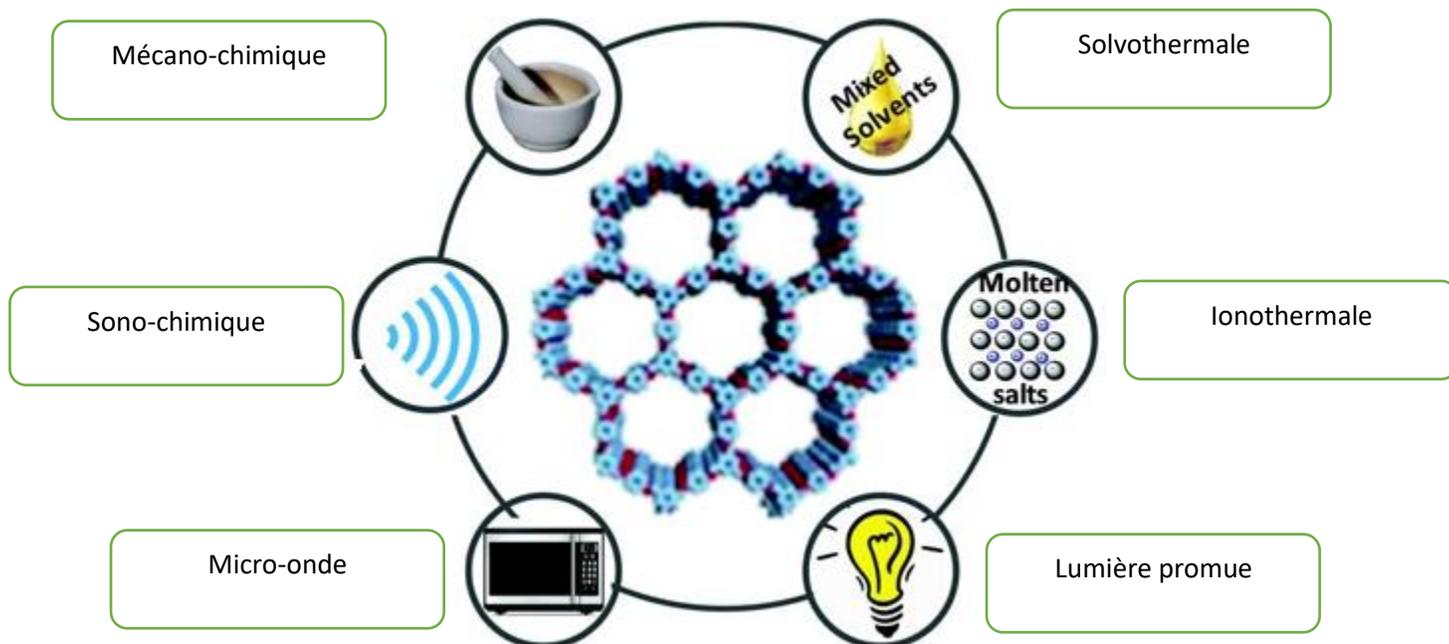


Figure 2.4 Les différentes méthodes de synthèse des COFs(Sharma, Yadav et al. 2020)

Les propriétés et les avantages des méthodes de synthèse des COFs

Méthode mécano-chimique :

- Température ambiante
- Seul un broyage manuel est nécessaire
- Simple et rapide
- Fournis une structure exfoliée

Méthode solvothermale :

- Méthode la plus répandue
- Nécessite un temps de réaction important

Méthode sono-chimique :

- Préparation de COF plus petits avec une grande surface
- Rapide et économique

Méthode ionothermale :

- Généralement à haute température
- Les sels fondus sont utilisés comme solvant et comme catalyseur
- Nécessite un temps de réaction long

Méthode micro-onde :

- Produit rapide et plus propre
- Possibilité d'un contrôle continu en ligne
- Contrôle simultané de la température et de la pression de réaction

Méthode de lumière promue :

- Utilisation de la lumière abondante comme source d'énergie
- Améliore la cristallinité

2.5 Propriétés des COFs

Ces structures cristallines poreuses, caractérisées par un réseau bidimensionnel et tridimensionnel (2D et 3D), présentent des propriétés exceptionnelles qui les rendent très recherchées dans diverses applications scientifiques et industrielles, on peut citer :

- Une grande surface spécifique
- Une haute porosité
- Une capacité de structure préconçue
- Un transfert efficace d'électrons
- Une stabilité thermique et chimique élevée

Leurs structures polymériques, avec des liens covalents spécifiques, offrent une plateforme idéale pour l'adsorption sélective de colorants. Leur conception précise permet de créer des sites d'adsorption spécifiques, favorisant l'interaction avec les molécules de colorant. Cette propriété unique des COF en fait des matériaux attrayants pour attirer, piéger et éliminer les colorants des milieux aquatiques (Firoozi and Rafiee 2022).

2.6 Application des COFs dans la purification de l'eau

Les COF ont récemment émergé comme des matériaux prometteurs pour le traitement de l'eau contaminée, en particulier pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants, les produits pharmaceutiques et les pesticides.

- **Efficacité d'adsorption élevée** : Les COF peuvent adsorber efficacement une grande variété de polluants organiques, même à de faibles concentrations, grâce à leur grande surface interne et à leur structure poreuse contrôlée (Benkedidah, Kaibache and Boucheloukh 2022).
- **Sélectivité** : Les COF peuvent être conçus pour cibler des polluants organiques spécifiques, permettant une élimination sélective et efficace (Guyot 2023).

- **Régénération** : Certains COF peuvent être régénérés et réutilisés, ce qui en fait une solution durable pour le traitement de l'eau(Wang, Ji et al. 2018).
- **Respectueux de l'environnement** : Les COF peuvent être fabriqués à partir de matériaux biodégradables et non toxiques, minimisant leur impact environnemental(Sun, Wang and Wan 2017).

2.6.1 Applications antérieures des COF dans la purification de l'eau

Des recherches récentes ont démontré l'efficacité des COF pour l'élimination de divers polluants organiques de l'eau :

- **Élimination des colorants** : Des COF ont été utilisés pour adsorber efficacement des colorants organiques provenant de l'industrie textile et papetière, réduisant considérablement la couleur et la toxicité de l'eau contaminée(Wu, Yuan et al. 2017).
- **Purification des eaux usées pharmaceutiques** : Des COF ont été développés pour éliminer des résidus de médicaments et de produits de soins personnels des eaux usées, réduisant leur impact sur l'environnement aquatique(Zhao, Li et al. 2023).
- **Désalinisation** : Des COF ont été explorés pour la désalinisation de l'eau de mer, offrant une alternative potentielle aux méthodes d'osmose inverse classiques(Liu, Li et al. 2019).

L'importance des liaisons imine dans les structures COF et leurs applications dans l'élimination des colorants organiques

2.7 Rôle crucial des liaisons imine

Les liaisons imine jouent un rôle crucial dans la synthèse et les propriétés des COF (charpentes organométalliques poreuses), les rendant particulièrement prometteurs pour diverses applications, notamment la purification de l'eau, la catalyse et la séparation de gaz.

- **Formation de la structure poreuse**: Les liaisons imine permettent de relier des unités organiques modulaires, telles que des ligands organométalliques ou des blocs de construction organiques, en créant une structure poreuse bidimensionnelle ou tridimensionnelle. Cette structure poreuse est essentielle pour la grande surface interne des COF, une propriété clé pour leur capacité d'adsorption(Sabzehmeidani, Mahnaee et al. 2021).

- **Modulation des propriétés:** La nature des groupes amine et carbonylé impliqués dans la formation des liaisons imine influence les propriétés des COF, telles que la taille des pores, la chimie de surface, la stabilité thermique et la fonctionnalité. Cela permet de concevoir des COF sur mesure pour des applications spécifiques(Huang, Krishna and Jiang 2015).
- **Sites d'interaction actifs:** Les atomes d'azote et de carbone des liaisons imine peuvent servir de sites d'interaction actifs pour la liaison de molécules cibles, comme les colorants organiques ou les gaz. Ces interactions sont cruciales pour les performances d'adsorption et de catalyse des COF(Wu, Liang et al. 2022).

2.8 Études précédentes sur l'élimination des colorants organiques à l'aide de COF

De nombreuses études ont démontré l'efficacité des COF pour l'élimination des colorants organiques de l'eau, mettant en avant leur potentiel dans ce domaine. Par exemple, Y. Li et al. (2019) ont synthétisé un COF basé sur des liaisons imine avec une grande surface interne et une structure poreuse ordonnée, capable d'absorber efficacement le bleu de triphénylméthane, un colorant organique commun(Li, Yang et al. 2019). Wang et al. (2017) ont développé un COF fonctionnalisé avec des groupes amine, permettant une adsorption sélective et efficace des colorants anioniques tels que le bleu de Congo et le rouge de Rhodamine B dans de l'eau contaminée(Wu, Yuan et al. 2017). De plus, Q. Liu et al. (2021) ont synthétisé un COF réutilisable pour l'élimination de la rhodamine 6G, un colorant organique toxique, démontrant sa capacité à être régénéré et réutilisé plusieurs fois sans perte d'efficacité(Liu, Xu and Sun 2021). Ces études illustrent le potentiel prometteur des COF à base de liaisons imine pour l'élimination des colorants organiques de l'eau, et soulignent l'importance de la recherche continue sur la conception et la synthèse de COF afin d'optimiser leurs performances et de développer des solutions innovantes pour relever les défis liés à la qualité de l'eau.

CHAPITRE 3 Méthodes et matériaux

3.1 Protocole de synthèse

En résumé, la plupart des méthodes signalées impliquent l'utilisation de tubes en pyrex hermétiquement scellés. Elles consistent à mélanger les éléments constitutifs dans un mélange de solvants approprié, qui, curieusement, ne parvient pas à dissoudre les monomères dans de nombreux cas. Ensuite, tout catalyseur nécessaire est ajouté avant que le tube ne soit évacué et scellé. Le mélange est ensuite chauffé dans des conditions solvothermiques pendant plusieurs jours. Après cela, le solide est récupéré, lavé et séché. En ce qui concerne les différentes stratégies synthétiques, la chimie des COF à base d'imine s'est avérée la plus prolifique. Habituellement, la réaction est effectuée dans un mélange de 1,4-dioxane et de mésitylène, en utilisant de l'acide acétique aqueux comme catalyseur, à des températures d'environ 120 °C pendant plusieurs jours dans un tube scellé. C'est la méthode utilisée pour la synthèse des COFs utilisés dans le chapitre 4.

Parmi les variantes mineures, citons l'utilisation de solvants différents, telles que les mélanges d'ortho-dichlorobenzène et de n-butanol, la réaction dans un récipient ouvert sans condition solvothermiques, ou la synthèse à température ambiante, bien que cette dernière présente l'inconvénient de produire des matériaux moins cristallins. De plus, des modifications plus profondes dans la condensation entre les aldéhydes et les amines peuvent être effectuées avec des résultats positifs. Par exemple, le passage d'un catalyseur à base d'acide de Brønsted à des métaux à base d'acide de Lewis entraîne des conséquences intéressantes.

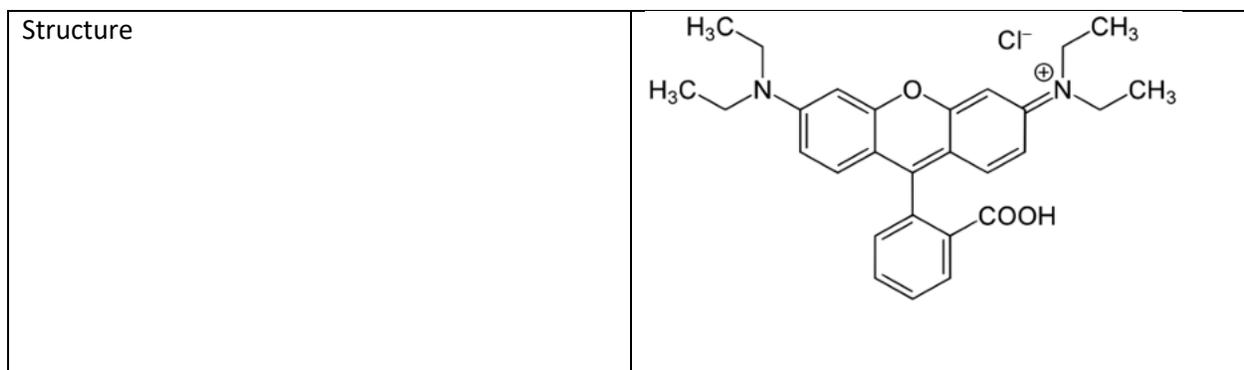
3.2 Le colorant utilisé

La Rhodamine B, le modèle de cette étude, est un colorant basique qui appartient à la classe des xanthènes. Elle est composée de cristaux vert sombre. Elle est largement employée comme colorant dans l'industrie textile et alimentaire, et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines (Rochat, Demenge and Rerat 1978).

La Rhodamine B est un colorant qui est nocif en cas d'ingestion, qui irrite les voies respiratoires et la peau, elle peut causer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux(El Allaoui, Filali et al. 2011). De plus, elle peut être génotoxique, neurotoxique et cancérigène. Les effets mutagènes de la Rhodamine B sur les animaux, les bactéries et les insectes ont été bien établis. Les expériences menées dans des animaux de laboratoire ont montré que la Rhodamine B peut provoquer des effets reproductifs et tumoraux(Rochat, Demenge and Rerat 1978).

Tableau 3.2. Principales caractéristiques de la rhodamine B(El Allaoui, Filali et al. 2011).

Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Nomenclature	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Masse molaire (g/mol)	479,01 ± 0,028
T° fusion (°C)	210-211
Solubilité (g/L)	50 (à 20 °C dans l'eau)
Masse volumique (g/cm ³)	0.79
Odeur	Inodore
Classification	Xanthène
Aspect	Cristaux vert sombre



3.3 Techniques de caractérisation

La caractérisation des COF est un processus complexe qui nécessite l'utilisation de diverses techniques analytiques pour évaluer leurs propriétés structurales, chimiques, et physiques. Chaque méthode apporte des informations complémentaires cruciales pour une compréhension approfondie de ces matériaux innovants. Par exemple, la spectroscopie infrarouge (IR) est souvent utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents dans le COF et pour analyser la structure squelettique, ce qui est essentiel pour vérifier la formation correcte des liaisons chimiques prévues lors de la synthèse. La spectroscopie Raman, quant à elle, offre des informations précieuses sur la structure locale et la cristallinité du COF, permettant de distinguer les phases amorphes des phases cristallines, une distinction cruciale dans la conception des COF à haute performance.

La diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) est une technique couramment employée pour déterminer la structure cristalline et la taille des pores du COF. Cependant, contrairement aux matériaux cristallins traditionnels, les COF présentent souvent des degrés de cristallinité variables, ce qui peut rendre l'interprétation des données PXRD plus complexe. Dans ce contexte, il est important de comparer les résultats PXRD avec d'autres études disponibles dans la littérature pour valider les modèles structuraux proposés.

La microscopie électronique à transmission (TEM) et la microscopie électronique à balayage (SEM) sont deux techniques essentielles pour l'étude de la morphologie et de la microstructure des COF à l'échelle nanométrique. Le TEM, en particulier, permet une visualisation directe de la microstructure interne du

COF, ce qui peut révéler des informations sur la distribution des pores et la connectivité entre les unités de construction. Le SEM, en revanche, est particulièrement utile pour examiner la surface et la topographie du COF, fournissant des détails sur l'homogénéité de la synthèse et la qualité des échantillons.

Enfin, l'analyse thermogravimétrique (ATG) joue un rôle crucial dans l'évaluation de la stabilité thermique des COF, un aspect fondamental pour leur application dans des environnements exigeants. Les données ATG permettent de déterminer les températures de décomposition et de comparer la stabilité thermique des COF avec celle d'autres matériaux similaires, ce qui est essentiel pour comprendre les limites d'utilisation des COF dans des conditions réelles.

3.4 Paramètres évalués

La caractérisation des COF vise à évaluer divers paramètres clés, notamment :

- **Porosité:** Mesurée par la surface interne, le volume poreux et la taille des pores. Ces paramètres influencent la capacité d'adsorption du COF (Mantasha, Hussain et al. 2020).
- **Stabilité chimique:** Évaluée par la résistance du COF à la dégradation dans différentes conditions de pH, de température et de solvants (Huang, Krishna and Jiang 2015).
- **Fonctionnalisation:** Déterminée par la présence et la nature des groupes fonctionnels sur la surface du COF, influençant ses interactions avec les molécules cibles (Wang, Jin et al. 2019).

3.5 Tests d'élimination des colorants

L'efficacité des COF dans cette application est évaluée à travers une série de tests expérimentaux rigoureux. Ces tests mesurent divers paramètres clés, chacun d'entre eux fournissant des informations essentielles sur la performance et l'applicabilité des COF dans des conditions réelles.

- Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un COF est un paramètre fondamental qui indique la quantité maximale de colorant que le matériau peut adsorber. Elle est généralement exprimée en milligrammes de colorant adsorbé par gramme de COF (mg/g). Ce paramètre est souvent déterminé en exposant une quantité connue de COF à une solution de colorant de concentration connue, puis en mesurant la concentration résiduelle du colorant dans la solution après un temps d'équilibre. La capacité d'adsorption dépend fortement de la surface spécifique du COF, de la taille et de la distribution des pores, ainsi que des interactions spécifiques entre le colorant et les sites actifs du COF. Par exemple, les interactions de type

Van der Waals, les liaisons hydrogène, et les interactions π - π sont souvent impliquées dans le processus d'adsorption. Une capacité d'adsorption élevée est indicative d'une structure poreuse optimisée et d'une chimie de surface adaptée pour le colorant en question.

- Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la vitesse à laquelle le colorant est adsorbé par le COF. Ce paramètre est crucial pour les applications pratiques, où un temps de contact réduit entre le COF et la solution contaminée est souvent désiré. Les études cinétiques impliquent généralement l'exposition du COF à une solution de colorant et le suivi de la diminution de la concentration de colorant en fonction du temps. Les modèles cinétiques couramment utilisés incluent les modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre, et le modèle d'adsorption intraparticulaire. Une adsorption rapide peut indiquer une bonne accessibilité des sites actifs sur la surface du COF, ainsi qu'une diffusion efficace du colorant à l'intérieur des pores. La cinétique peut également être influencée par la taille des molécules de colorant, la diffusion à travers la structure poreuse, et la nature des interactions chimiques entre le colorant et le COF.

-Sélectivité d'adsorption

La sélectivité est la capacité du COF à adsorber un colorant spécifique en présence d'autres molécules ou contaminants. Ce paramètre est particulièrement important dans les applications où l'élimination sélective d'un contaminant spécifique est souhaitée, comme dans le traitement des eaux usées contenant un mélange complexe de substances organiques. La sélectivité peut être influencée par la taille des pores du COF, la nature des interactions entre le colorant et les sites actifs du COF, et la compétition entre les différentes molécules pour les sites d'adsorption. Par exemple, un COF fonctionnalisé avec des groupes amine peut présenter une sélectivité accrue pour les colorants anioniques en raison de l'interaction électrostatique favorable entre les groupes amine chargés positivement et les colorants chargés négativement. La sélectivité est souvent étudiée en comparant l'efficacité d'adsorption de différents colorants en présence de mélanges complexes, ce qui permet d'évaluer la capacité du COF à discriminer entre différentes espèces moléculaires.

-Régénération et réutilisabilité

La régénération et la réutilisabilité d'un COF sont des critères essentiels pour déterminer sa viabilité économique et environnementale à long terme. Un COF capable de maintenir sa capacité d'adsorption après plusieurs cycles d'utilisation est considéré comme efficace et durable. La régénération est généralement effectuée en désorbant le colorant adsorbé à l'aide de solvants appropriés, de changements de pH, ou par chauffage. L'efficacité de la régénération est évaluée en mesurant la capacité d'adsorption du COF après plusieurs cycles d'adsorption-désorption. Une diminution de la capacité d'adsorption après plusieurs cycles peut indiquer une dégradation du matériau, une saturation irréversible des sites actifs, ou une altération de la structure poreuse. La stabilité chimique et structurale du COF sous les conditions de régénération est donc cruciale pour garantir sa réutilisabilité sans perte de performance.

L'évaluation complète de l'efficacité des COF pour l'élimination des colorants organiques repose sur une compréhension détaillée de la capacité d'adsorption, de la cinétique, de la sélectivité et de la régénération du matériau. Chaque paramètre est interconnecté et dépend de la chimie spécifique du COF ainsi que de ses propriétés structurales. Les recherches futures se concentreront sur l'optimisation de ces paramètres pour développer des COF plus efficaces, durables, et adaptés à une large gamme d'applications environnementales.

CHAPITRE 4 Pivotal Influence of Structural Characteristics of Covalent Organic Frameworks on Adsorption Capabilities

Lebar Ghizelane, Khojastehnezhad Amir, Sij Mohamed*

Chemistry department, University of Québec in Montreal, Montréal, QC H3C3P8, Canada;

*Corresponding Email: siaj.mohamed@uqam.ca

Article en revision au journal *Microporous and Mesoporous Materials* (MICMAT-D-24-00491)

Résumé

Dans cette étude, trois cadres organiques covalents (COF) à base de liaisons imine, nommés PDA-TPT, HZ-TPT et TAPA-TPT, avec une structure triazine et une cristallinité et porosité différentes, ont été préparés pour éliminer le colorant cationique Rhodamine B (RhB) de l'eau. L'analyse BET a révélé des surfaces spécifiques et des tailles de pores différentes pour ces trois COF, respectivement autour de 1438, 841 et 125 m²/g. Les observations PXRD, en accord avec l'analyse BET, ont également montré des structures cristallines variées pour ces COF préparés. Il est intéressant de noter que les résultats ont montré que le COF avec une plus grande surface spécifique et une structure cristalline plus élevée possède une meilleure capacité d'adsorption pour éliminer le colorant de l'eau. Par conséquent, le meilleur COF pour l'adsorption s'est avéré être le PDA-TPT, avec la plus grande surface spécifique et la structure cristalline la plus élevée, montrant une capacité d'adsorption maximale de 1666 mg/g. Cela souligne l'influence cruciale des caractéristiques structurelles sur la régulation des capacités d'adsorption. La variété observée dans la structure des COF, ainsi que leur efficacité prouvée à encapsuler les colorants organiques, offre une voie favorable pour le développement d'adsorbants COF avancés. En conséquence, cette approche présente le potentiel de fournir une solution efficace pour éliminer les polluants organiques des eaux usées.

Abstract

In this study, three different imine-linked covalent organic frameworks (COFs) named PDA-TPT, HZ-TPT and TAPA-TPT COFs with triazine structure and different crystallinity and porosity were prepared to remove cationic dye, Rhodamine B (RhB) from water. BET analysis exhibited different surface area and pore size for these three COFs around 1438, 841 and 125 m²/g, respectively. PXRD observations also in agreement with BET analysis showed various crystalline structures for these prepared COFs. Interestingly, the results displayed that the COF with a larger surface area and higher crystalline structure has a better uptake capacity to remove dye from water. Therefore, the best COF for adsorption was found to be PDA-TPT COF with the largest surface area and highest crystalline structure to show maximal adsorption capacity of 1666 mg/g. This underscores the critical influence of structural characteristics on regulating adsorption capabilities. The noted variety in COF's structure, along with their proven efficacy in enclosing organic dyes, offers a favorable pathway for the development of advanced COF adsorbents. As a result, this avenue presents the potential to provide an effective solution for eliminating organic pollutants from wastewater.

Keywords: Wastewater, imine linked-COF, triazine COF, organic dyes, Rhodamine B.

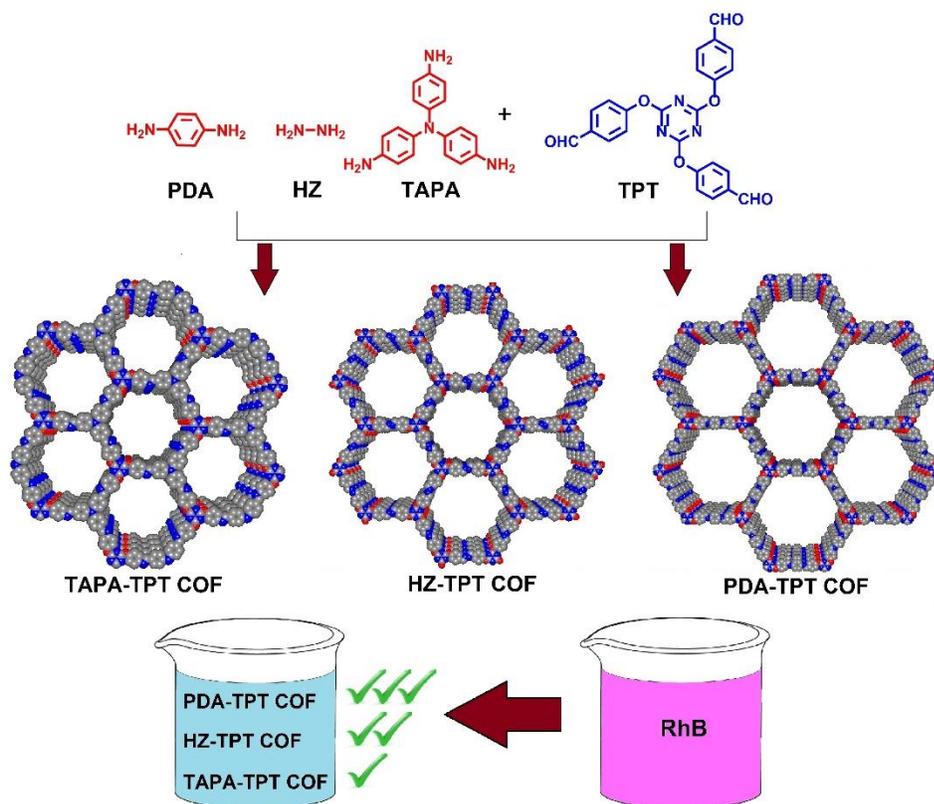
1. Introduction

Porous and crystalline organic materials connected by covalent bonds between light elements are known as COFs. These crystalline porous structures, characterized by a two and three-dimensional (2D and 3D) network exhibit exceptional properties that make them highly coveted in various scientific and industrial applications. (Ding and Wang 2013, Lohse and Bein 2018, Wang and Zhuang 2019) A large specific surface area and high porosity and crystallinity, capacity for predesigned structures, efficient electron transfer and high thermal and chemical stability are just a few of the notable qualities that COFs materials display. (Kang, Peng et al. 2016, Lu, Hu et al. 2017, Wang, Wang et al. 2017, Maklavany, Rouzitalab et al. 2023) The synthesis of COFs involves the formation of strong covalent bonds between organic building units, often through reversible reactions, allowing precise control over the framework's architecture. (Waller, Gándara and Yaghi 2015, Waller, Gándara and Yaghi 2015) This modular and customizable nature has led to the exploration of diverse applications for COFs, ranging from gas storage and separation to catalysis and sensing. (Li, Feng et al. 2014, Wang, Zhang et al. 2020, Hasija, Patial et al. 2022, Tabarkhoun, Abolghasemi et al. 2023) Until today, researchers ventured into an expansive exploration of various linkages and building blocks, resulting in the creation of a diverse spectrum of COF structures endowed with unique properties. (Geng, He et al. 2020) Distinct linkages such as imine, hydrazone, ketoenamine, imide,

spiroborate and etc. have been investigated, enabling the tailoring of COF attributes for specific applications.(Guan, Wang et al. 2020) The evolution of COF synthesis witnessed continual innovation, affording scientists the ability to meticulously engineer structures, porosities, and functionalities. At the heart of COFs lies their unique architecture, which distinguishes them from other porous materials like metal-organic frameworks and zeolites.(Freund, Zaremba et al. 2021)

Organic pollutants, particularly organic dyes, pose a significant environmental concern due to their widespread use in industries such as textiles, cosmetics, and pharmaceuticals.(Alharbi, Khattab and Ali 2018) These compounds often find their way into water bodies, leading to environmental degradation and potential harm to aquatic ecosystems.(Lefebvre and Moletta 2006) Organic dyes, known for their vibrant colors, resist degradation and can persist in the environment for extended periods.(Al-Buriahi, Al-Gheethi et al. 2022) The release of these pollutants can result in water contamination, negatively impacting both human health and biodiversity. Developing effective strategies for the removal or degradation of organic dyes is imperative to mitigate their environmental impact and safeguard ecosystems.(Dutta, Gupta et al. 2021) COFs are materials that show great promise in wastewater treatment because they provide creative answers to environmental problems.(Wang and Zhuang 2019) Because of the special qualities of COFs like their large surface area, organized and crystalline structures, chemical stability, and adjustable porosity, they are excellent at absorbing and removing impurities from wastewater.(Ahmadijokani, Ghaffarkhah et al. 2023) A flexible method of purifying water is offered by COFs, which can be engineered with customized functionalities to selectively capture particular pollutants, such as organic compounds and heavy metals.(Gendy, Ifthikar et al. 2021, Khojastehnezhad, Moeinpour et al. 2023) Furthermore, quick mass transfer is made possible by COFs' porous structure, which improves the effectiveness of wastewater treatment procedures. The burgeoning need for environmentally friendly technologies in water remediation is in line with the sustainable characteristics of COFs.(Samajdar, Lakhera and Ghosh 2023) By using COFs in wastewater treatment, we can help reduce pollution in the environment and provide clean water.

Hence, in this project, the investigation is centered on the utilization of three distinct imine-linked COFs named PDA-TPT, HZ-TPT and TAPA-TPT COFs, characterized by varying crystallinity and porosity, in the context of removing RhB from water via an adsorption mechanism. The outcomes of the study delineate that, among these three COFs, PDA-TPT COF with superior surface area and crystalline structure induces the highest efficacy in the adsorption process for dye removal (**Scheme 1**). This highlights the central role of structural attributes in governing adsorption capabilities.



Scheme 1. Synthesis of different imine-based COFs to removal of RhB.

2. Result and Discussion

2.1. Synthesis of Materials

In this research, three different imine-linked COFs named PDA-TPT, HZ-TPT and TAPA-TPT COFs were synthesized with different crystallinity and porosity according to the literature, (Li, Chen et al. 2018, Zhang, Zheng et al. 2019, Dutta and Patra 2021, Khojastehnezhad, Rhili et al. 2023) and then they were characterized by different analyses including, TEM, SEM, PXRD, BET, solid ^{13}C NMR, XPS, TGA and FT-IR. Finally, they were used for removal of RhB from water via an adsorption mechanism (**Scheme 1**).

2.2 Materials Characterization

2.2.1. PXRD Analysis

The crystal structures of the synthesized COFs were examined by powder X-ray diffraction. This analysis associated with PDA-TPT COF revealed two major sharp diffraction peaks at 2.7 and 4.7° and two minor peaks at 5.4° and 7.2° which can be attributed to the crystal planes of (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0), and (2 1 0), respectively (**Fig. 1a**, red pattern and **Fig. 1b**). The crystal structure of the synthesized COF was also confirmed by simulation studies. Using a software called Material Studio (8.0) and a P6/mmm space group, the COF structures were modeled with the eclipsed arrangement of AA-stacked configuration with the lattice parameters of $\alpha = 89.5^\circ$, $\beta = 69.3^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ and $a = 39.2 \text{ \AA}$, $b = 39.2 \text{ \AA}$, and c (d-spacing) = 3.67 \AA . This analysis illustrates there is a good match between the simulation studies and the experimental PXRD pattern of PDA-TPT COF (**Fig. 1b**). (Dutta and Patra 2021) The PXRD pattern matches the HZ-TPT COF on the crystal planes of (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0), and (2 1 0), suggesting that the COF is crystalline and pure with two major diffraction peaks at 3.3° and 5.9° and two minor peaks at 6.2° and 9.1°, respectively (**Fig. 1a**, green pattern and **Fig. 1c**). (Li, Chen et al. 2018, Zhang, Zheng et al. 2019) Furthermore, there is a strong agreement between the simulation studies and the experimental PXRD pattern of HZ-TPT COF with optimized lattice parameters to be $\alpha = 90.5^\circ$, $\beta = 71.3^\circ$, and $\gamma = 120^\circ$ and $a = b = 39.1 \text{ \AA}$, $c = 3.47 \text{ \AA}$ and a same space group (**Fig. 1c**). The PXRD pattern of TAPA-TPT COF also indicated two major diffraction peaks at 5.7° and 7.8° with lower intensities compared to previous COFs and two minor peaks at 10.3 and 11.9 which can be attributed to the crystal planes of (1 0 0), (1 1 0), (2 0 0), and (2 1 0), respectively (**Fig. 1a**, blue pattern and **Fig. 1d**). A same space group was used to model the AA stacking configuration for this COF with the lattice parameters of $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $a = 23.87 \text{ \AA}$, $b = 23.87 \text{ \AA}$, and c (d-spacing) = 3.48 \AA . This COF also shows a wide peak in the range of $2\theta = 15\text{-}25^\circ$ due to imperfections in the π - π stacking of the separate COF layers (**Fig. 1d**). (Khojastehnezhad, Rhili et al. 2023) According to the intensities of the first sharp peak in PXRD patterns of PDA-TPT COF (200000 a.u.), HZ-TPT COF (80000 a.u.) and TAPA-TPT COF (15000 a.u.), respectively, the PDA-TPT COF has a higher crystalline structure compared to the other COFs and the lowest crystallinity was observed for the TAPA-TPT COF (**Fig. S1**). BET and TEM analyses support these findings.

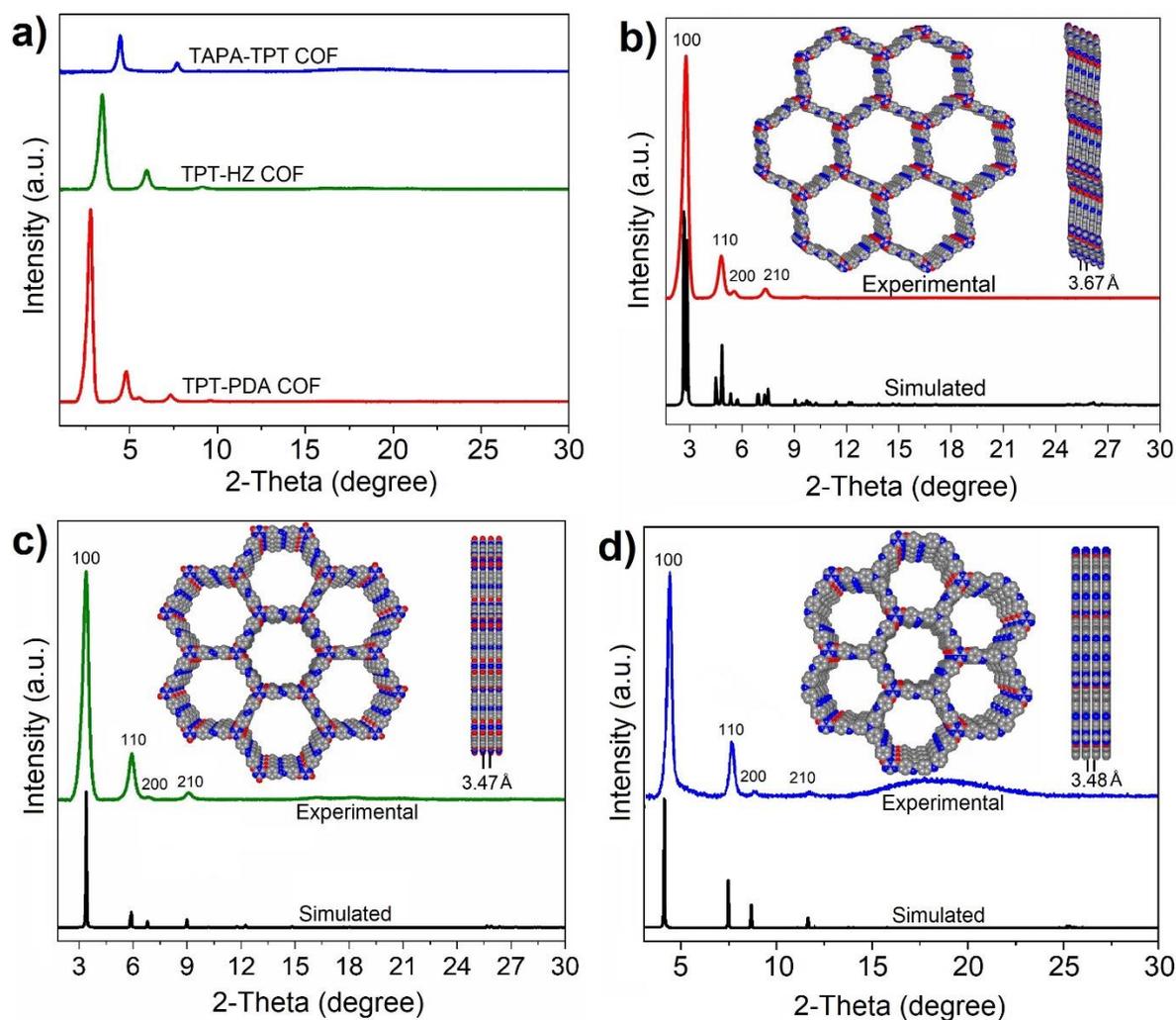


Fig. 1. Experimental PXRD patterns of prepared PDA-TPT COF (red pattern), HZ-TPT COF (green pattern) and TAPA-TPT COF (blue pattern) (a), simulated and experimental PXRD patterns of PDA-TPT COF (b), HZ-TPT COF (c) and TAPA-TPT COF (d).

2.2.2. BET and TGA Analyses

The best analysis to check the surface area and porosity of porous materials like COFs is N_2 adsorption-desorption isotherms analysis. On this basis, these features of the synthesized COFs were investigated with this technique (Fig. 2a). The N_2 adsorption-desorption isotherms of both PDA-TPT and HZ-TPT COF were of type-IV with a sharp N_2 uptake at low relative pressure, pore channels that resembled cylinders, and an H1 hysteresis loop. (Thommes, Kaneko et al. 2015, Li, Chen et al. 2018, Dutta and Patra 2021) While

the N₂ adsorption-desorption isotherms of TAPA-TPT COF were of type-II.(Thommes, Kaneko et al. 2015) Based on outcomes, PDA-TPT, HZ-TPT and TAPA-TPT COFs have the BET surface area of 1438, 841 and 125 m² g⁻¹, respectively (**Fig. 2a**). Additionally, the pore size and pore volume of these three COFs showed different values to be 3.1, 2.4 and 4.5 nm for pore sizes and 1.2, 0.5 and 0.18 cm³ g⁻¹ for pore volumes, respectively (**Fig. S2**). Evidently, there is a positive correlation between surface areas and crystallinity, where elevated crystalline structures contribute to larger surface areas.(Zhang, Xu et al. 2017, Zhang, Cheng et al. 2020)

Next, TGA analysis evaluated the chemical stability of the prepared samples. Thus all these prepared materials were measured by this analysis (**Fig. 2b**). According to results, HZ-TPT COF showed lower stability and its structure is stable until 350 °C. Between PDA-TPT and TAPA-TPT COFs, PDA-TPT COF is more stable and is stable until around 450 °C, while the structural decomposition of TAPA-TPT COF started from 400 °C (**Fig. 2b**). This 100 °C stability difference between HZ-TPT COF and PDA-TPT and TAPA-TPT COFs can be attributed to the lower bond energy of N-N (167 kJ/mol) in HZ-TPT COF compared to the C-N bonds (305 kJ/mol) in PDA-TPT and TAPA-TPT COFs.(Cottrell 1954)

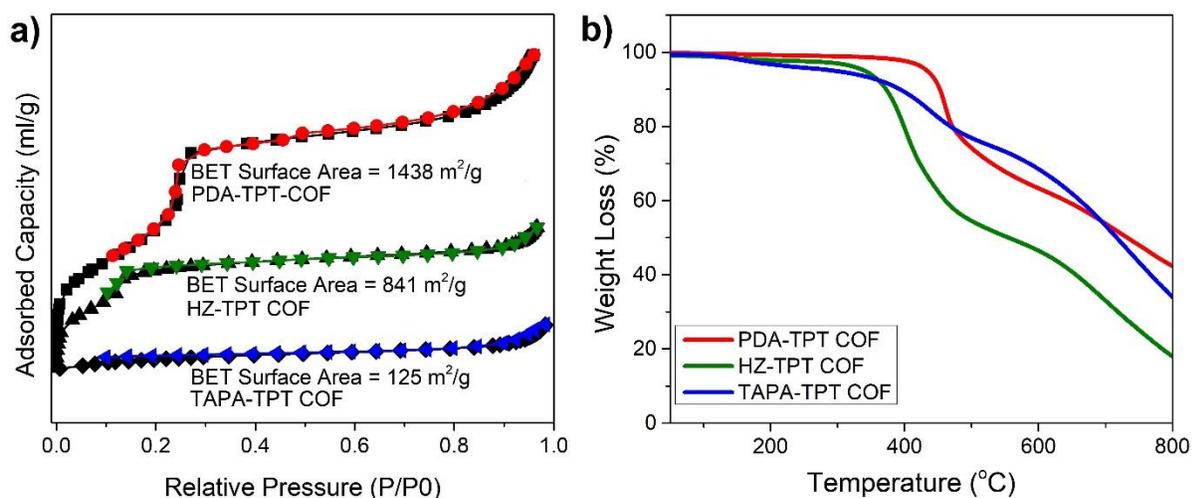


Fig. 2. N₂ adsorption-desorption isotherms of synthesized PDA-TPT COF (red curve), HZ-TPT COF (green curve), and TAPA-TPT COF (blue curve) (a) and TGA curve of PDA-TPT COF (red curve), HZ-TPT COF (green curve), and TAPA-TPT COF (blue curve) (b).

2.2.3. Electronic Microscope Analysis

TEM and SEM studies were carried out to analyze the crystalline structures, morphology, and size of three synthesized COFs (**Fig. 3**, and **Fig. S3**). The images of these COFs showed an aggregated-particles like

morphology, solid particles and cylindrical morphology for PDA-TPT, HZ-TPT and TAPA-TPT COFs, respectively (**Fig. 3a-c** and **Fig. S3a-f**). (Li, Chen et al. 2018, Dutta and Patra 2021, Khojastehnezhad, Rhili et al. 2023) However after magnification the images, only the PDA-TPT COF displayed the high crystalline structure with thin crystal lattice stacked on each other. The PXRD analysis supports these findings.

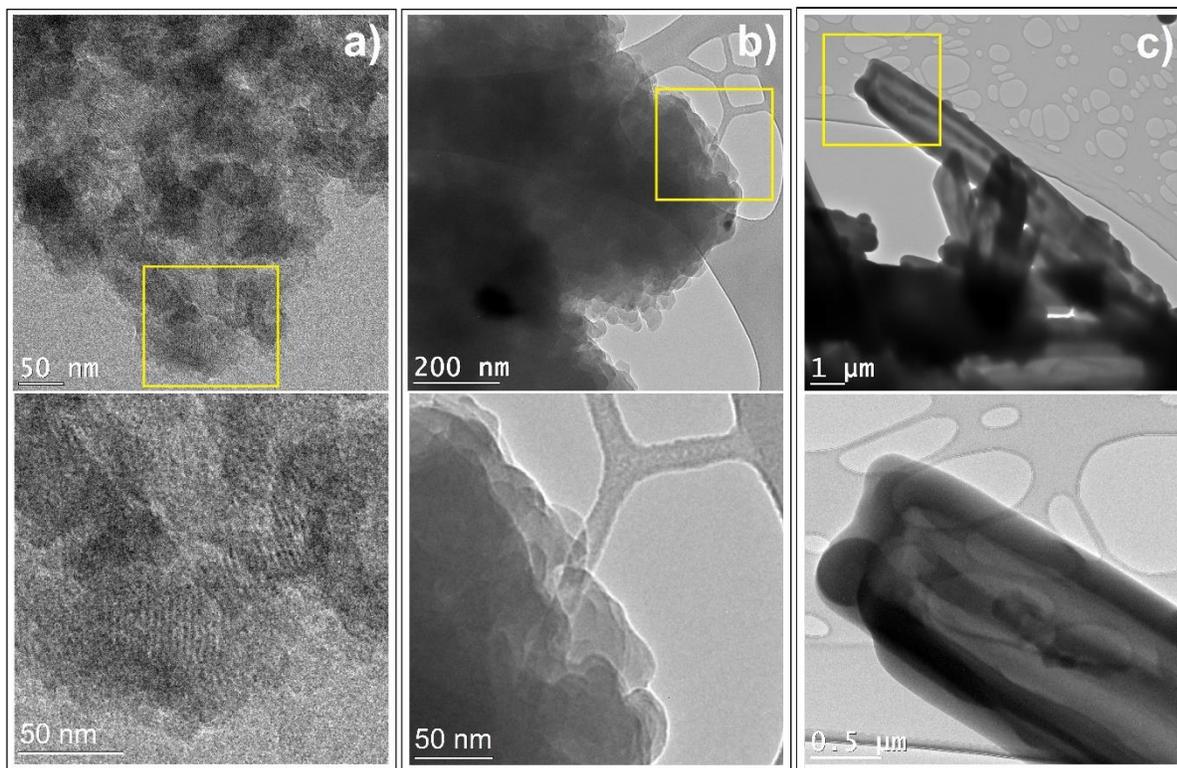


Fig. 3. TEM images of synthesized PDA-TPT COF (**a**), HZ-TPT COF (**b**) and TAPA-TPT COF (blue pattern) (**c**) with magnification of TEM photographs.

2.2.4. FT-IR and ^{13}C CP-MAS CNMR Analyses

^{13}C CP-MAS NMR and FT-IR analyses confirmed the successful creation of COFs (**Fig. 4**). The solid ^{13}C NMR spectra of TPT-PDA and TAPA-TPT COF showed 7 and TPT-HZ COF revealed 6 carbon peaks in aromatic area, respectively, approving convenient synthesis of these three COFs (**Fig. 4a**). (Li, Chen et al. 2018, Zhang, Zheng et al. 2019, Khojastehnezhad, Rhili et al. 2023) Also, as shown in **Fig. 4b** and FT-IR analysis, all three COF materials exhibited a new peak at around 1620 cm^{-1} which can be attributed to the imine functional groups formed in the COF structures. On the other hand, both adsorption peaks corresponding to NH_2 and $\text{C}=\text{O}$ functional groups in starting materials disappeared in the FT-IR spectra of COFs (**Fig. S4**). These

observations are other confirmations to the successful synthesis of these three COFs. (Zhang, Zheng et al. 2019)

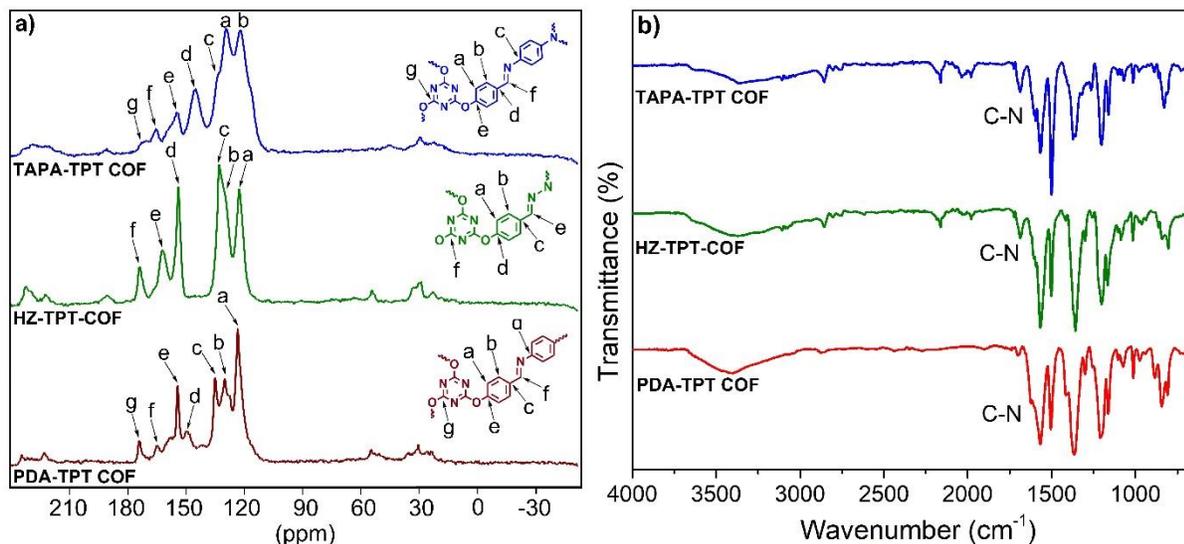


Fig. 4. ^{13}C CP/MAS NMR spectra of PDA-TPT COF (red spectrum), HZ-TPT COF (green spectrum), and TAPA-TPT COF (blue spectrum) (a) and FT-IR spectra of PDA-TPT COF (red spectrum), HZ-TPT COF (green spectrum), and TAPA-TPT COF (blue spectrum) (b).

2.3 Studies on Adsorption

2.3.1. Investigation of Optimized Conditions

The ability of these three COFs to capture RhB was measured and calculated by a UV-vis spectrophotometer at a wavelength $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ (Fig. 5). The effect of contact time on RhB adsorption was demonstrated using these three COFs (Fig. 6a). Interestingly, the RhB adsorption was fast at first, and it took only 10 minutes to reach the equilibrium for the PDA-TPT COF with high crystallinity and porosity. The adsorption of RhB did not increase after 10 minutes. In the initial stages, RhB was quickly taken up by the PDA-TPT COF surface, which had many available sites for adsorption. (Albadarin, Mo et al. 2014) The initial RhB adsorption and the equilibrium were different for the other COFs. The initial RhB adsorption was similar for the second COF (HZ-TPT COF), but the equilibrium was longer, and it was observed after 15 minutes. Surprisingly, the initial dye adsorption was slow for the third COF (TAPA-TPT COF) with lower crystallinity and porosity and the equilibrium was observed after 30 minutes. The results showed that the COF with higher crystalline structure and larger BET surface area has better influence on RhB

removal.(Zhang, Zheng et al. 2019) Hence, next experiments were performed with use of PDA-TPT COF. The dye elimination ability of the adsorbent depends largely on the pH, which shows the hydronium level in the solution and determines the charge on the adsorbent's surface. Therefore, finding the optimal pH is a crucial step in the optimization process. 0.1 mol/L hydrochloric acid solution and 0.1 mol/L sodium hydroxide solution are used to regulate the initial pollutant solutions with different pH values (2.0–14.0). **Fig. 6b** shows how the pH of the solution affects the elimination of RhB dye. As can be seen in this figure during pH change, the removal rate generally showed a gradual increase up to 7 and beyond. Due to the ease of working in neutral pHs from a practical point of view, pH 7 was considered as optimal pH. The adsorbent's surface is negatively charged, and the cationic dye (RhB) is positively charged, so they have a strong electrostatic attraction at pH 7. When the pH of the system goes down, the adsorbent's surface becomes less negative and more positive. This reduces the adsorption of the cationic dye because of electrostatic repulsion. This finding is consistent with previous studies.(Doğan, Alkan et al. 2004, Selvam, Preethi et al. 2008) The surface charge density of PDA-TPT COF was determined by the point of zero charge (PZC) to examine its interaction with RhB. The adsorbent's surface becomes positive when pH is lower than pH_{PZC} , which leads to electrostatic repulsion with the RhB cationic dye that is also positive. When pH is higher than pH_{PZC} , the reaction is easier because pH_{PZC} has more attraction to the dye with different charges. **Fig. 6c** shows that the pH_{PZC} of the adsorbent is 6.30, which is lower than the best pH. The electrostatic attraction between the adsorbent and RhB at this pH helps the adsorption of RhB.

To find the best dosage of the adsorbent, different tests were done with PDA-TPT COF from 1.0 to 60 mg/100 mL (**Fig. 6d**). The results showed that more RhB was adsorbed when more COF was used, since there were more sites for the RhB to attach to. Using only 10 mg/100 mL of PDA-TPT COF was enough to eliminate 99.9% of the RhB; increasing the dosage did not make any noticeable difference in the dye removal percentage. The adsorption of RhB by TPT-PDA COF was also tested at different dye levels (0.5-250 mg/L), while keeping the time, pH, and adsorbent amount constant at 10 minutes, 7.0, and 10 mg/100 mL, respectively. As the RhB level rose from 0.5 to 250 mg/L, the adsorption percentage of RhB dropped from 99.9% to 68.0% (**Fig. 6e**). The adsorption sites on the PDA-TPT COF surface became scarcer because of the increased RhB concentration, which led to lower adsorption.

To make adsorption more affordable for practical use, the adsorbent must be regenerated by removing the RhB that was adsorbed on PDA-TPT COF. The best desorption was achieved with ethanol. The adsorbent was reused four times and the adsorption rate only decreased by 5.1%, showing that the

material can be regenerated well (Fig. 6f). Therefore, PDA-TPT COF is an economical and effective adsorbent for cleaning wastewater from RhB.

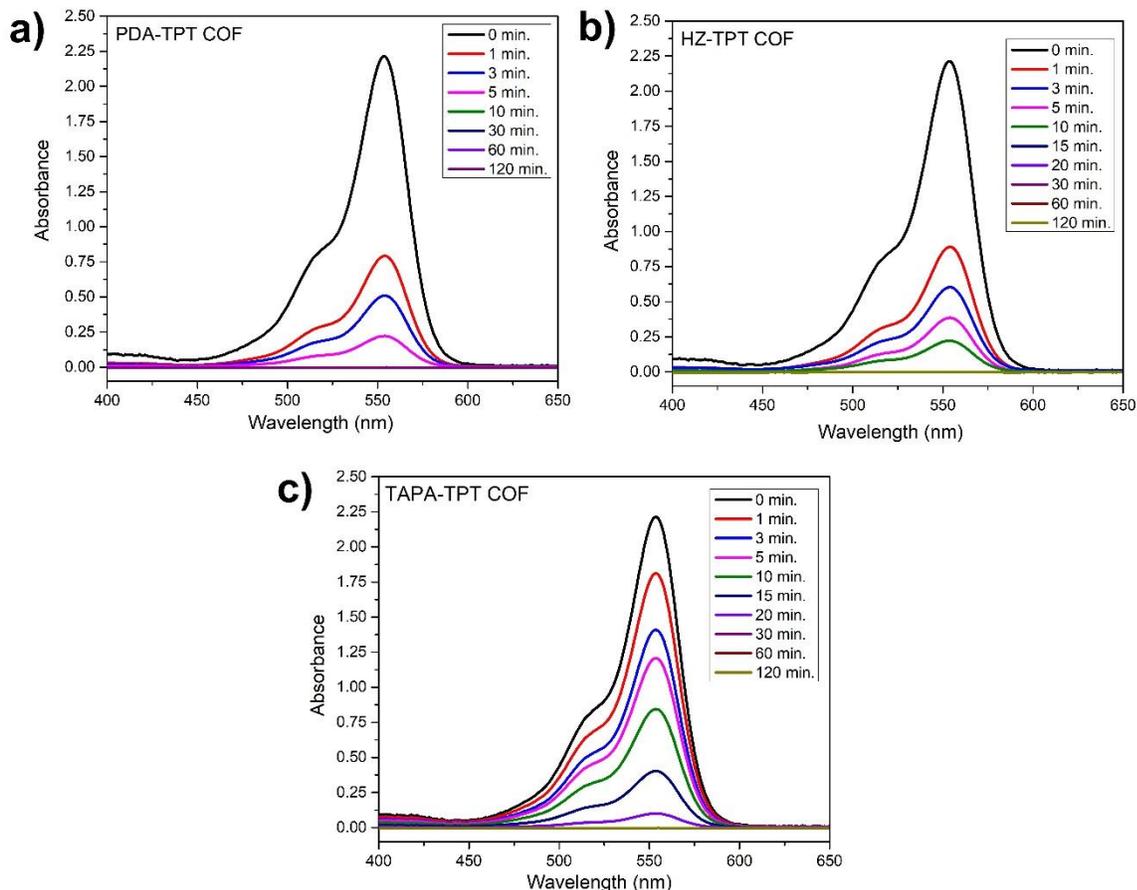
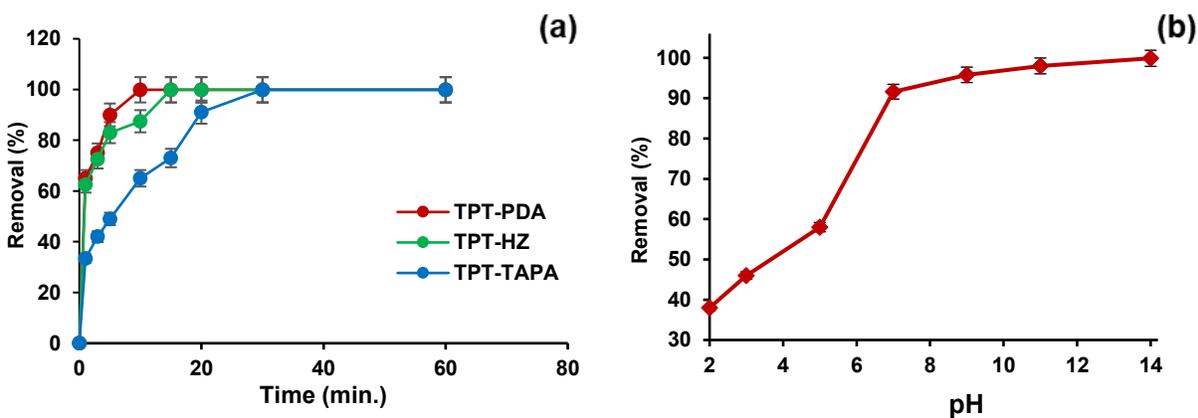


Fig. 5 UV-vis adsorption spectra of RhB after removal processing with use of PDA-TPT COF (a), HZ-TPT COF (b) and TAPA-TPT COF (c) in different times (0 to 120 minutes).



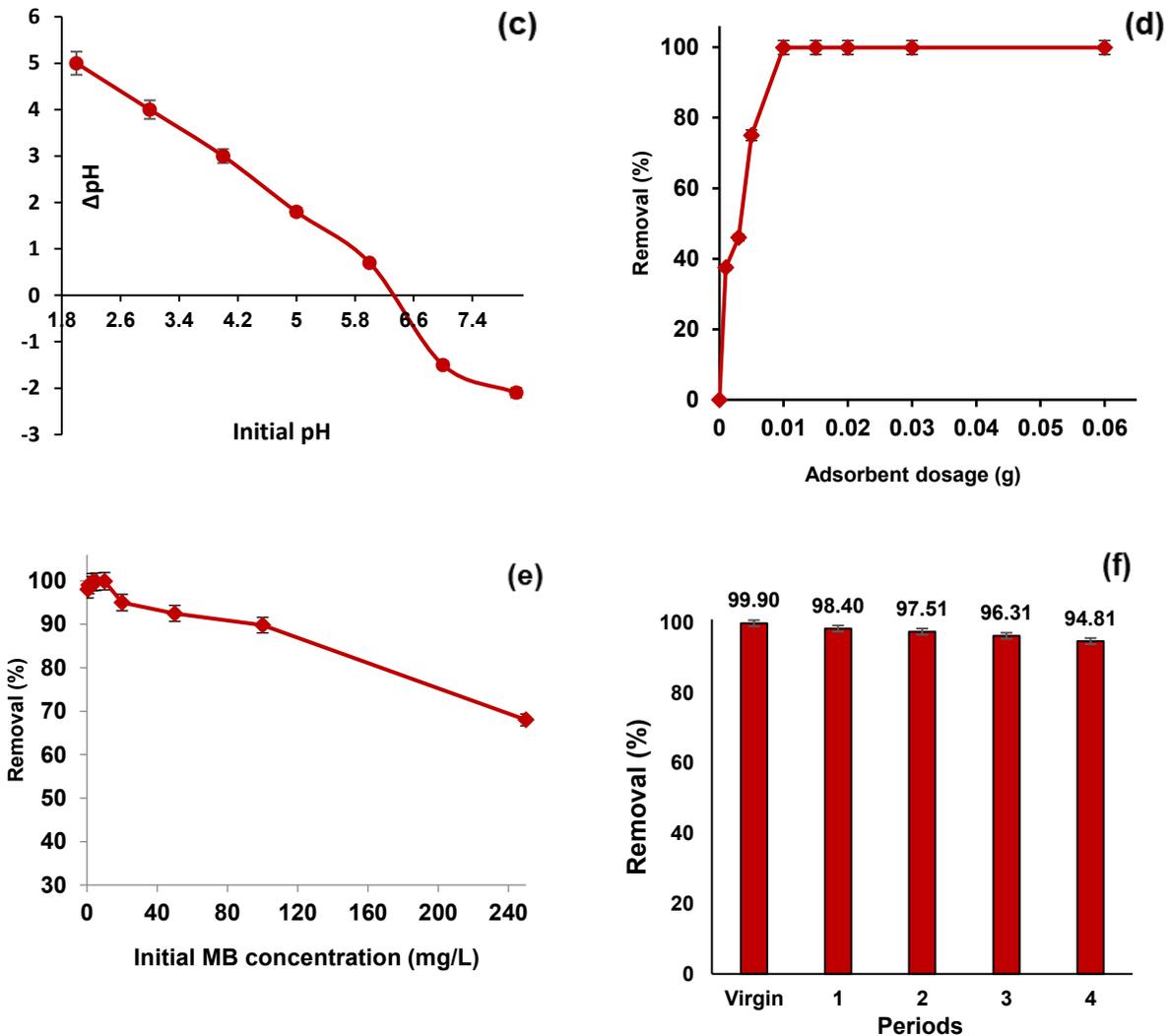


Fig. 6. TPT-PDA COF eliminates RhB at different times (0.01 g/100 mL adsorbent, pH = 7.0, RhB level = 10 mg/L and T = 298 K) (a), TPT-PDA COF removes RhB at different pHs (0.01 g/100 mL adsorbent, time = 10 min, RhB level = 10 mg/L and T = 298 K) (b), PDA-TPT COF's pH_{pZC} measurement (c), RhB elimination by different amounts of adsorbent (time = 10 min, pH = 7.0, RhB level = 10 mg/L and T = 298 K) (d), RhB elimination by PDA-TPT COF at different initial RhB levels (0.01 g/100 mL adsorbent, time = 10 min, pH = 7 and T = 298 K) (e), PDA-TPT COF's regeneration using ethanol solution (f).

2.3.2. Adsorption Kinetics

The adsorption mechanism, adsorbent surface properties, adsorption speed, and its maximum and minimum factors and capacity are revealed by adsorption kinetics, which studies how adsorption capacity changes with contact time. The adsorption process involves the following steps: the adsorbent materials

move from the bulk phase to the thin layer around the adsorbent surface (film diffusion), then the solutes enter the intricate network of cracks and pores within the adsorbent (inside particle diffusion), and finally, they attach to the active sites either physically or chemically. (Araucz, Aurich and Kołodyńska 2020) The rate-limiting step determines the classification of the kinetic models studied: Adsorption reaction models, where the adsorption at the active sites is the slowest step. Adsorption diffusion models, where the speed of the process depends on either or both film diffusion and intraparticle diffusion. and the kinetic model with mixed surface reaction control (MSRDC), where both intraparticle diffusion and solute-adsorbent surface reaction are the slowest steps. (Haerifar and Azizian 2013, Tan and Hameed 2017) The rate-determining conditions vary widely among these classes and they can reveal the most information about the absorption process. Adsorption reaction models consist of several familiar kinetic models, such as: pseudo-first order (PFO), pseudo-second order (PSO), and Elovich (**Table S1**). The adsorbent's adsorption kinetics were evaluated using a RhB solution with a concentration of 10 mg/L. Initially, 10 mg of COF adsorbent were added to 100 mL of a dye solution with a pH of 7.0 and a concentration of 10 mg L⁻¹. Then, the UV-vis spectrophotometer was used to measure and calculate the TPT-PDA COF's capacity to remove RhB at a wavelength of $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$ (**Fig. 5a**). The adsorption reached a balanced state very quickly, indicating that TPT-PDA COF had a high adsorption rate and could eliminate over 99.9% of RhB in only 10 minutes (**Fig. 6a**).

The slope-intercept form (**Fig. S5**) was used to determine the kinetic parameters for the adsorption of RhB by TPT-PDA COF, and they are shown in **Table S2**. The correlation index (R^2) and the calculated uptake capacity ($q_{e,cal}$) can help select the most suitable kinetic model for the experimental data. The pseudo-second-order kinetic model had a higher R^2 value (0.999) than the pseudo-first-order (0.781) and Elovich (0.815) models, according to **Table S2**. The $q_{e,cal}$ value of the pseudo-second-order model was consistent with the $q_{e,exp}$ value in **Table S1**. The results indicate that the pseudo-second-order model is the most suitable for explaining the adsorption process. This implies that chemisorption, which involves ion exchange and coordination of RhB and sorbent, could be the slowest step in the adsorption of metal ions by TPT-PDA COF. The findings are in agreement with previous studies. (Hou, Zhang et al. 2017, Li, Huo et al. 2023, Aldaghri, Ibnaouf et al. 2024).

2.3.3. Adsorption Isotherms

The adsorption isotherm studies can measure how adsorbate molecules are distributed between the solid and liquid phases at equilibrium. The isotherm results (**Fig. 7**) were analyzed using the Langmuir and

Freundlich isotherm models in this study. The Langmuir model assumes that adsorbate molecules are adsorbed onto a uniform surface with a limited number of adsorption sites, forming a monolayer with no interactions between the adsorbed molecules. The linear form of the Langmuir isotherm model is:(Langmuir 1918)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1)$$

The Langmuir constants q_m and K_L represent the maximum adsorption capacity and energy of the monolayer, respectively. The values of q_m and K_L were obtained from the intercept and slope of the linear plots of C_e/q_e against C_e , based on **Table S3**. The R_L , which is a variable without units that indicates the equilibrium state, is defined as:(Zandi-Mehri, Taghavi et al. 2022)

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

The Langmuir isotherm's essential property is expressed by this, where C_0 (mg L^{-1}) is the initial RhB concentration and K_L is the Langmuir constant (L/mg). The adsorption process is favorable if $0 < R_L < 1$. The R_L values in this study ranged from 0.889 to 0.016, showing the effective removal of RhB by the TPT-PDA COF. The Freundlich isotherm can help understand the adsorption process in adsorbent media that are not uniform. The heat of sorption model assumes that the adsorption sites are exponentially distributed to obtain this Freundlich isotherm. The linear form of the Freundlich isotherm(Freundlich 1906), which describes the equation, is:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

The Freundlich adsorption constants K_F and n are obtained from the intercept and slope of the linear plots of $\log q_e$ against $\log C_e$, respectively. The linear form of the Temkin adsorption isotherm, which considers the influence of some indirect interactions between adsorbate and adsorbent on the adsorption process and also assumes that the adsorption heat of all molecules would reduce linearly with the increase of the adsorbed molecule layer, is expressed as Equation (5):(Zghal, Jedidi et al. 2023)

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (5)$$

The Temkin isotherm constants A_T and b_T , which are measured in L/g, correspond to the equilibrium binding constant and adsorption heat, respectively. R is the gas constant for all gases, which is 8.314 J/mol·K, and T is the temperature in Kelvin.

The Langmuir, Freundlich and Temkin parameters are shown in Table S3. The correlation coefficient value ($R^2 = 0.999$) of the Langmuir model was higher than the Freundlich ($R^2 = 0.675$) and Temkin ($R^2 = 0.899$) models, indicating that the PDA-TPT COF adsorbed a monolayer rather than a multilayer. The theoretical maximal adsorption capacity for RhB dye is calculated to be 1666.67, 909.09 and 526.32 mg/g for the PDA-TPT COF, HZ-TPT COF and TAPA-TPT COF, respectively, using the Langmuir model.

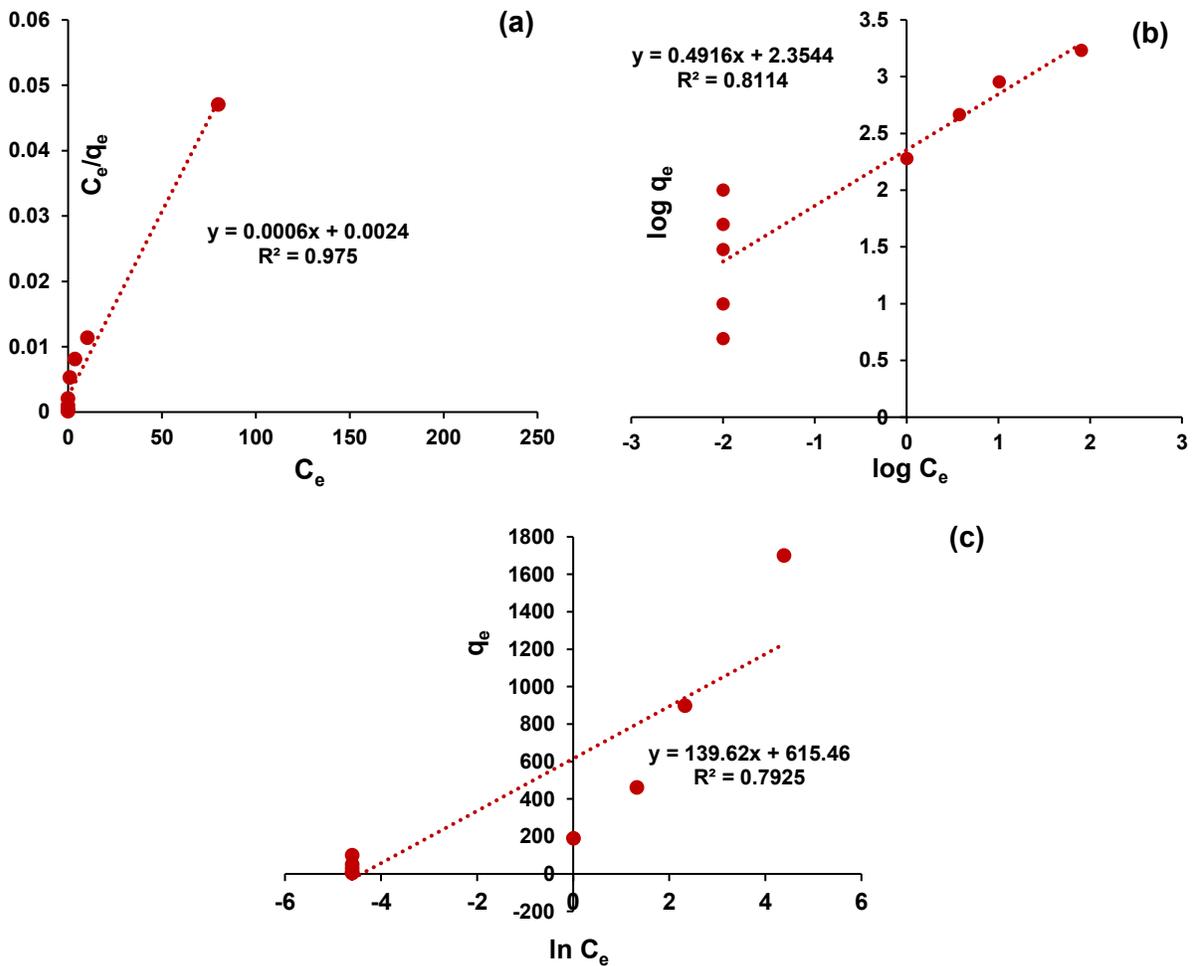


Fig. 7. (a) Langmuir isotherm, (b) Freundlich isotherm and (c) Temkin isotherm graphs for the removal of RhB by PDA-TPT COF.

2.3.4. Thermodynamic Investigations

Temperature affects the adsorbent's ability to adsorb. The removal of RhB by PDA-TPT COF was tested at different temperatures (25-60 °C). It was seen that adsorption reduced as temperature increased, showing that the adsorption process releases heat (consistent with earlier findings(Doğan, Alkan et al. 2004, Varghese, KR and Pinheiro 2023, You, Wang et al. 2023)) (**Fig. S6**). In order to evaluate the feasibility and understand the absorption process, the thermodynamic parameters such as ΔG° (change in standard-free energy), ΔH° (change in standard enthalpy), and ΔS° (change in standard entropy) were examined. The calculations for ΔH° and ΔS° were performed using the slopes and y-intercepts from the graphs of $\ln K_c$ against $1/T$ (refer to **Fig. S7**). Subsequently, these values were determined using specific equations (6-8).

$$\ln(K_c) = \ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{-\Delta G}{RT} \quad (6)$$

$$\ln(K_c) = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

The ratio of q_e/C_e determines the constant of standard thermodynamic equilibration, K_c (L mg^{-1}), while R (8.314 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) and T (K) represent the gas constant and absolute temperature, respectively. **Table S4** shows the values of ΔG° , ΔH° , and ΔS° for the adsorption of RhB onto the adsorbent. The value of ΔS° , which is -193.20 J/molK , indicates a decrease in the disorder of dye molecules on the TPT-PDA COF surface. This provides evidence for the stability of RhB molecules on the surface of PDA-TPT COF.(Kumar, Krithiga et al. 2021) The transition of ΔG° values from a larger negative to a smaller negative as the temperature increases implies that the reaction becomes less likely to occur at elevated temperatures.(Sharma, Sharma et al. 2022) During the adsorption process, the change in entropy is negative. Here, the negative ΔH° and ΔS° values result in a more positive $-T\Delta S^\circ$ value, which decreases the spontaneity and consequently increases the ΔG° value at elevated temperatures. The fact that ΔS° is more negative than ΔH° allows the process to be spontaneous only at lower temperatures. This explains why the adsorption process is less spontaneous at higher temperatures.(Ge, Wang et al. 2016, Tahir, Bhatti and Iqbal 2016)

A number of studies have demonstrated that the triazine group and the imine bond can produce many nitrogen sites that can interact electrostatically with the pore wall and the RhB molecules.(Wang, Kailasam et al. 2014, Xu, An et al. 2020)

2.3.5. ¹³C CP-MAS NMR and XPS Analyses Before and After Adsorption Process

To evaluate the RhB capture onto the PDA-TPT COF, ¹³C CP-MAS CNMR and XPS studies were provided. Thus, after adoption process, the PDA-TPT COF was filtered and dried in a vacuum oven for 6 h at 50 °C. Interestingly, the color of the PDA-TPT COF changed from yellow to pink due to the adsorption of pink RhB onto the PDA-TPT COF (**Fig. S8**). According to the solid ¹³C CP-MAS NMR analysis and after comparison of two ¹³C NMR spectra of PDA-TPT COF before and after RhB adsorption, the spectrum of PDA-TPT COF with RhB exhibited some new adsorption peaks in aliphatic area (between 10-60 ppm) that can be attributed to the ethyl group of RhB and confirm the successful adsorption of RhB onto the PDA-TPT COF (**Fig. 8a**). On the other hand, the XPS survey of PDA-TPT COF before and after RhB adsorption are approximately similar (**Fig. 8b**), but high-resolution XPS spectra of C1s and O1s showed some changes (**Fig. 8c-f**). As displayed in these figures, for example the binding energies of C1s and O1s related to C=O before RhB adsorption were 287.9 and 532 eV, that they were shifted to 288.1 and 532.2 eV respectively after RhB adsorption. This analysis, in agreement with previous one approve the successful adsorption of RhB on COF.

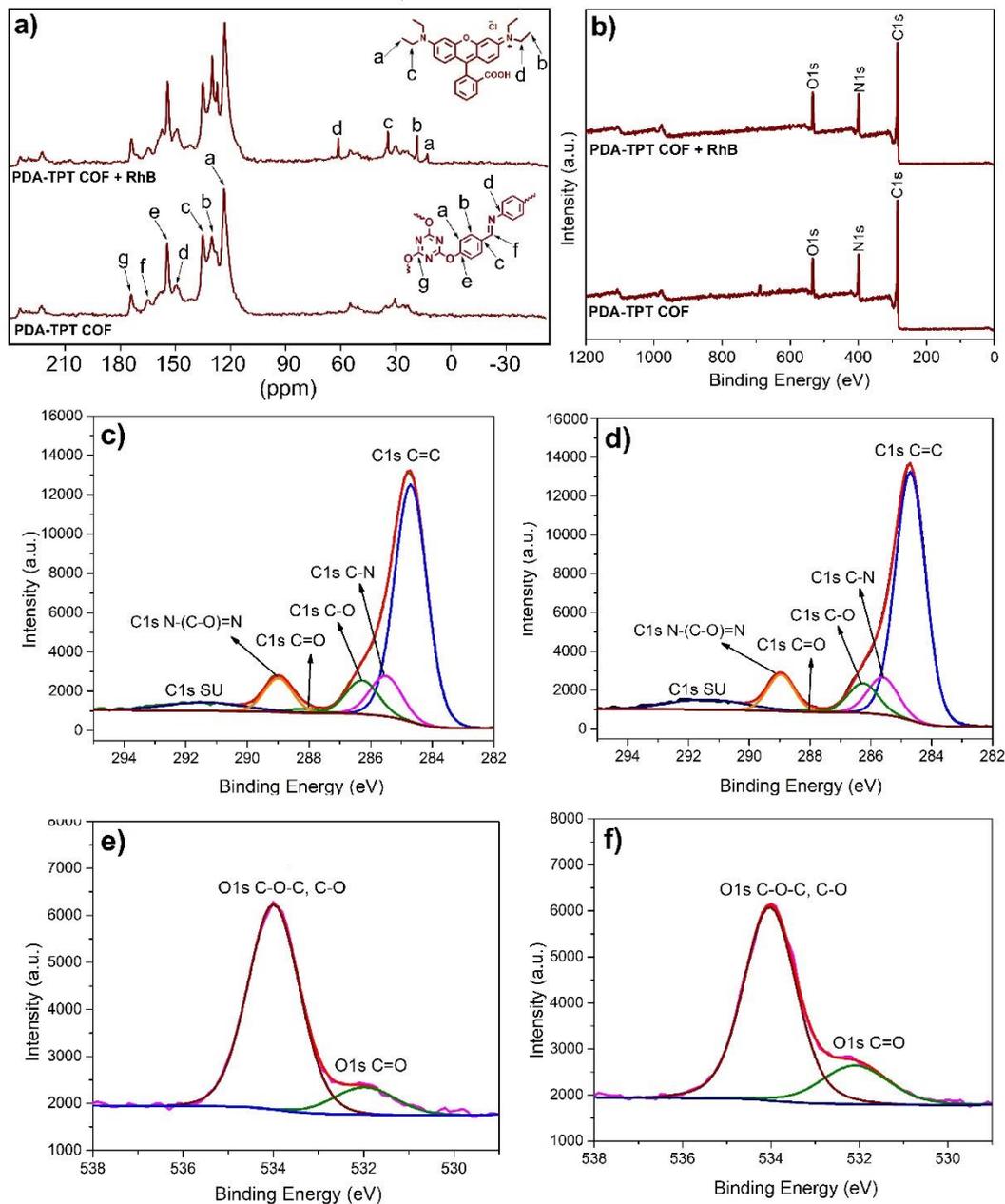


Fig. 8. TPT-PDA COF with and without RhB: ^{13}C CP/MAS NMR spectra (a), XPS overview (b), high-resolution C1s XPS spectra (c and d), high-resolution O1s XPS spectra (e and f).

2.3.6. Evaluations of Performance

The ability of the COF nanocomposite to adsorb RhB at the highest level was compared with other porous materials that have metal organic frameworks (MOFs), mesoporous $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

microspheres, porous organic copolymer, boron organic polymer, covalent triazine framework (CTF), and other COFs mentioned in literature (**Table 1**). Surprisingly compared to other reported COFs, to have adsorption capacity between (400 to 1250 mg/g), our PDA-TPT COF showed a much higher adsorption capacity (**Table 1**, Entries 4-8). The COF that was prepared has a high level of porosity and crystallinity, which gives it a large surface area to capture the RhB. This makes it superior to other materials. It can adsorb a lot of RhB (1666.67 mg g⁻¹) and remove it quickly (within 10 min). Thus, PDA-TPT COF is a potential solution for getting rid of RhB effectively.

Table 1. How much RhB different adsorbents can adsorb at the highest level.

Entry	Adsorbent	Langmuir adsorption capacity q_m (mg/g)	Equilibrium time (min.)	Ref.
1	MOF-5@GO	151	15)Kumar and Masram 2021(
2	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	300	300)Sun, Xu et al. 2018(
3	POP-TCE-15 ^a	421	100)Xu, He et al. 2018(
4	CTF ^b	483	55)Wang, Kailasam et al. 2014(
5	CuP-DMNDA-COF/Fe	424	30)Hou, Zhang et al. 2017(

6	TFP-PPDA COFs	705	20)Liang, Ni et al. 2021(
7	Ttba-TPDA-COF	833	10)Xu, An et al. 2020(
8	Pyridine-COF	1254	16)Chang, Huang et al. 2023(
9	BOP ^c	1388	20)Zhao, Wang et al. 2018(
10	PDA-TPT COF	1666	10	This study

^a porous organic copolymer, ^b covalent triazine framework, ^c boron organic polymers.

3. Conclusion

In summary, the study underscores the significance of addressing organic dye pollution, a pressing environmental concern, through innovative methods. The investigation focused on the application of three distinct imine-linked COFs with varying crystallinity and porosity for the removal of the RhB, from water using an adsorption approach. The findings revealed that the COF with superior surface area and crystalline structure, namely PDA-TPT COF, exhibited the highest uptake capacity for dye removal. This underscores the pivotal role of structural attributes in the adsorption process. The observed diversity in COF materials and their effectiveness in encapsulating organic dyes offer a promising avenue for the development of advanced COF adsorbents, presenting a potential solution for the efficient removal of organic pollutants from wastewater.

Author information

Corresponding Author

Mohamed Sijaj – Department of Chemistry, Université du Québec à Montréal, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada.

Orcid.org/0000-0003-0499-4260; Email: sijaj.mohamed@ugam.ca

Ghizelane Lebar – Department of Chemistry, Université du Québec à Montréal, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada.

Amir Khojastehnezhad – Department of Chemistry, Université du Québec à Montréal, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada.

Farid Moeinpour – Department of Chemistry, Bandar Abbas Branch, Islamic Azad University, Bandar Abbas, 7915893144, Iran.

Author Contributions

Conceptualization, A.K., and M.S.; methodology, G.L., and A.K.; validation, A.K., F.M., and M.S.; formal analysis, G.L., and A.K., resources, M.S.; data curation, A.K., F.M., and M.S.; writing the original draft, A.K., writing and editing, F.M., and M.S.; supervision and funding acquisition M.S.

Declaration of Competing Interest

There are no conflicts to declare.

Supporting Information

Experimental Section

Materials

General solvents and materials like acetic acid, organic dyes, hydrochloric acid, sodium hydroxide, ethanol, methanol, acetone, 1,2-butanol, mesitylene, dioxane, tetrahydrofuran, *o*-dichlorobenzene were purchased from local chemical stores. Other necessary materials were listed as following: tris(4-aminophenyl)amine (C₁₈H₁₈N₄, 98%, TCI America), hydrazine monohydrate (N₂H₆O, 98% purity, Sigma-Aldrich), *p*-phenylenediamine (C₆N₂H₈, 98% purity, Sigma-Aldrich), cyanuric chloride (C₃Cl₃N₃, 99% purity, Sigma-Aldrich), and *p*-hydroxy benzaldehyde (C₇O₂H₆, 98% purity, Sigma-Aldrich). All materials have been utilized without any further purifications. 2,4,6-tris-(4-

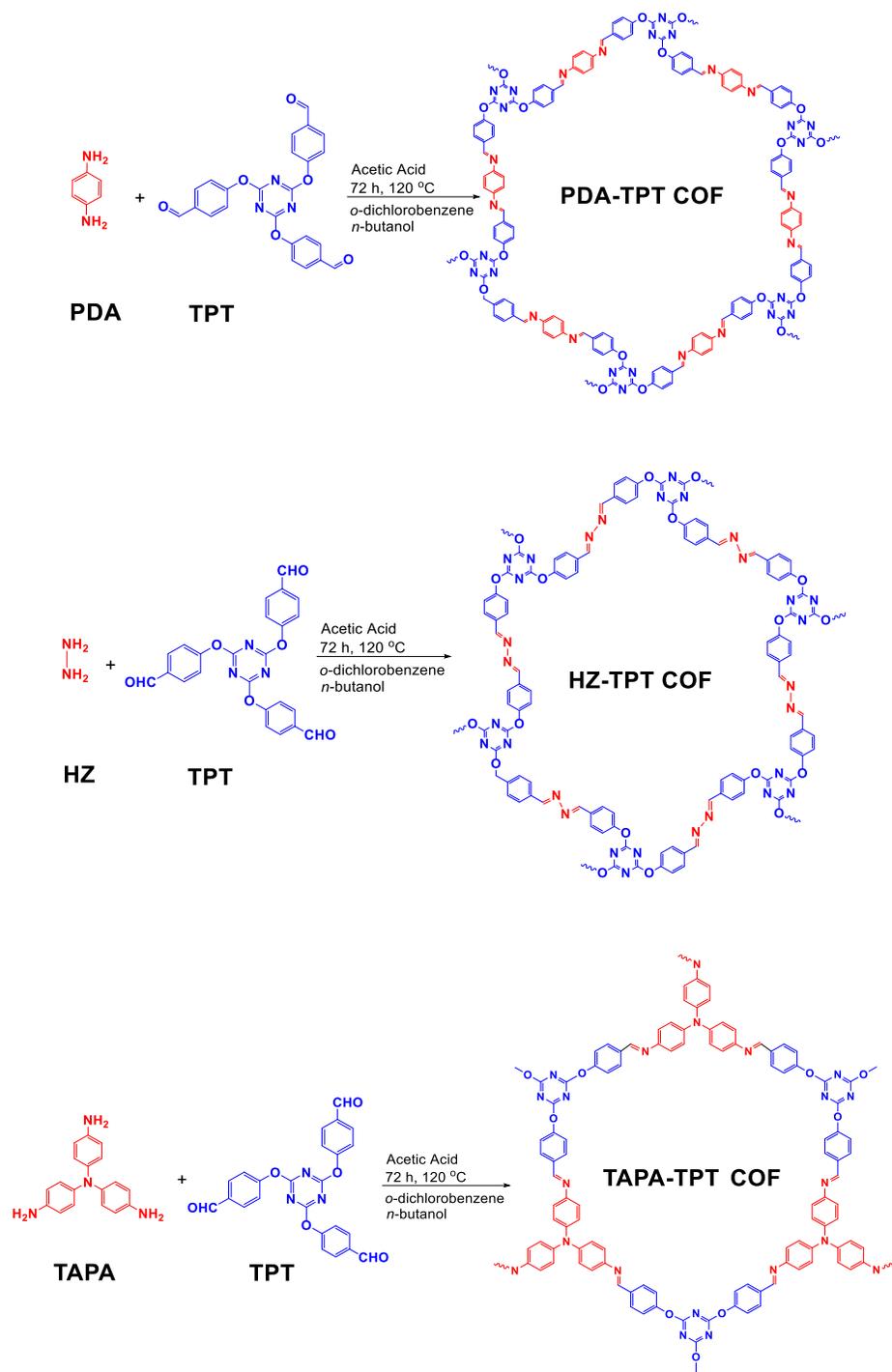
formylphenoxy)-1,3,5-triazine (TPT) and three imine-linked COFs including PDA-TPT COF, HZ-TPT COF and TAPA-TPT COF were prepared according to the literature (**Scheme S1**). (Li, Chen et al. 2018, Zhang, Zheng et al. 2019, Dutta and Patra 2021, Khojastehnezhad, Rhili et al. 2023)

Material Characterization

The morphologies and sizes of the prepared samples were characterized using transmission electron microscopy (TEM) and high-resolution TEM (HR-TEM) (Oxford Instruments, Abingdon, Oxfordshire, UK). Crystalline structures of the samples were analyzed through X-ray diffraction (XRD) with Cu K α radiation (Bruker D8 advance, Billerica, MA, USA). FT-IR analyses were conducted using a Nicolet 6700 spectrometer with a smart iTR module from Thermo Scientific. Thermogravimetric analysis (TGA Q500 from TA Instruments) was performed over a temperature range of room temperature to 800 °C at a heating rate of 10 °C min⁻¹ and a N₂ flow rate of 20 mL min⁻¹. Additionally, BET measurements were employed to determine the surface area of the samples, with nitrogen adsorption-desorption analyses conducted at 76.5 K using a TMAX-BSD-PM2 from TMAXCN company (China).

RhB Adsorption Method

A UV-vis spectrophotometer was used to measure and calculate the capacity of these three COFs to capture RhB at a wavelength of $\lambda_{\text{max}} = 550$ nm. The initial pollutant solutions with varying pH values (2.0–14.0) are adjusted using 0.1 mol/L HCl solution and 0.1 mol/L NaOH solution. To find the ideal adsorbent dosage, a series of experiments were carried out using PDA-TPT COF at concentrations ranging from 1.0 to 60 mg/100 mL. Additionally, different dye concentrations (0.5–250 mg/L) were tested for RhB uptake by COFs. Moreover, the pH range from 2 to 14, under both acidic and basic conditions, was evaluated using 10 mg of adsorbent per 100 mL solution over a 10-minute period to determine the optimal conditions.



Scheme S1. Synthesis of three COFs including PDA-TPT COF, HZ-TPT COF and TAPA-TPT COF.

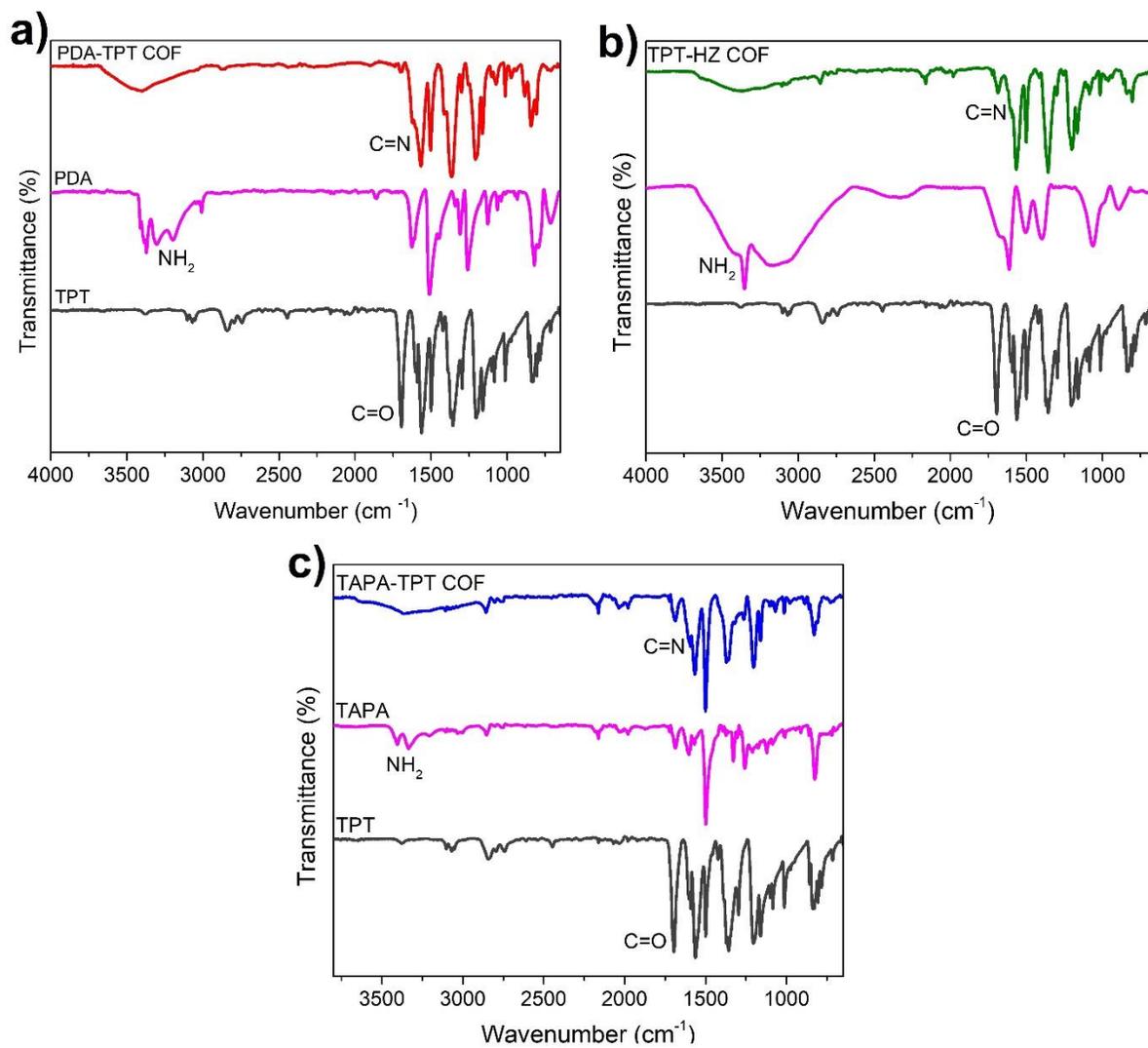


Figure S1. FT-IR spectra of TPT, PDA and PDA-TPT COF (a), TPT, HZ and HZ-TPT COF (b), and TAPA, TPT and TAPA-TPT COF (c).

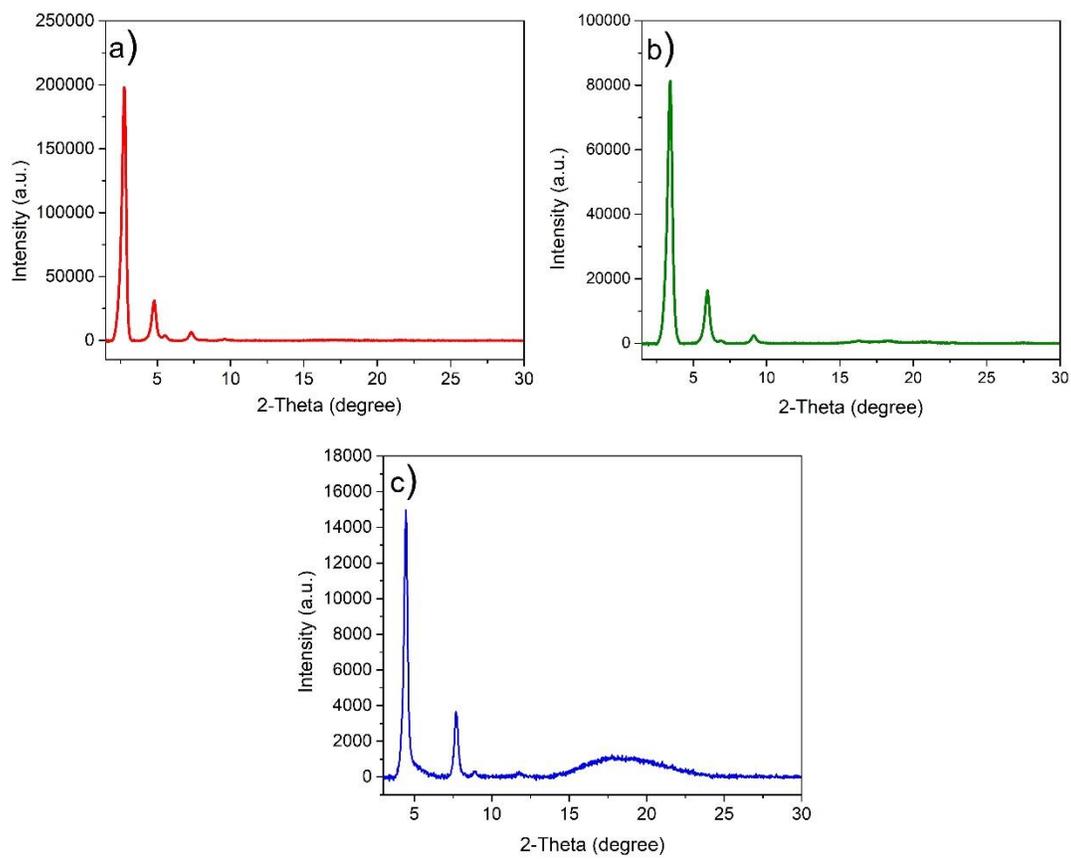


Figure S2. Experimental PXRD patterns of prepared PDA-TPT COF (a), HZ-TPT COF (b) and TAPA-TPT COF (c).

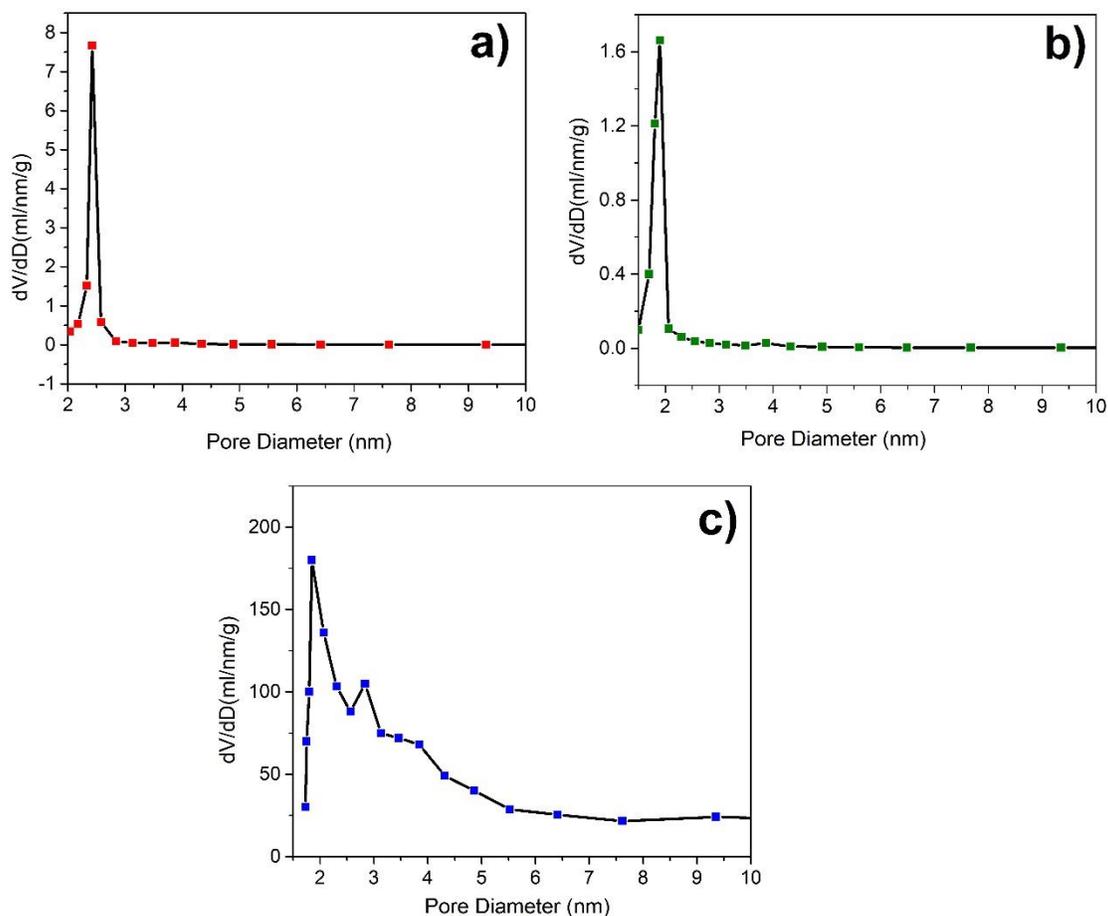


Figure S3. Pore size distribution plots of prepared PDA-TPT COF (a), HZ-TPT COF (b) and TAPA-TPT COF (c).

Table S1- Linear equations of kinetic models

Kinetic model	Linear form	Plot	Ref
Pseudo first order	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\ln(q_e - q_t)$ vs t	(Mostafa, Chen et al. 2011)
Pseudo second order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$\frac{t}{q_t}$ vs t	(Khorzughy, Eslamkish et al.)

Elovich

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \left(\frac{1}{\beta}\right) \ln t$$

 q_t vs $\ln t$ (Rahman and
Nasir 2018)

q_e and q_t (mg/g) are the adsorption capacities at the equilibrium and at the time t in minute respectively. k_1 (min^{-1}) is the rate constant of the pseudo-first order kinetic model. k_2 (g/mg.min) is a rate constant of the pseudo-second order kinetic model. α and β represent the initial adsorption rate (mg/g.min) and a constant (g/mg), which provides information on the level of surface coverage.

Table S2. Kinetic models variables for RhB adsorption on COF

Kinetic model	Parameters		
Pseudo-first order	$q_{e,\text{cal}}^a$ (mg/g)	k_1	R^2
	1.762	0.043	0.781
Pseudo-second order	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	k_2	R^2
	101.010	0.021	0.999
Elovich	α	B	R^2
	1.594×10^4	0.107	0.815

^a The experimental adsorption capacity at equilibrium (q_e) is equal to 99.90 mg/g.

Table S3. Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms factors for adsorption of RhB on PDA-TPT COF

Langmuir	Freundlich	Temkin

q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L^a range	R^2	K_F [(mg/g)(L/mg) ^{1/n}]	$1/n$	R^2	A_T (L/g)	B (J/mol)	R^2
1666.67	0.249	0.889-0.016	0.975	226.15	0.492	0.811	82.114	17.745	0.793

^a The range of initial concentrations of RhB was 0.5-250 mg/L.

Table S4. Thermodynamic variables for the adsorption of RhB on PDA-TPT COF

T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol K)
298	-22.817	-79.860	-0.193
303	-20.037		
313	-19.767		
323	-18.809		
333	-14.527		

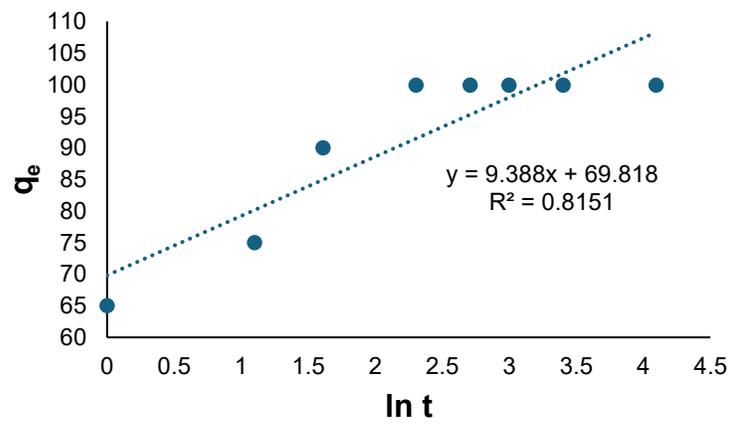
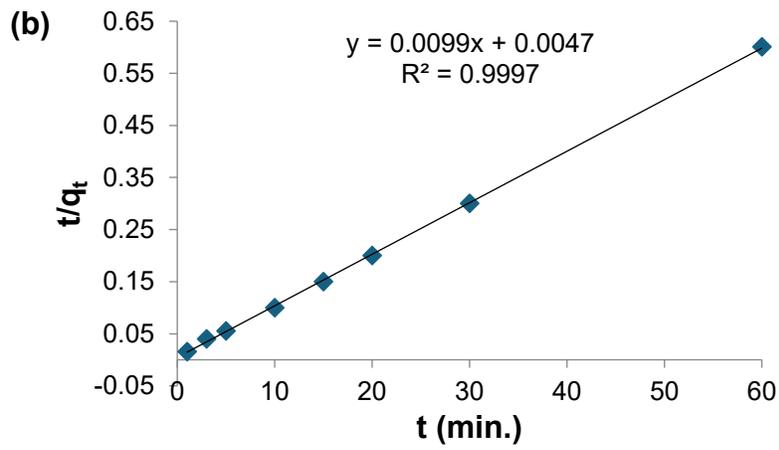
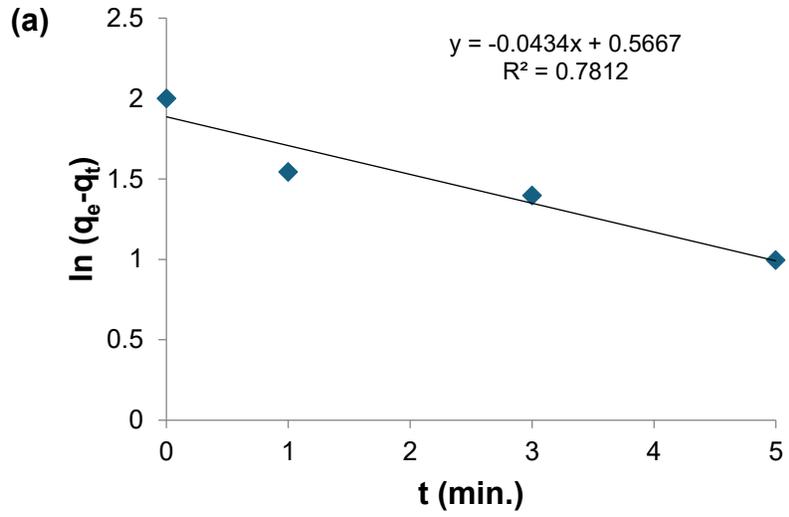


Figure S4. Linearized plots of Pseudo first order (a), Pseudo second order (b) and Elovich (c) models for RhB adsorption on PDA-TPT COF.

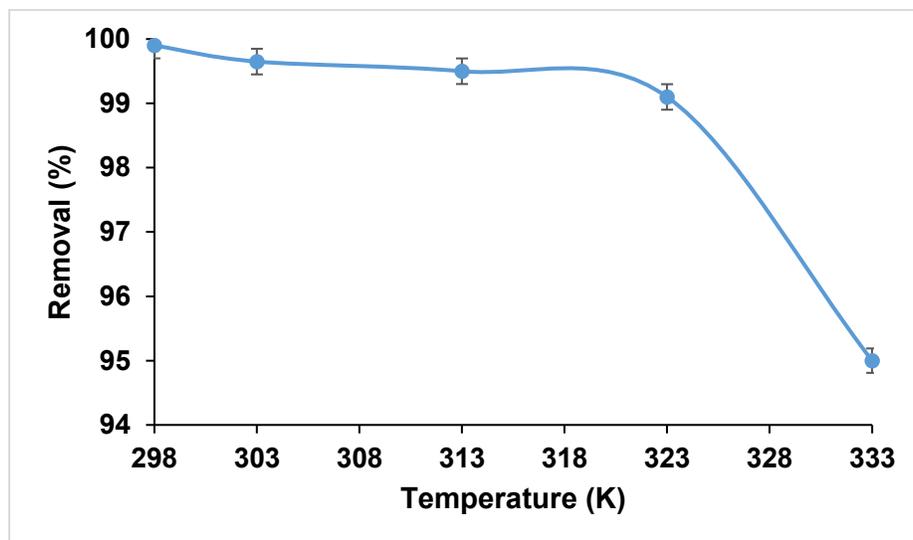


Figure S5. Uptake of the RhB onto the PDA-TPT COF at various temperatures.

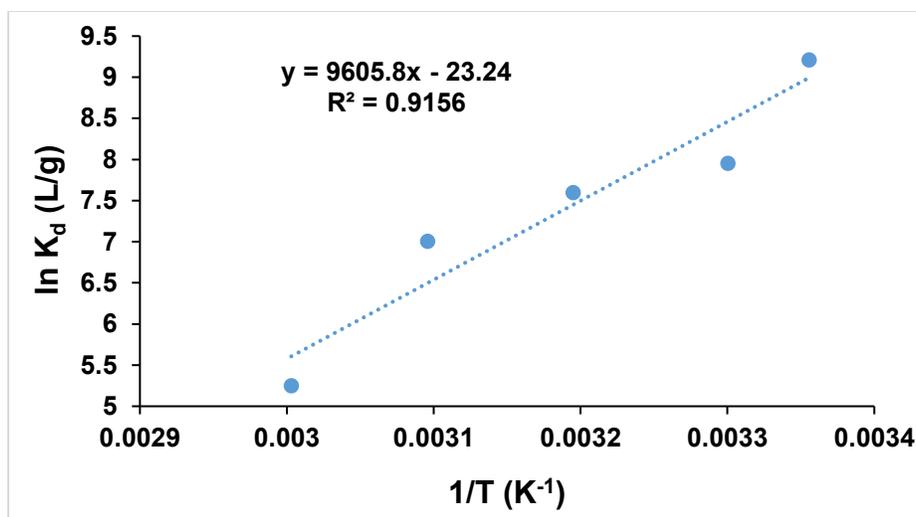


Figure S6. Plot of $\ln K_c$ vs. $1/T$ for the RhB adsorption on PDA-TPT COF.

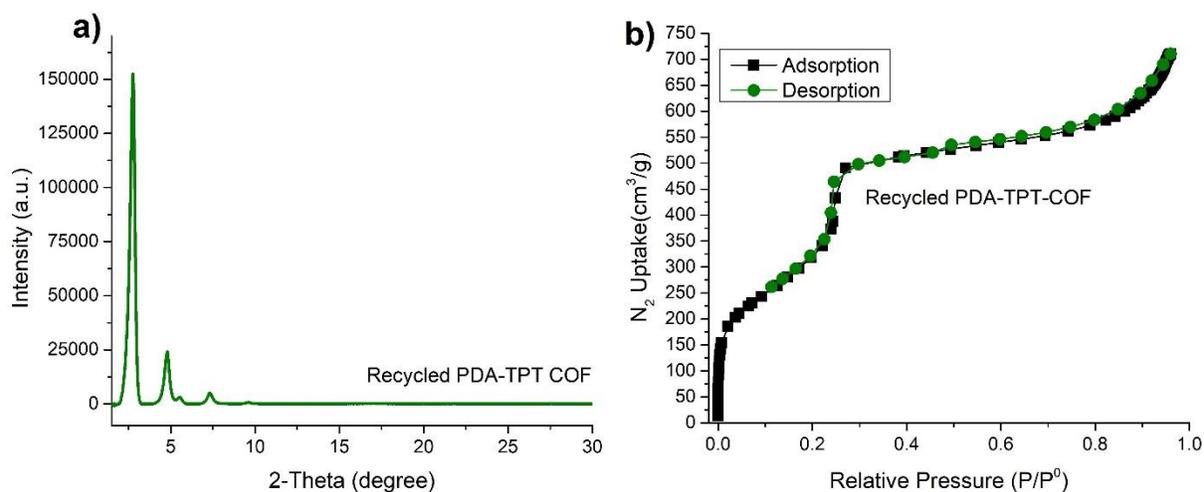


Figure S7. PXRD and BET analysis of PDA-TPT COF after adsorption process.

Acknowledgments

This work was supported by Natural Science and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the Canada Research Chairs program (CRC) and Canada Foundation for Innovation. We acknowledge all the characterization centers including NanoQAM, QCAM and LCM.

Funding Sources

This research was funded by NSERC, CRC and CFI Canada.

References

- Abuzeid, H. R., A. F. EL-Mahdy and S.-W. Kuo (2021). "Covalent organic frameworks: Design principles, synthetic strategies, and diverse applications." *Giant* **6**: 100054.
- Adeyemo, A. A., I. O. Adeoye and O. S. Bello (2017). "Adsorption of dyes using different types of clay: a review." *Applied Water Science* **7**: 543-568.
- Ahmadijokani, F., et al. (2023). "COF and MOF Hybrids: Advanced Materials for Wastewater Treatment." *Adv. Funct. Mater.*: 2305527.

- Aksu, Z. (2005). "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review." Process biochemistry **40**(3-4): 997-1026.
- Al-Buriahi, A. K., et al. (2022). "Elimination of rhodamine B from textile wastewater using nanoparticle photocatalysts: A review for sustainable approaches." Chemosphere **287**: 132162.
- Alahakoon, S. B., et al. (2020). "Supramolecular design in 2D covalent organic frameworks." Chemical Society Reviews **49**(5): 1344-1356.
- Albadarin, A. B., et al. (2014). "Preliminary investigation of mixed adsorbents for the removal of copper and methylene blue from aqueous solutions." Chemical Engineering Journal **255**: 525-534.
- Aldaghri, O., et al. (2024). "Removal of rhodamine blue dye from wastewaters by using perovskite@ 2D-layered nanostructured LaCoO₃@ g-C₃N₄ as super-nanosorbent material." Science of the total environment **906**: 167685.
- Alharbi, O. M., R. A. Khattab and I. J. J. o. M. L. Ali (2018). "Health and environmental effects of persistent organic pollutants." J. Mol. Liq. **263**: 442-453.
- Anastopoulos, I., et al. (2018). "Use of nanoparticles for dye adsorption." Journal of Dispersion Science and Technology **39**(6): 836-847.
- Antonopoulou, M. and I. Konstantinou (2019). "AOPs methods for the removal of taste and odor compounds." Applications of advanced oxidation processes (AOPs) in drinking water treatment: 179-210.
- Araucz, K., A. Aurich and D. Kołodzyńska (2020). "Novel multifunctional ion exchangers for metal ions removal in the presence of citric acid." Chemosphere **251**: 126331.
- Beaudoin, D., T. Maris and J. D. Wuest (2013). "Constructing monocrystalline covalent organic networks by polymerization." Nature chemistry **5**(10): 830-834.
- Beltrán, F. J., J. Encinar and J. F. González (1997). "Industrial wastewater advanced oxidation. Part 2. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation." Water research **31**(10): 2415-2428.
- Benkedidah, H., A. Kaibache and H. E. Boucheloukh (2022). Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène et du rouge de méthyle en solution aqueuse en utilisant des oxydes mixtes, Université de jijel.
- Berrios, M., M. A. Martin and A. Martin (2012). "Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **18**(2): 780-784.
- BOEGLIN, J.-C. (1999). "Pollution industrielle de l'eau: Caractérisation, classification, mesure." Techniques de l'ingénieur. Technologies de l'eau **2**(G1210).

CAPoN, M., V. CoURILLEU and C. VALTTE (1999). "Chimie des couleurs et des odeurs, culture et technique." Nantes ISBN: 2-9502444.

Carey, J. (1992). "An introduction to advanced oxidation processes (AOP) for destruction of organics in wastewater." Water Quality Research Journal **27**(1): 1-22.

Cazoir, D.-A. (2011). Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: application à la dépollution des eaux de cales, Université Claude Bernard-Lyon I.

Chang, K., et al. (2023). "Synthesis of a pyridine-based covalent organic framework as an efficient adsorbent for rhodamine B removal." RSC Adv. **13**(34): 23682-23689.

Chen, X., et al. (2020). "Covalent organic frameworks: chemical approaches to designer structures and built - in functions." Angewandte Chemie International Edition **59**(13): 5050-5091.

Chong, J. H., et al. (2003). "Highly stable keto-enamine salicylideneanilines." Organic letters **5**(21): 3823-3826.

Cote, A. P., et al. (2005). "Porous, crystalline, covalent organic frameworks." science **310**(5751): 1166-1170.

Cottrell, T. L. J. (1954). "The strengths of chemical bonds."

Dalapati, S., et al. (2013). "An azine-linked covalent organic framework." Journal of the American Chemical Society **135**(46): 17310-17313.

DeBlase, C. R. and W. R. Dichtel (2016). "Moving beyond boron: the emergence of new linkage chemistries in covalent organic frameworks." Macromolecules **49**(15): 5297-5305.

Deligeer, W., Y. Gao and S. Asuha (2011). "Adsorption of methyl orange on mesoporous γ -Fe₂O₃/SiO₂ nanocomposites." Applied Surface Science **257**(8): 3524-3528.

Ding, S.-Y. and W. J. C. S. R. Wang (2013). "Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications." Chem. Soc. Rev. **42**(2): 548-568.

Doğan, M., et al. (2004). "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite." Journal of hazardous materials **109**(1-3): 141-148.

Dutta, S., et al. (2021). "Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review." Mater. Adv. **2**(14): 4497-4531.

Dutta, T. K. and A. J. C. A. A. J. Patra (2021). "Post - synthetic Modification of Covalent Organic Frameworks through in situ Polymerization of Aniline for Enhanced Capacitive Energy Storage." Chem. Asian J. **16**(2): 158-164.

El-Kaderi, H. M., et al. (2007). "Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks." science **316**(5822): 268-272.

El Allaoui, A., et al. (2011). "Evaluation de la toxicité aigue du colorant (Rhodamine B) utilisé dans la fabrication des saucisses traditionnelles dans la ville de Meknès au Maroc." La Science en Liberté **3**: 1-15.

Fang, Q., et al. (2014). "Designed synthesis of large-pore crystalline polyimide covalent organic frameworks." Nature communications **5**(1): 4503.

Firoozi, M. and Z. Rafiee (2022). "Mn-1,4-BDC MOF based a COF for ultrafast and simultaneous removal of cationic dyes." Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management **18**.

Flandrin-Bletty, M. (1996). Technologie & Chimie Des Textiles, Éditions Cépaduès.

Freund, R., et al. (2021). "The current status of MOF and COF applications." Angew. Chem. Int. **60**(45): 23975-24001.

Freundlich, H. (1906). "Over the adsorption in solution." J. Phys. chem **57**(385471): 1100-1107.

Garai, B., et al. (2021). "Taming the Topology of Calix[4]arene-Based 2D-Covalent Organic Frameworks: Interpenetrated vs Noninterpenetrated Frameworks and Their Selective Removal of Cationic Dyes." Journal of the American Chemical Society **143**(9): 3407-3415.

Ge, H., et al. (2016). "Synthesis of citric acid functionalized magnetic graphene oxide coated corn straw for methylene blue adsorption." Bioresource technology **221**: 419-429.

Gendy, E. A., et al. (2021). "Removal of heavy metals by covalent organic frameworks (COFs): A review on its mechanism and adsorption properties." J. Environ. Chem. Eng. **9**(4): 105687.

Gendy, E. A., et al. (2022). "A review on the adsorption mechanism of different organic contaminants by covalent organic framework (COF) from the aquatic environment." Environmental Science and Pollution Research **29**(22): 32566-32593.

Geng, K., et al. (2020). "Covalent organic frameworks: design, synthesis, and functions." Chemical reviews **120**(16): 8814-8933.

Geng, K., et al. (2020). "Covalent organic frameworks: design, synthesis, and functions." Chem. Rev. **120**(16): 8814-8933.

Gogate, P. R. and A. B. Pandit (2004). "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions." Advances in environmental research **8**(3-4): 501-551.

Guan, Q., et al. (2020). "Nanoscale covalent organic frameworks as theranostic platforms for oncotherapy: synthesis, functionalization, and applications." Nanoscale Adv. **2**(9): 3656-3733.

Guyot, M. (2023). Matériaux catalytiques innovants à base d'hydroxydes lamellaires nanostructurés et de complexes organométalliques ou d'oxydes métalliques pour la catalyse de l'électroréduction sélective du CO₂, Université Grenoble Alpes [2020-....].

Haerifar, M. and S. Azizian (2013). "Mixed surface reaction and diffusion-controlled kinetic model for adsorption at the solid/solution interface." The Journal of Physical Chemistry C **117**(16): 8310-8317.

Harichandran, G. and S. Prasad (2016). "SonoFenton degradation of an azo dye, Direct Red." Ultrasonics sonochemistry **29**: 178-185.

Hasija, V., et al. (2022). "Covalent organic frameworks promoted single metal atom catalysis: Strategies and applications." Coord. Chem. Rev. **452**: 214298.

Hidaka, H. and J. Zhao (1992). "Photodegradation of surfactants catalyzed by a TiO₂ semiconductor." Colloids and Surfaces **67**: 165-182.

Hoda, N., E. Bayram and E. Ayranci (2006). "Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth." Journal of Hazardous Materials **137**(1): 344-351.

Hou, Y., et al. (2017). "Novel imine-linked porphyrin covalent organic frameworks with good adsorption removing properties of RhB." New Journal of Chemistry **41**(14): 6145-6151.

Huang, N., R. Krishna and D. Jiang (2015). "Tailor-made pore surface engineering in covalent organic frameworks: systematic functionalization for performance screening." Journal of the American Chemical Society **137**(22): 7079-7082.

Jezzini, A. (2020). ZnFe₂O₄ pour des applications en photocatalyse hétérogène dans le visible, Sorbonne Université; Université Libanaise.

Jin, X. (2012). "Quantitative Structure-Property Relationships Modeling of Rate Constants of Selected Micropollutants in Drinking Water Treatment Using Ozonation and UV/H₂O₂."

Kandambeth, S., et al. (2012). "Construction of crystalline 2D covalent organic frameworks with remarkable chemical (acid/base) stability via a combined reversible and irreversible route." Journal of the American Chemical Society **134**(48): 19524-19527.

Kang, Z., et al. (2016). "Mixed matrix membranes (MMMs) comprising exfoliated 2D covalent organic frameworks (COFs) for efficient CO₂ separation." Chem. Mater. **28**(5): 1277-1285.

Khojastehnezhad, A., et al. (2023). "Postsynthetic Modification of Core–Shell Magnetic Covalent Organic Frameworks for the Selective Removal of Mercury." ACS Appl. Mater. Interfaces **15**: 28476–28490.

Khojastehnezhad, A., et al. (2023). "Rapid, Mild, and Catalytic Synthesis of 2D and 3D COFs with Promising Supercapacitor Applications." ACS Appl. Energy Mater. **6**(24): 12216-12225.

Khorzughy, S. H., et al. (2015). "Cadmium removal from aqueous solutions by pumice and nano-pumice." Korean Journal of Chemical Engineering **32**: 88-96.

Kumar, G. and D. T. J. A. o. Masram (2021). "Sustainable synthesis of MOF-5@ GO nanocomposites for efficient removal of rhodamine B from water." ACS Omega **6**(14): 9587-9599.

Kumar, J. A., et al. (2021). "Kinetics and regression analysis of phenanthrene adsorption on the nanocomposite of CaO and activated carbon: Characterization, regeneration, and mechanistic approach." Journal of Molecular Liquids **334**: 116080.

Kurbus, T., et al. (2003). "The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H₂O₂/UV treatment of model textile waste water." Dyes and Pigments **58**(2): 171-178.

Kuśmierek, K., L. Dąbek and A. Świątkowski (2023). "Removal of Direct Orange 26 azo dye from water using natural carbonaceous materials." Archives of Environmental Protection: 47-56-47-56.

Langmuir, I. (1918). "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum." Journal of the American Chemical Society **40**(9): 1361-1403.

Lee, Y. and U. Von Gunten (2016). "Advances in predicting organic contaminant abatement during ozonation of municipal wastewater effluent: reaction kinetics, transformation products, and changes of biological effects." Environmental Science: Water Research & Technology **2**(3): 421-442.

Lefebvre, O. and R. J. W. r. Moletta (2006). "Treatment of organic pollution in industrial saline wastewater: a literature review." Water Res. **40**(20): 3671-3682.

Li, N., et al. (2023). "Porous organic polymers for superefficient removal of pollutants from water: Design, synthesis and adsorption performance." Journal of cleaner production **396**: 136558.

Li, Y., et al. (2018). "Covalent organic frameworks constructed from flexible building blocks with high adsorption capacity for pollutants." ACS Appl. Nano Mater. **1**(9): 4756-4761.

Li, Y., et al. (2019). "Carboxyl-functionalized covalent organic frameworks for the adsorption and removal of triphenylmethane dyes." ACS Applied Nano Materials **2**(11): 7290-7298.

Li, Z., et al. (2014). "A 2D azine-linked covalent organic framework for gas storage applications." Chem. Commun. **50**(89): 13825-13828.

Liang, C.-Z., et al. (2014). "Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration." Journal of Membrane Science **469**: 306-315.

Liang, X., et al. (2021). "Improving surface areas of covalent organic framework with surfactant assisted solvothermal method and its adsorption properties for rhodamine B." Mater. Chem. Phys. **270**: 124725.

Liu, Q., Q. Xu and W. Sun (2021). "Facile preparation of core-shell magnetic organic covalent framework via self-polymerization of two-in-one strategy as a magnetic solid-phase extraction adsorbent for determination of Rhodamine B in food samples." Journal of Chromatography A **1657**: 462566.

Liu, S., et al. (2019). "A modified method for enhancing adsorption capability of banana pseudostem biochar towards methylene blue at low temperature." Bioresource technology **282**: 48-55.

Lohse, M. S. and T. J. A. F. M. Bein (2018). "Covalent organic frameworks: structures, synthesis, and applications." Adv. Funct. Mater. **28**(33): 1705553.

Lu, S., et al. (2017). "Synthesis of ultrafine and highly dispersed metal nanoparticles confined in a thioether-containing covalent organic framework and their catalytic applications." J. Am. Chem. Soc. **139**(47): 17082-17088.

MAATALLAH OUSSAMA, A. N. (2022). "Modification et élaboration de la Palygorskite et son application dans le traitement des effluents textile et pharmaceutique."

Maklavany, D. M., et al. (2023). "Eco-Environmental Analysis of Different Routes for the Synthesis of MIL-53 (Fe): An Integrated Life Cycle Assessment and Life Cycle Cost Approaches." ACS Sustain. Chem. Eng.

Mansour, H. B., et al. (2011). "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement." Revue des sciences de l'eau **24**(3): 209-238.

Mantasha, I., et al. (2020). "Two dimensional (2D) molecular frameworks for rapid and selective adsorption of hazardous aromatic dyes from aqueous phase." Separation and Purification Technology **238**: 116413.

McKay, G. (1982). "Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: Equilibrium and batch contact - time studies." Journal of chemical technology and biotechnology **32**(7 - 12): 759-772.

Moreira, E., et al. (2012). "Synthesis, optical, and photocatalytic properties of a new visible-light-active ZnFe 2 O 4–TiO 2 nanocomposite material." Journal of Nanoparticle Research **14**: 1-10.

Mostafa, M., et al. (2011). "Kinetics and mechanism of arsenate removal by nanosized iron oxide-coated perlite." Journal of hazardous materials **187**(1-3): 89-95.

Nagai, A., et al. (2013). "A squaraine - linked mesoporous covalent organic framework." Angewandte Chemie International Edition **52**(13): 3770-3774.

Neamtu, M., et al. (2004). "Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes—a comparative study." Dyes and Pigments **60**(1): 61-68.

Osagie, C., et al. (2021). "Dyes adsorption from aqueous media through the nanotechnology: A review." Journal of Materials Research and Technology **14**: 2195-2218.

Oturan, M. A. and J.-J. Aaron (2014). "Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review." Critical reviews in environmental science and technology **44**(23): 2577-2641.

Özdemir, C., et al. (2011). "Color removal from synthetic textile wastewater by sono - fenton process." Clean – Soil, Air, Water **39**(1): 60-67.

Poyatos, J. M., et al. (2010). "Advanced oxidation processes for wastewater treatment: state of the art." Water, Air, and Soil Pollution **205**: 187-204.

Pyles, D. A., et al. (2016). "Synthesis of benzobisoxazole-linked two-dimensional covalent organic frameworks and their carbon dioxide capture properties." ACS Macro Letters **5**(9): 1055-1058.

Rahman, N. and M. Nasir (2018). "Application of Box–Behnken design and desirability function in the optimization of Cd (II) removal from aqueous solution using poly (o-phenylenediamine)/hydrous zirconium oxide composite: equilibrium modeling, kinetic and thermodynamic studies." Environmental Science and Pollution Research **25**: 26114-26134.

Ramade, F. (2007). Introduction à l'écotoxicologie: fondements et applications, Tec & Doc.

Rangabhashiyam, S., N. Anu and N. Selvaraju (2013). "Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents." Journal of Environmental Chemical Engineering **1**(4): 629-641.

Rashidi, H. R., et al. (2015). "Synthetic reactive dye wastewater treatment by using nano-membrane filtration." Desalination and Water Treatment **55**(1): 86-95.

Rochat, J., P. Demenge and J. Rerat (1978). "Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B." Toxicological European research. Recherche europeenne en toxicologie **1**(1): 23-26.

Sabzehmeidani, M. M., et al. (2021). "Carbon based materials: A review of adsorbents for inorganic and organic compounds." Materials Advances **2**(2): 598-627.

Saharan, V. K., et al. (2014). "Advanced oxidation technologies for wastewater treatment: an overview." Industrial wastewater treatment, recycling and reuse: 141-191.

Saikrishna, K., et al. "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cr/ZnFe₂O₄ NANOPARTICLES FOR HIGH PHOTOCATALYTIC ACTIVITY UNDER VISIBLE LIGHT."

Samajdar, S., S. K. Lakhera and S. J. C. Ghosh (2023). "Recent progress in chromium removal from wastewater using covalent organic frameworks–A review." Chemosphere: 141028.

Selvam, P. P., et al. (2008). "Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite." Journal of hazardous materials **155**(1-2): 39-44.

Senthilkumar, P., et al. (2011). "Adsorption of dye from aqueous solution using silver wood sawdust carbon." Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ) **10**(3).

Sharma, A., et al. (2022). "Ag@ AgCl/Cu²⁺-Bi₂O₃ nanocomposite for decontamination of Rhodamine B: adsorption, kinetics, thermodynamics, and photocatalytic aspects." The European Physical Journal Plus **137**(7): 825.

Sharma, R. K., et al. (2020). "Recent development of covalent organic frameworks (COFs): synthesis and catalytic (organic-electro-photo) applications." Materials Horizons **7**(2): 411-454.

Sivaranjane, R. and P. Senthil Kumar (2021). "Sustainable Approach on the Treatment of Textile Wastewater Using Membrane Techniques." Advances in Textile Waste Water Treatments: 89-102.

Sonal, S. and B. K. Mishra (2021). "Role of coagulation/flocculation technology for the treatment of dye wastewater: trend and future aspects." Water pollution and management practices: 303-331.

Song, Y. L., J. T. Li and H. Chen (2009). "Degradation of CI Acid Red 88 aqueous solution by combination of Fenton's reagent and ultrasound irradiation." Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology **84**(4): 578-583.

Stewart, D., et al. (2017). "Stable and ordered amide frameworks synthesised under reversible conditions which facilitate error checking." Nature communications **8**(1): 1102.

Sun, B., D. Wang and L. Wan (2017). "Template synthesis of imine-based covalent organic framework core-shell structure and hollow sphere: a case of COF TTA-DHTA." Science China Chemistry **60**: 1098-1102.

Sun, J.-H., et al. (2007). "Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation." Ultrasonics sonochemistry **14**(6): 761-766.

Sun, P., et al. (2018). "Hydrothermal synthesis of mesoporous Mg₃Si₂O₅ (OH)₄ microspheres as high-performance adsorbents for dye removal." Chemical Engineering Journal **334**: 377-388.

Tabarkhoon, F., et al. (2023). "Synthesis of novel and tunable Micro-Mesoporous carbon nitrides for Ultra-High CO₂ and H₂S capture." Chem. Eng. J. **456**: 140973.

Tabibi, A., M. Dinari and M. Afshari (2023). "κ-Carrageenan/triazin-based covalent organic framework bionanocomposite: Preparation, characterization, and its application in fast removing of BB41 dye from aqueous solution." Journal of Environmental Management **333**.

Tahir, M. A., H. N. Bhatti and M. Iqbal (2016). "Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto Eucalyptus angophoroides bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies." Journal of Environmental Chemical Engineering **4**(2): 2431-2439.

Tan, K. and B. Hameed (2017). "Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions." Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers **74**: 25-48.

- Tan, K. B., et al. (2015). "Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms." Separation and Purification Technology **150**: 229-242.
- Thommes, M., et al. (2015). "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)." Pure Appl. Chem. **87**(9-10): 1051-1069.
- Ubago-Pérez, R., et al. (2006). "Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones." Microporous and Mesoporous Materials **92**(1-3): 64-70.
- Uddin, F. (2021). "Environmental hazard in textile dyeing wastewater from local textile industry." Cellulose **28**(17): 10715-10739.
- Uribe-Romo, F. J., et al. (2011). "Crystalline covalent organic frameworks with hydrazone linkages." Journal of the American Chemical Society **133**(30): 11478-11481.
- Uribe-Romo, F. J., et al. (2009). "A crystalline imine-linked 3-D porous covalent organic framework." Journal of the American Chemical Society **131**(13): 4570-4571.
- Vainio, H. and J. Wilbourn (1992). "Identification of carcinogens within the IARC monograph program." Scandinavian journal of work, environment & health: 64-73.
- Varghese, A., S. D. KR and D. Pinheiro (2023). "Adsorptive removal studies of Rhodamine B by PEG capped polyaniline/TiO₂/CuO composite." Materials Today Communications **35**: 105739.
- Vinayagam, V., et al. (2023). "Recent developments on advanced oxidation processes for degradation of pollutants from wastewater with focus on antibiotics and organic dyes." Environmental Research: 117500.
- Vogelpohl, A. (2004). "Special Issue for Environmental Industrial Chemistry: Reviews; Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment." Journal of Industrial and Engineering Chemistry **10**(1): 33-40.
- Walker, G. and L. Weatherley (2001). "Adsorption of dyes from aqueous solution—the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation." Chemical Engineering Journal **83**(3): 201-206.
- Waller, P. J. (2019). Conversion of Linkages in Covalent Organic Frameworks, UC Berkeley.
- Waller, P. J., F. Gándara and O. M. Yaghi (2015). "Chemistry of covalent organic frameworks." Acc. Chem. Res. **48**(12): 3053-3063.
- Waller, P. J., F. Gándara and O. M. J. A. o. c. r. Yaghi (2015). "Chemistry of covalent organic frameworks." Acc. Chem. Res. **48**(12): 3053-3063.
- Wan, K., et al. (2021). "Removal of fluoride from industrial wastewater by using different adsorbents: A review." Science of the Total Environment **773**: 145535.

Wang, J. and X. Guo (2020). "Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method." Chemosphere **258**: 127279.

Wang, J. and S. J. C. C. R. Zhuang (2019). "Covalent organic frameworks (COFs) for environmental applications." Coord. Chem. Rev. **400**: 213046.

Wang, L., et al. (2019). "In-situ incorporation of Copper (II) porphyrin functionalized zirconium MOF and TiO₂ for efficient photocatalytic CO₂ reduction." Science Bulletin **64**(13): 926-933.

Wang, S., et al. (2017). "Exfoliation of covalent organic frameworks into few-layer redox-active nanosheets as cathode materials for lithium-ion batteries." J. Am. Chem. Soc. **139**(12): 4258-4261.

Wang, T., et al. (2014). "Adsorption removal of organic dyes on covalent triazine framework (CTF)." Microporous and Mesoporous Materials **187**: 63-70.

Wang, X., et al. (2018). "Structural and thermodynamic stability of uranyl–deferiprone complexes and the removal efficacy of U (vi) at the cellular level." Dalton Transactions **47**(26): 8764-8770.

Wang, Z., et al. (2020). "Covalent organic frameworks for separation applications." Chem. Soc. Rev. **49**(3): 708-735.

Wei, P.-F., et al. (2018). "Benzoxazole-linked ultrastable covalent organic frameworks for photocatalysis." Journal of the American Chemical Society **140**(13): 4623-4631.

Wu, F.-C., et al. (2009). "Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review." Chemical Engineering Journal **151**(1-3): 1-9.

Wu, Q.-J., et al. (2022). "Thermo-, electro-, and photocatalytic CO₂ conversion to value-added products over porous metal/covalent organic frameworks." Accounts of Chemical Research **55**(20): 2978-2997.

Wu, Z., et al. (2017). "Highly efficient adsorption of Congo red in single and binary water with cationic dyes by reduced graphene oxide decorated NH₂-MIL-68 (Al)." Journal of Molecular Liquids **247**: 215-229.

Xu, T., et al. (2020). "Construction of large-pore crystalline covalent organic framework as high-performance adsorbent for rhodamine B dye removal." Industrial & Engineering Chemistry Research **59**(17): 8315-8322.

Xu, T., et al. (2018). "Facile preparation of porous organic copolymer based on triptycene and crown ether for efficient organic dye adsorption." Rsc Advances **8**(9): 4963-4968.

You, X., et al. (2023). "Reinforced Rhodamine B adsorption on the hyper-cross-linked resin co-modified by pyridine and carboxyl groups." Microporous and Mesoporous Materials **349**: 112423.

Zandi-Mehri, E., et al. (2022). "Designing of hydroxyl terminated triazine-based dendritic polymer/halloysite nanotube as an efficient nano-adsorbent for the rapid removal of Pb (II) from aqueous media." Journal of Molecular Liquids **360**: 119407.

Zghal, S., et al. (2023). "Adsorptive removal of Rhodamine B dye using carbon graphite/cnt composites as adsorbents: Kinetics, isotherms and thermodynamic study." Materials **16**(3): 1015.

Zhang, M., et al. (2019). "N-rich covalent organic frameworks with different pore size for high-pressure CO₂ adsorption." Microporous Mesoporous Mater. **285**: 70-79.

Zhang, Q., et al. (2017). "A feasible strategy to balance the crystallinity and specific surface area of metal oxide nanocrystals." Sci. Rep. **7**(1): 46424.

Zhang, S., et al. (2020). "Strong - base - assisted synthesis of a crystalline covalent triazine framework with high hydrophilicity via benzylamine monomer for photocatalytic water splitting." Angew. Chem. Int. **59**(15): 6007-6014.

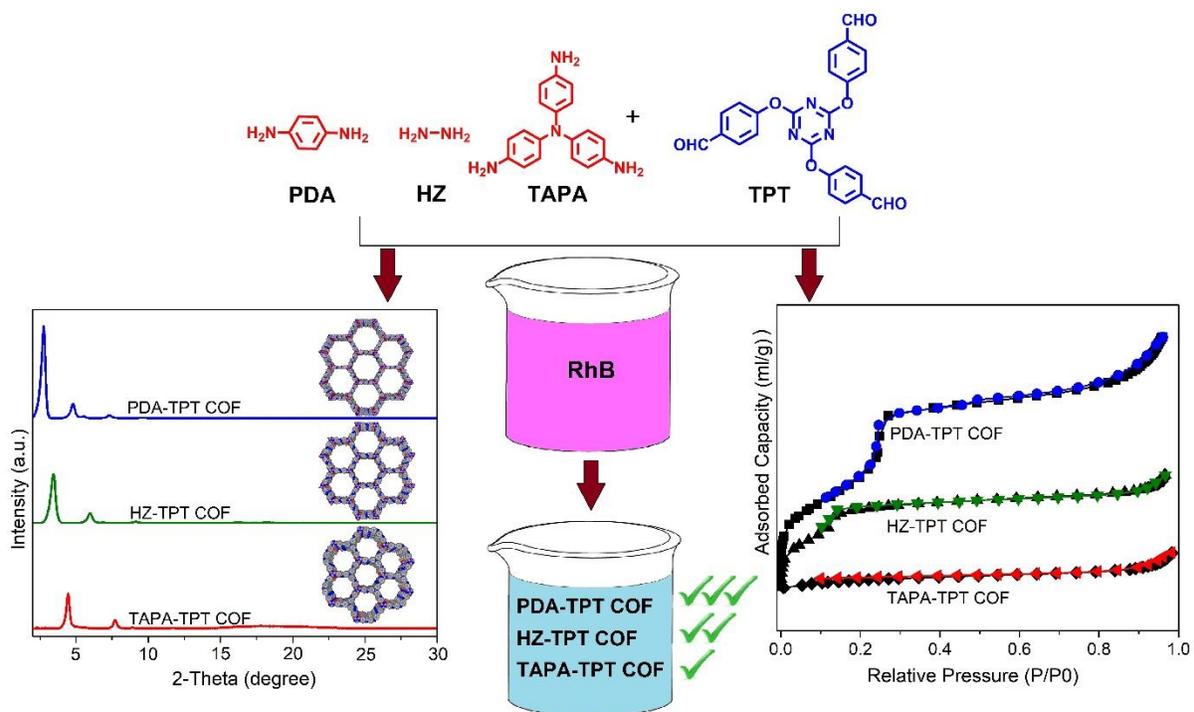
Zhao, X., et al. (2023). "Construction of covalent organic framework nanofiber membranes for efficient adsorption of antibiotics." Small **19**(26): 2301200.

Zhao, X., et al. (2018). "Facile synthesis of boron organic polymers for efficient removal and separation of methylene blue, rhodamine B, and rhodamine 6G." ACS Sustain. Chem. Eng. **6**(12): 16777-16787.

Zhuang, X., et al. (2016). "A two-dimensional conjugated polymer framework with fully sp²-bonded carbon skeleton." Polymer Chemistry **7**(25): 4176-4181.

Graphical Abstract

Pivotal Influence of Structural Characteristics of Covalent Organic Frameworks on Adsorption Capabilities



CONCLUSION

La pollution de l'eau par les colorants organiques constitue une menace majeure pour l'environnement et la santé humaine. Ces polluants, provenant de diverses industries, contaminent les sources d'eau potable et perturbent les écosystèmes aquatiques. L'élimination efficace des colorants de l'eau est donc un défi crucial à relever.

L'utilisation des COF (charpentes organométalliques poreuses) à liaison imine s'impose comme une solution prometteuse et durable pour lutter contre la pollution par les colorants. Ces matériaux innovants présentent des propriétés uniques, telles qu'une grande surface interne, une structure poreuse contrôlée et une fonctionnalité personnalisable, les rendant particulièrement efficaces pour l'adsorption des colorants.

De nombreuses études scientifiques ont démontré l'efficacité des COF à liaison imine pour l'élimination de divers colorants organiques de l'eau. En conclusion, l'utilisation des COF à liaison imine pour l'adsorption des colorants offre une solution prometteuse et durable à la pollution de l'eau. Ces matériaux innovants combinent une efficacité élevée, une sélectivité et une durabilité, tout en minimisant leur impact environnemental. Les recherches continues sur la conception et la synthèse de COF permettront d'optimiser leurs performances et de développer de nouvelles solutions innovantes pour la protection de nos ressources en eau.

