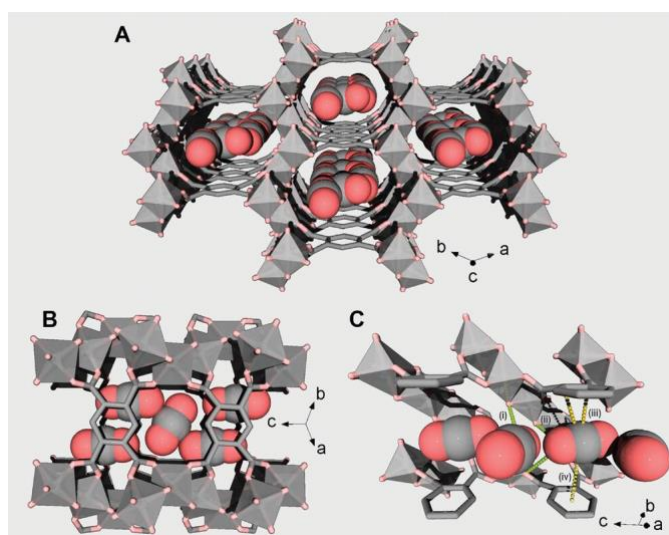


Rapport Proposition

Groupe n°8 de PIG

Composites de MOFs pour une capture du CO₂
améliorée en présence d'eau

Commandé par Monsieur Georges Mouchaham (IMAP -
CNRS)



ÁVILA GAMA Felipe

DE OLIVEIRA RIBEIRO Ana Flávia

JEGOU Marc

LABORDE-LAULHE Alban

LLUG Ilan

MOREL Marc-Antoine

RAVET Laure

TRUM Lili

Tuteur : Davide Raffaele Ceratti

Sommaire

I - Rapport innovation	3
Introduction	3
Premières discussions avec le client et le tuteur	4
Présentation des MOFs - Analyse de l'état de l'art	4
Amélioration de MOFs	8
Conclusion et perspectives	9
II - Rapport proposition	11
Cahier des charges.....	11
Différentes pistes d'innovation et choix	11
Les solvants eutectiques profonds	12
PVDF	12
Carboxyméthylcellulose (CMC)	13
Polysulfone	13
Proposition principale : liant en polysulfone	14
Description du protocole	14
Produits nécessaires et Risques	15
Liste de matériel	17
Possible caractérisation	17
Proposition de secours : liant en PVDF	17
Proposition d'hydrophobie renforcée : revêtement en suie	18
Proposition de mise en forme : billes	18
Conclusion	19

I - Rapport innovation

Introduction

Malgré les enjeux climatiques actuels, de nombreux pays prévoient d'ouvrir de nouvelles centrales à gaz ou à charbon pour constituer ou moderniser leur réseau électrique dans la décennie à venir [1]. Dans ce contexte de pragmatisme écologique, la capture de gaz à effet de serre en sortie de combustion est une problématique majeure afin de maintenir une baisse des émissions mondiales de CO₂. Une première approche est de considérer les solvants aminés, mais ceux-ci ont de nombreux inconvénients tels que leur coût énergétique élevé ou leur haute toxicité [2]. Apparaît alors le besoin de développer d'autres matériaux plus écologiques. Découverts à la fin des années 1990, les Metal-Organic Frameworks (notés MOFs), polymères poreux de coordination, paraissent alors prometteurs pour la capture de gaz industriels. Ils ont en effet l'avantage de pouvoir être fonctionnalisés et d'avoir un large éventail de tailles et formes de pores augmentant leur surface utile pour capter le CO₂ [3]. Depuis leur découverte, les recherches sur le sujet se sont multipliées, et sont d'ailleurs au cœur du prix Nobel de la Chimie 2025.

La capture du CO₂ par les MOFs, qui se fait par physisorption ou par chimisorption en fonctionnalisant les MOFs, connaît deux problématiques majeurs : d'un part il s'agit de capter spécifiquement le gaz souhaité, dans notre cas le CO₂, et d'autre part il faut libérer ce gaz en étant le plus économe possible en énergie pour pouvoir le réutiliser et régénérer le MOF. On s'intéressera dans notre étude uniquement à la compétition entre la capture du CO₂ et de l'eau. En effet, il a été montré que l'eau, partie constituante des gazs de combustion, a très facilement tendance à se faire absorber par les MOFs conçus pour la capture de CO₂, réduisant grandement leur efficacité.

Aussi, la capture de l'eau en plus du CO₂ entraînerait un besoin d'une plus grande quantité d'énergie lors de la désorption. Il faut également réaliser un compromis : l'adsorption doit être assez forte pour capturer efficacement et rapidement le CO₂, mais pas non plus trop forte de sorte que la désorption ne soit pas trop énergivore.

Pour cela nous travaillons sur la synthèse d'un composite MOF et d'un liant hydrophobe adapté, afin de limiter l'adsorption de l'eau. L'effet de ce liant sera évalué grâce à la comparaison d'isothermes d'adsorption d'eau des composites avec le MOF seul.

Premières discussions avec le client et le tuteur

Ce qui est particulièrement ressorti de notre discussion avec M. Mouchaham est l'importance de déterminer sous quelle forme nous voulions avoir notre composite, par exemple sous forme de billes, ou de dépôts. En effet, le choix du liant hydrophobe dépendra de cette décision, puisque des billes demandent une solution pâteuse en vue d'une granulation tandis qu'une application en dépôt demandera un composite fluide pour faciliter son étalement.

M. Mouchaham nous a également clarifié les conditions de capture sur lesquelles il souhaitait que nous travaillions, il s'agit de celles que l'on retrouve en sortie de cheminées industrielles. Nous ne nous intéresserons uniquement à une impureté : l'humidité. En sortie de cheminée, la proportion de CO_2 y est entre 10 et 18 %, alors qu'elle est de 0,04% dans l'air [4].

Nous avons également discuté de la possibilité d'utiliser du CALF-20, un MOF déjà prometteur pour l'adsorption spécifique du CO_2 [5].

Concernant notre entretien avec M. Ceratti, il nous a conseillé de nous renseigner davantage sur comment quantifier l'hydrophobie du CO_2 ainsi que la physicochimie de l'adsorption et les différentes vitesses selon les espèces impliqués. Enfin il a surtout insisté sur l'aspect d'*innovation* que notre proposition devait apporter.

Présentation des MOFs - Analyse de l'état de l'art

Les MOFs sont des matériaux cristallins hybrides formés par des ligands organiques qui se coordonnent à des ions ou clusters métalliques, donnant lieu à des réseaux cristallins ordonnés et poreux [6]. Cette construction permet d'ajuster la taille, la forme et la chimie de la surface des pores, ce qui entraîne une grande diversité chimique et structurale, ouvrant la voie à différentes applications [7]. De manière générale, ils peuvent être classés selon : la nature chimique des éléments constitutifs et/ou les propriétés résultantes, la forme et la taille de la porosité, ou le degré de rigidité/flexibilité de la structure cristalline [8].

Fabrication des MOFs

Il existe cinq principales méthodes pour synthétiser les MOFs, même s'ils sont généralement synthétisés par des méthodes solvothermales ou hydrothermales.

- méthode solvothermale :

Un mélange du sel métallique et des ligands organiques souhaités sont agités dans des solvants organiques, tels le DMF, le DMSO ou l'éthanol. Si jamais le solvant est l'eau, on parle de synthèse hydrothermale. Ce mélange est ensuite chauffé entre 100 et 200°C dans un autoclave pendant quelques heures voire jours. La haute pression imposée dans l'autoclave entraîne le fait que le solvant est chauffé au-delà de son point d'ébullition, tandis que le sel fond, ce qui facilite la réaction. L'avantage de cette technique est sa simplicité, son haut rendement et la haute cristallinité du MOF obtenu [5].

- Synthèse assistée par micro-ondes :

Cette technique de synthèse reprend le principe de synthèse hydrothermale, mais permet d'accélérer la réaction. En effet, le mélange est irradié par micro-onde pour chauffer le milieu réactionnel, ce qui permet d'accélérer la cinétique de réaction, qui est de l'ordre de minutes plutôt que d'heures. L'intérêt de cette méthode est la cristallisation rapide et la formation de produits à l'échelle nanométrique, ce qui permet d'améliorer la pureté du MOF [5].

- Synthèse sonochimique

Comme la synthèse par micro-onde, la méthode sonochimique réduit le temps de cristallisation, cette fois grâce à l'irradiation ultrasonore (de 20 kHz à 10 MHz) dans une solution contenant le sel métallique et le ligand organique d'intérêt. Ces ultrasons forment des cavitations acoustiques, ce qui accélère l'hydrolyse du cation métallique et la déprotonation du ligand. L'intérêt de cette technique est l'éco responsabilité, puisque la réaction demande un minimum de solvant, et le fait qu'elle génère des cristaux homogènes [5]

- Synthèse électrochimique

A l'inverse de la synthèse solvothermale, la synthèse électrochimique n'a pas besoin de sels métalliques, ce qui en fait une voie de synthèse verte. Les ions métalliques sont générés in situ à l'aide d'un courant appliqué sur un métal, qui va servir d'anode. Les ions métalliques réagissent immédiatement avec les ligands organiques souhaités, placés dans le milieu (le plus souvent de l'eau avec un électrolyte), ce qui forme le MOF, qui se dépose le plus souvent sur l'électrode. Néanmoins cette voie de synthèse demande une atmosphère inerte et a un faible rendement [5].

- Synthèse mécanochemie

Méthode n'utilisant que très peu voire pas de solvant, elle repose sur un broyage solide-solide. En effet, le sel métallique et un ligand organique sont broyés puis chauffés pour évaporer les composés volatils, sous-produits de la réaction. La formation du MOF se fait par

rupture mécanique des liaisons intramoléculaires L'avantage de cette méthode est sa simplicité. [5, 9]

En raison de leur grande surface spécifique, de leur stabilité thermodynamique, de leur structure cristalline définie, de leur fonctionnalité chimique ajustable et de leur évolutivité, les MOFs apparaissent comme des alternatives économiquement prometteuses pour la capture du CO₂ par adsorption [4]. À l'échelle moléculaire, cela se produit par un mécanisme de physisorption, caractérisé par de faibles forces intermoléculaires de type Van der Waals ou électrostatiques entre le matériau et le CO₂. Dans ces matériaux, ce mécanisme est favorisé par la présence de groupes polaires et de cations métalliques exposés, qui génèrent un gradient de champ électrique à l'intérieur des pores, capable d'interagir avec le moment quadripolaire de la molécule de CO₂ [10].

La force de cette interaction peut être quantifiée par l'enthalpie d'adsorption (ΔH_{ads}), définie comme l'énergie libérée lors de l'adsorption d'une mole d'adsorbant sur un adsorbant donné, à une température définie. L'adsorption est toujours un phénomène exothermique, en raison de la perte de degrés de liberté moléculaires et, par conséquent, de l'entropie du système. Ainsi, pour une application viable, on recherche un matériau dont l'enthalpie est suffisamment élevée pour assurer la capture du CO₂, mais qui ne compromet pas énergétiquement la régénération de l'adsorbant.

Dans les adsorbants physiques, la présence d'eau rend la capture du CO₂ particulièrement difficile car les deux molécules se font concurrence pour les mêmes sites d'adsorption. La forte polarité et le potentiel de liaison hydrogène de l'eau font qu'elle est beaucoup plus attirée par les surfaces et par elle-même que le CO₂ [11]. Une explication thermodynamique de la compétition entre l'eau et le CO₂ repose sur le fait que l'espèce présentant l'énergie libre d'adsorption (ΔG) la plus négative s'adsorbe de manière préférentielle. Ainsi, lorsque ΔG du CO₂ est plus faible que celui de l'H₂O, le CO₂ est favorisé, dans le cas contraire l'eau occupe les sites d'adsorption et inhibe la capture du CO₂ [12].

Le cas du CALF-20, un MOF très prometteur :

Le *Calgary Framework 20* est un MOF reconnu pour ses qualités dans l'adsorption du CO₂ d'effluents industriels gazeux. Il est constitué d'une phase inorganique simple d'ions Zn²⁺ et d'une phase organique constituée de deux ligands : le triazole qui forme avec le zinc une structure bidimensionnelle rigide (ce qu'on appelle la partie ponts) et l'oxalate qui relie (ce qu'on appelle la partie piliers) entre elles ces structures.

Il est principalement synthétisé par voie solvothermale [9].

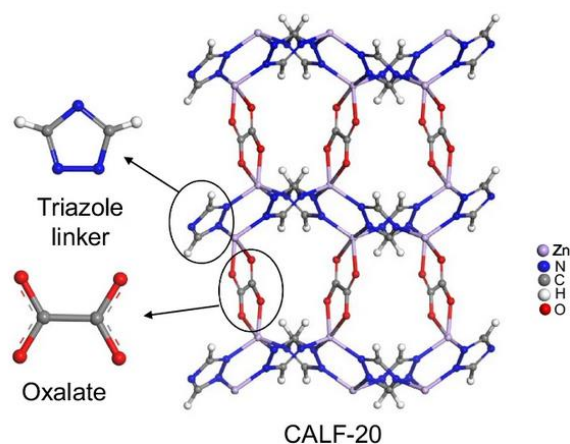


Figure 1 : structure du CALF-20 d'après [12]

Le réseau obtenu après synthèse présente les caractéristiques suivantes :

Paramètre	Valeur typique	Référence
Surface spécifique par BET (Brunauer–Emmett–Teller)	~550 m ² ·g ⁻¹	[14], [15]
Largest Cavity Diameter (LCD)	~3.5–4.5 Å	[14], [16]
Pore Limiting Diameter (PLD)	~3 Å	[14], [16]
Volume poreux total	~0.20 cm ³ ·g ⁻¹	[17]

La topologie du CALF-20 est connue pour changer avec l'adsorption de molécules au sein de ses pores [14], [18].

Au niveau des ses capacités, on mesure une capacité d'absorption du CO₂ de 2.6 mmol/g à 0.15 bar et 298 K et une bonne sélectivité du CO₂ vis à vis de l'eau jusqu'à une humidité relative de 40% [14]. Il est également réputé pour présenter une bonne stabilité et durabilité face à la vapeur et aux gaz acides qu'on peut notamment retrouver dans les effluents gazeux industriels par rapport à d'autres MOFs [14]. A ces titres, le CALF-20 peut constituer une bonne base pour notre étude.

Amélioration de MOFs

Notre objectif est de trouver un liant permettant d'améliorer les propriétés des MOFs, de sorte à les rendre moins hydrophiles. Pour cela, nous avons commencé par chercher des voies d'améliorations qui ont déjà été explorées, afin de réaliser un état de l'art des pistes s'offrant à nous.

Une première idée consiste à utiliser des polymères comme liants. Pour choisir les bons liants, l'article [20] réalise une simulation informatique du CALF-20 avec des liants connus pour leur efficacité dans la capture de CO₂ avec des zéolites. Il conclut que le CMC (carboxyméthyl cellulose) semble être une très bonne piste pour la capture de CO₂ avec le CALF-20. En effet, ses fonctions alcools d'une part permettent des liaisons hydrogène avec l'eau à la surface du MOF, tandis que ses groupes carboxyméthyl permettent d'autre part au CMC d'épouser au mieux la surface du CALF-20. Le composé final a une capacité d'adsorption du CO₂ de 2,79 mmol/g à pression atmosphérique.

Une autre proposition détaillée dans l'article [20] consiste à former des membranes en associant un MOF avec un solvant eutectique profond (DES), mélange d'acides et de bases de Lewis et de Brønsted réduisant drastiquement sa température de congélation. En effet, les DES, notamment ceux comprenant des amines, ont une forte affinité pour le CO₂, sont peu chers, et il est possible de les régénérer à basse température. Les résultats ne sont donnés que sous une certaine pression. Ainsi, à 2,4 bar, 1g de membrane adsorbe 4,39 mmol de CO₂.

Par ailleurs, certains ont également cherché à combiner différents MOFs, pour en optimiser les propriétés. C'est le cas dans l'article [21], où les auteurs ont combiné le HKUST-1, un MOF hydrophile, mais avec de bonnes capacités de capture de CO₂, avec le ZIF-8, un MOF hydrophobe. Cela permet ainsi de réduire l'affinité avec l'eau de 70% par rapport au HKUST-1 seul, et d'obtenir une capacité d'adsorption de 2,9 mmol/g à 1 bar.

Une autre méthode consistant en l'utilisation de silane hydrophobe pour un MOF alumine éthylènediamine a aussi fait l'objet d'une étude [22]. Ce revêtement permet de limiter fortement les effets de l'humidité sur le MOF tout en conservant une bonne sélectivité CO₂/N₂ de 600 à 80°C. La perméabilité au CO₂ a cependant nettement diminué. Au final, le composé adsorbe 3,15 mmol de CO₂ par gramme à 4,15 bar.

L'utilisation d'un revêtement en polydiméthylsiloxane (PDMS) a par ailleurs été expérimentée sur les MOFs HKUST-1, MOF-5 et ZnBT [23]. Ce traitement leur a conféré des propriétés hydrophobes satisfaisantes sans diminuer leur perméabilité au CO₂. La spécificité de cette méthode est qu'elle n'altère pas la porosité des MOFs. Cependant, l'article ne donne pas la capacité d'adsorption de CO₂ du composé final.

Enfin, l'utilisation de polyfluorure de vinylidène (PVDF) a permis la protection d'un MOF fer aluminium formate [24], particulièrement sensible à l'eau. Le rapport de sélectivité CO_2/N_2 reste supérieur à 100 à basse température. Le MOF conserve ainsi une bonne capacité adsorbante, de l'ordre de 80 à 90% de sa valeur en conditions sèches.

Finalement, ces six méthodes semblent donner des résultats similaires en termes d'adsorption du CO_2 , avec une concentration de légèrement inférieure à 3 mmol/g. Pour comparer leur pertinence, il nous faudra donc étudier d'autres critères, comme le coût, la facilité de la mise en œuvre de la méthode, les produits à notre disposition, et leur correspondance aux attentes des clients.

Conclusion et perspectives

Les MOFs semblent à première vue, par leur structure, leur stabilité, et leurs nombreuses possibilités de fonctionnalisation, être des composés prometteurs dans la recherche pour la capture du CO_2 . Cependant, pour les rendre réellement efficaces, une première étape est nécessaire pour limiter leur affinité avec l'eau, et ainsi maximiser leur adsorption de CO_2 . Plusieurs recherches ont déjà été menées sur la question, associant par exemple des MOFs avec différents liants, différents solvants, ou en combinant plusieurs MOFs ensemble. Cela nous a alors servi de base pour amener des propositions d'innovation.

Une première idée pourrait être de tester expérimentalement l'association du CALF-20 avec le polymère CMC. En effet, cela pourrait, d'après l'article [19], être une solution prometteuse, mais les résultats proviennent uniquement de simulations informatiques et n'ont pas encore été prouvés expérimentalement. Cela pourrait donc être une piste intéressante dans le cadre de notre PIG.

Une autre idée pourrait venir de l'article [21]. En effet, la combinaison de différents MOFs pour en tirer diverses propriétés - hydrophobie d'une part et affinité avec le CO_2 d'autre part - semble donner de bons résultats avec le HKUST-1. Dans le cadre du PIG, nous pourrions essayer cette méthode avec le CALF-20, fourni par M.Georges Mouchaham, et l'associer avec un MOF hydrophobe.

Par ailleurs, une piste pourrait provenir de l'article [23] : si la méthode a permis de démontrer la réduction de l'affinité entre le MOF et l'eau, nous pourrions compléter ces recherches en déterminant la capacité d'adsorption du CO_2 de ce nouveau composé.

Finalement, des recherches assez variées ont déjà été menées pour minimiser l'adsorption d'eau par les MOFs. Cela nous a permis d'émettre différentes propositions d'innovations pour continuer dans cette voie. Cependant, les directions de recherches étant assez éparses, tout

donnant des résultats globalement similaires, nous devons encore étudier de manière plus approfondie ces pistes, afin de choisir quelle direction prendre pour innover en la matière.

II - Rapport proposition

Comme expliqué précédemment, notre innovation consisterait à utiliser le CALF-20, un MOF hydrophobe connu pour sa sélectivité $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$, et un liant hydrophobe tout en utilisant des réactifs les moins dangereux et plus verts possibles. Après discussion avec le client, le choix de la mise en forme finale en billes pour augmenter la surface d'adsorption disponible a été privilégiée.

Objectif : diminuer l'hydrophilie du CALF-20, afin d'augmenter la sélectivité eau/ CO_2 , pour une meilleure capture du CO_2 .

Cahier des charges

- Le matériau doit pouvoir être conçu industriellement de manière écologique :
 - Pouvoir recycler le matériau en fin de vie
 - Rendre l'objet final facilement désassemblable
 - Utiliser des matériaux aisément revalorisables
 - Minimiser la toxicité et non dangerosité des réactifs pour l'environnement
 - non toxique pour l'environnement
 - non CMR
 - Minimiser l'énergie nécessaire
 - Maximiser le nombre de cycles du matériau
 - Minimiser la pollution générée à la production
- Le matériau doit permettre capter le CO_2 atmosphérique en amont du relargage atmosphérique
 - Assurer la possibilité d'installer un tel matériau sur un site de production
 - Fragilité du matériau
 - Stabilité du matériau dans son environnement d'utilisation
 - Capturer le CO_2
 - Minimiser la captation d' H_2O
- Le cycle de fonctionnement du matériau doit être simple, constant dans l'usage et à bas coût
 - Maximiser le nombre de cycles de régénérescence possible du matériau
 - Conserver l'efficacité de captation à travers les cycles
 - Minimiser le coût énergétique d'un cycle

Différentes pistes d'innovation et choix

Le but de cette partie est de discuter et d'expliquer notre choix de liant hydrophobe, notre critère principal étant la non la toxicité des ligands proposés.

Les solvants eutectiques profonds

L'ajout de solvants eutectiques profonds, (DES) est fréquemment évoqué pour améliorer les propriétés des MOFs, particulièrement la sélectivité CO₂ /N₂ [19]. Les DES sont des solvants formés d'au moins deux espèces dans des proportions identiques à celles du point eutectique, formant ainsi un mélange liquide. Ils ont aussi l'avantage d'être plus simples à fabriquer que les liquides ioniques et nettement moins polluants que les solvants organiques. Cependant, les DES sont en majorité hydrophiles, ce qui ne permet pas la protection du MOF des effets de l'eau, et les recherches sur les DES hydrophobes concernent des applications différentes de la capture de CO₂. Les températures atteintes pour ces applications sont par ailleurs très inférieures à celles qui sont nécessaires pour le projet [20].

PVDF

Le PVDF est un thermoplastique fluoré produit industriellement par polymérisation radicalaire de son monomère, le fluorure de vinylidène (VDF). Il présente une grande stabilité thermique attribuée à sa phase cristalline, avec une température de transition vitreuse de -35°C et une température de fusion de 177°C [27]. Le PVDF démontre une bonne résistance chimique aux bases faibles et aux sels, aux acides forts, aux halogènes liquides ainsi qu'aux solvants aromatiques et aliphatiques, en plus d'être résistant à l'oxydation et aux rayons UV. Il peut être dissous dans des solvants polaires tels que le diméthylformamide (DMF), le diméthylsulfoxyde (DMSO) et la N-méthylpyrrolidone (NMP) [27].

La principale application du PVDF dans les systèmes MOF est en tant que matrice ou revêtement dans des membranes à matrice mixte (MMMs), une stratégie qui confère flexibilité et processabilité à des matériaux intrinsèquement fragiles [28]. Dans les composites MOF-polymère, le polymère agit comme une barrière protectrice hydrophobe, essentielle pour des applications telles que la capture de CO₂ dans des gaz d'échappement humides [18]. L'étude impliquant la production du composite Fe-ALF-PVDF démontre que la passivation avec du PVDF augmente significativement la stabilité à l'humidité du MOF, faisant passer l'angle de contact de l'eau d'environ 36° à 112° et permettant au matériau de conserver sa capacité d'adsorption de CO₂ (4,6 mmol/g) et une haute sélectivité même sous 80% d'humidité relative [24].

Malgré l'efficacité prouvée du PVDF pour promouvoir l'hydrophobicité et protéger la structure des MOFs contre l'humidité, cette stratégie a été définie comme secondaire dans ce projet. Ce positionnement est dû aux risques intrinsèques au cycle de vie du matériau : depuis

la dangerosité opérationnelle lors de la synthèse impliquant la polymérisation exothermique de gaz inflammables sous haute pression et les risques d'emballement thermique [29; 30] et la sévère toxicité de l'acide fluorhydrique (HF) libéré lors de la décomposition thermique [31], jusqu'au passif environnemental associé à la persistance de la liaison C-F. Face aux restrictions réglementaires mondiales croissantes concernant la classe des PFAS [32], nous priorisons le développement de voies plus durables, en réservant l'utilisation de fluoropolymères uniquement comme contingence technique.

Carboxyméthylcellulose (CMC)

La cellulose est un polymère composé d'un enchaînement d'unités glucoses reliées entre elles par des liaisons glycosidiques β -(1→4). Ce polymère abondant sur terre de par son importance biologique est naturellement hydrophile en raison de ses trois groupements hydroxyles par unité de glucose. Les celluloses sont très intéressantes en raison de leur structure mésoscopique complexe et variée selon l'origine. Elles peuvent ainsi former des structures poreuses à grande surface spécifique comme les aérogels ou la cellulose bactérienne utiles pour exposer davantage les MOFs capables de se lier à la cellulose [33]. Le comportement de la cellulose peut être ajusté en substituant ces derniers par exemple en formant des éthers ou esters. La CMC est notamment obtenue par substitution des hydroxyles par un éther $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$. Cette dernière est très hygroscopique et pourrait capter une partie de l'humidité du gaz à traiter au prix d'une régénération de la cellulose pour la débarrasser de l'eau emmagasinée. On peut aussi citer les acétates de cellulose largement utilisés dans les procédés de séparation des gaz.

Polysulfone

Les polysulfones sont des polymères thermoplastiques qui s'utilisent à hautes températures. Par exemple, la polysulfone PSU s'utilise entre -100 et 200°C et a une température de transition vitreuse de 185°C [34] Les principales sont les polyethersulfones (PES), les polysulfones (PUS) et les polyphénylène sulfone (PPSU). Ces polymères sont très résistants

aux acides minéraux, aux alcalins, aux solutions détergentes, huiles et alcools, mais se font attaquer par les solvants organiques (cétones, hydrocarbures chlorés, hydrocarbures aromatiques) [35]. Ainsi, ils se manipulent plutôt dans du Diméthylformamide (DMF), N-méthylpyrrolidone (NMP), ou des solvants chlorés. [36]. Cela peut poser certaines difficultés au niveau des manipulations, étant donné la toxicité de ces solvants.

Les polysulfones n'ont a priori pas de propriétés hydrophobes particulières.

On trouve plusieurs protocoles dans la littérature, permettant de créer des hybrides de MOF et des polymères, pour différentes fonctions :

Proposition principale : liant en polysulfone

Les polysulfones n'étant que peu solubles dans l'eau, il nous faut un solvant vert dans lequel ils sont solubles. Le Cyrène, dérivé de la cellulose et synthétisable depuis la biomasse en seulement deux étapes [37] peut être utilisé. En effet, il est considéré comme une alternative verte à des solvants organiques et dissout les polysulfones.[37]

Description du protocole

Il existe deux grandes approches pour avoir un liant lié au MOF. D'une part, synthétiser des MMMs (Mixed Matrix Membranes) donc le MOF est directement synthétisé dans le liant, ce qui est le plus fréquemment utilisé. D'autre part, synthétiser un MOF hydrophobe puis l'introduire dans une matrice hydrophobe (notre liant). Bien que cette méthode soit moins courante, nous la détaillerons ici puisque notre client, M. Mouchaham, nous a proposé de nous donner directement une poudre de CALF-20.

- **Approche à partir de la poudre de CALF-20**

La méthode utilisée est adaptée de l'article de Lingyu Wang et al. [38] et de Zhang, Jinfeng, et al. [37].

- La poudre de CALF-20 est agitée avec le Cyrène jusqu'à dissolution (pour disperser initialement le MOF dans notre solvant afin d'éviter les agrégats et une distribution homogène)
- Après dispersion du CALF-20, ajouter progressivement le PSF (Poly(bisphénol-A sulfone))
- Mélanger le milieu réactionnel pendant 10h à 110°C (on doit éviter les hautes températures afin d'éviter une condensation aldolique du Cyrène [37])

Quantités de réactifs :

- 1000 mg de poudre de CALF-20
- 3 mL de Cyrène
- 100 mg de PSF (10% wt en MOF)

Après une première expérience à 10 %wt en CALF-20 par rapport au polymère, si elle est concluante, nous changerons la proportion à 5% ou 15% (respectivement 2g ou 0,66g de PSF) selon la viscosité de la solution et son isotherme.

- **Approche en synthétisant in situ le CALF-20 (MMMs)**

Rappelons la structure du CALF-20 [14] : $[Zn_2(1,2,4\text{-triazolate})_2(\text{oxalate})]$. Le protocole est adapté de Zhang, Jinfeng, et al. [37]. Même si du méthanol est utilisé, il est préférable à d'autres protocoles qui utilisent du chloroforme [39] dans une optique de chimie verte.

- Mélanger 1,2,4-triazole (forme le squelette du CALF-20), le $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (même si le Cyrène est sensible à l'eau, le nitrate de zinc(II) hexahydraté est utilisé plutôt que $Zn(OAc)_2$ puisque la solubilité du sel de nitrate est supérieure à celle du sel d'acétate dans le Cyrène [prot2]) et le Cyrène dans un ballon
- Ajouter la PSF
- Une fois le mélange dissout, ajouter 2 équivalents de triéthylamine (accélère la déprotonation du liand PSF pour favoriser la cristallisation)
- Chauffer le tout à 110°C pendant 10h (temps faible pour éviter la condensation aldolique)
- Laver le précipité (s'il y en a, le protocole est réalisé sans polysulfone) avec 3 fois 10mL de méthanol

Quantités de réactifs :

- 400.0 mg de 1,2,4-triazole (0.487 mmol)
- 678.0 mg d'hexahydrate de nitrate de zinc(II) nitrate (0.228 mmol)
- 100 mg PSF
- 3 mL of Cyrene
- 0,12mL de triéthylamine (2 equivalents, relatif au 1,2,4-triazole)
- 3 × 10 mL de méthanol.

Produits nécessaires et Risques

Produits nécessaires :

- 1,2,4-triazole
- nitrate de zinc hexahydraté
- dihydrolevoglucosenone (Cyrène)
- PSF Poly(bisphénol-A sulfone)
- triéthylamine
- méthanol

Risques :

MOF (CALF-20) : toxicité encore peu évaluée et, a priori, à regarder pour chaque constituant du MOF. La toxicité peut être due à la nature chimique des constituants ou simplement à la formation de micro-/nano-particules qui peuvent poser problème. Pour le CALF 20, les constituants sont relativement peu toxiques (Zn^{2+} , acide oxalique et triazole) [40, 41].

Polysulfones : Le polymère ne présente pas de risque toxicologique particulier à température ambiante. S'il est manipulé sous forme pulvérulente, l'inhalation de poussières, même inertes, peut entraîner une surcharge pulmonaire [40].

Indications de sécurité [42] :

Triazole :

Dangers : H302 Nocif en cas d'ingestion, H319 Provoque une sévère irritation des yeux, H360FD peut nuire à la fertilité. Peut nuire au fœtus

Conseils : P280 Porter des gants de protection/un équipement de protection des yeux/du visage, P305+P351+P338 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer, P308+P313 EN CAS d'exposition prouvée ou suspectée: consulter un médecin

Nitrate de zinc hexahydraté :

Dangers : H272 Peut aggraver un incendie; comburant, H302 Nocif en cas d'ingestion, H315 Provoque une irritation cutanée, H319 Provoque une sévère irritation des yeux, H335 Peut irriter les voies respiratoires, H410 Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

Conseils : P220 Tenir à l'écart des vêtements et d'autres matières combustibles, P273 Éviter le rejet dans l'environnement, P280 Porter des gants de protection/un équipement de protection des yeux, P302+P352 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU: Laver abondamment à l'eau, P305+P351+P338 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer, P312 Appeler un CENTRE ANTIPOISON/un médecin/... en cas de malaise

Dihydrolevoglucosenone (Cyrène) :

Dangers : H319 Provoque une sévère irritation des yeux

Conseils : P280 Porter des gants de protection/un équipement de protection des yeux, P305+P351+P338 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer, P337+P313 Si l'irritation oculaire persiste: consulter un médecin

Méthanol :

Dangers : H225 Liquide et vapeurs très inflammables, H301+H311+H331 Toxique par ingestion, par contact cutané ou par inhalation, H370 Risque avéré d'effets graves pour les organes (oeil)

Conseils : P210 Tenir à l'écart de la chaleur, des étincelles, des flammes nues, des surfaces chaudes. Ne pas fumer, P270 Ne pas manger, boire ou fumer en manipulant ce produit, P280 Porter des gants de protection/un équipement de protection des yeux

Triéthylamine :

Dangers : H225 Liquide et vapeurs très inflammables, H301+H311+H331 Toxique par ingestion, par contact cutané ou par inhalation, H314 Provoque de graves brûlures de la peau et de graves lésions des yeux, H335 Peut irriter les voies respiratoires

Conseils : P210 Tenir à l'écart de la chaleur, des étincelles, des flammes nues, des surfaces chaudes. Ne pas fumer, P280 Porter des gants de protection/des vêtements de protection/un équipement de protection des yeux/du visage, P303+P361+P353 EN CAS DE CONTACT AVEC LA PEAU (ou les cheveux): Enlever immédiatement tous les vêtements contaminés. Rincer la peau à l'eau [ou se doucher], P304+P340 EN CAS D'INHALATION: transporter la personne à l'extérieur et la maintenir dans une position où elle peut confortablement respirer, P305+P351+P338 EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX: rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer, P310 Appeler immédiatement un CENTRE ANTIPOISON/un médecin

Liste de matériel

Ballon tricol 50mL, chauffe-ballon, agitateur magnétique, barreau aimanté, réfrigérant, bécher, seringue, aiguille, rampe à vide, balance de précision, spatules, nacelles de pesée, pipettes, septum, ballon d'azote/argon, pistolet thermique, bouchons en verre, thermomètre, robinets, hotte aspirante.

Les manipulations se feront si possible dans les laboratoires de l'ENS. Étant dans l'attente de la réponse de M. De Montigny, nous ne savons pas encore si cela est faisable, et donc nous ne pouvons prévoir exactement les dates des séances requises.

Possible caractérisation

Le produit obtenu pourra subir différentes analyses pour déterminer ses propriétés et estimer son efficacité. Tout d'abord, on cherchera à tracer les isothermes d'absorption afin de déterminer les affinités relatives pour le CO₂ et l'eau et comparer avec des références. Une diffraction aux rayons X pourra également être effectuée pour déterminer la structure du composé obtenu. D'autres méthodes d'analyse pourront également être discutées avec le client.

Proposition de secours : liant en PVDF

Si la solution d'un MOF hybride CALF-20 et PSF ne fonctionnait pas, notre deuxième option serait d'utiliser le PVDF comme liant pour le CALF-20. En effet, l'ajout de PVDF aux MOFs a montré de bons résultats concernant l'hydrophobie, et une bonne sélectivité eau/CO₂. Malgré ces résultats prometteurs, nous ne nous orientons pas dans cette direction, car elle nécessite l'utilisation de réactifs perfluorés, et les manipulations peuvent s'avérer délicates.

Proposition d'hydrophobie renforcée : revêtement en suie

Afin de renforcer l'hydrophobie de la PSF, l'article de S. Yuan [43] propose d'utiliser de la suie de bougie obtenue par la combustion incomplète de la cire la constituant. Néanmoins, l'article utilise de l'hexane comme solvant, qui est toxique et dangereux pour l'environnement. Nous proposons donc d'utiliser du Cyrene, que nous utilisons déjà pour le reste des manipulations. Néanmoins,

La suie obtenue est récupérée en disposant une plaque de métal 2 cm au-dessus de la bougie pendant 10 minutes.

La suie est placée dans de du Cyrene et la solution (0,1 wt% en suie) est soniquée durant 30 min afin de bien l'homogénéiser. Le CALF-20 déjà mélangé avec la polysulfone est alors immergé dans la solution, qui est soniquée. Puis le tout est alors séché à 60°C durant 10 min afin d'évaporer le Cyrene de la surface de la membrane. Un dernier rinçage au Cyrene est réalisé pour enlever les particules de suie qui ne se seraient pas accrochées. Le séchage du MOF rendu plus hydrophobe est réalisé à température ambiante sous hotte. Les membranes de PSU est sont ensuite rincées pendant X au Cyrene pour éliminer les particules de suie mal fixées puis séchées dans une hotte à température ambiante.

Ce revêtement a permis d'améliorer l'angle de contact avec l'eau de 89° à 124° [43].

Proposition de mise en forme : billes

Deux principales méthodes sont possibles : la méthode de gouttage/phase inverse ou la mise en forme de bille par pression. La seconde ayant l'inconvénient de potentiellement boucher les pores du MOF, on privilégie dans un premier temps la méthode de gouttage.

Détails de la méthode de phase inverse/gouttage [37]

L'étude [37] utilise comme non-solvant un mélange eau/éthanol, ce qui n'est pas possible dans notre cas puisque le Cyrène est extrêmement sensible à l'eau. En effet, il fait une condensation aldolique [38] en présence de trop grande quantité d'eau.

les critères pour le bain de coagulation sont :

- ne pas être un solvant pour le PSF
 - ne pas provoquer de réaction chimique avec le Cyrène ni le CALF-20
 - solidifier rapidement la PSF
-
- Grâce à une seringue, les billes se forment dans le bain de coagulation choisi, la vitesse d'ajout serait dans l'idéal de 70 gouttes par minutes [prot 1]
 - Les billes sont conservées 30 min dans le bain
 - Les billes sont filtrées puis séchées à l'air pendant un jour
 - Les billes sont séchées à la rampe à vide

Conclusion

Finalemment, l'étude des différentes propositions d'amélioration du MOF et les discussions entretenues avec M. Mouchaham nous ont conduit à nous orienter vers la synthèse d'un hybride de MOF et de polymère, en combinant le CALF-20 avec de la polysulfone sous forme de billes. Les protocoles ont été adaptés de la littérature en prenant en compte nos objectifs, la contrainte sur la forme du produit, mais également la toxicité des réactifs. Une solution de secours pourrait se baser sur le PVDF, étant donné l'efficacité prouvée de ces produits pour la séparation eau/CO₂, mais n'est pas privilégiée au regard des réactifs perfluorés requis, ainsi que de des manipulations délicates.

Bibliographie :

Image en page de garde : Alves, Rodrigo L.O.R., Mateus A. Silva, Carlos E.C. Consentini, et al. « Hormonal Combinations Aiming to Improve Reproductive Outcomes of Bos Indicus Cows Submitted to Estradiol/Progesterone-Based Timed AI Protocols ». *Theriogenology* 169 (juillet 2021): 89-99. <https://doi.org/10.1016/j.theriogenology.2021.04.007>.

[1] Global Energy Monitor, CREA, E3G, Reclaim Finance, Sierra Club, SFOC, Kiko Network, CAN Europe, Bangladesh Groups, Trend Asia, ACJCE, Chile Sustentable, POLEN, ICM, and Arayara (2024, avril) « Boom and Bust Coal 2024 Tracking the global coal plant pipeline. » *Global Energy Monitor*.

<https://globalenergymonitor.org/report/boom-and-bust-coal-2024/>

[2] Hack J, Maeda N, Meier DM. « Review on CO₂ Capture Using Amine-Functionalized Materials. » *ACS Omega* 7, n° 44 (2022): 39520-39530.

<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03385>

[3] Cheng C-Y, Kuo C-C, Yang M-W, Zhuang Z-Y, Lin P-W, Chen Y-F, Yang H-S, Chou C-T. CO₂ Capture from Flue Gas of a Coal-Fired Power Plant Using Three-Bed PSA Process. *Energies*. 2021; 14(12):3582. <https://doi.org/10.3390/en14123582>

[4] Jian-Bin Lin *et al.*, « A scalable metal-organic framework as a durable physisorbent for carbon dioxide capture ». *Science* 374,1464-1469(2021).

<https://doi.org/10.1126/science.abi7281>

[5] Yusuf, Vadia Foziya, Naved I. Malek, et Suresh Kumar Kailasa. « Review on Metal–Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment ». *ACS Omega* 7, n° 49 (2022): 44507-31. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05310>.

[6] Xiao, Cao, Jindou Tian, Qihui Chen, et Maochun Hong. « Water-Stable Metal–Organic Frameworks (MOFs): Rational Construction and Carbon Dioxide Capture ». *Chemical Science* 15, n° 5 (2024): 1570-610. <https://doi.org/10.1039/D3SC06076D>.

[7] Nouar, Farid, Georges Mouchaham, et Christian Serre. « Metal-Organic Frameworks (MOFs) - Fabrication, propriétés et applications ». *Étude et propriétés des métaux*, publication en ligne anticipée, décembre 2021. <https://doi.org/10.51257/a-v1-m4795>.

[8] Kong, Ming, Linjiang Song, Heping Liao, et al. « A Review on Development of Post-Combustion CO₂ Capture Technologies: Performance of Carbon-Based, Zeolites and MOFs Adsorbents ». *Fuel* 371 (septembre 2024): 132103. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132103>.

[9] Pichon A.; Lazuen-Garay A.; James S. L. « Solvent-free synthesis of a microporous metal–organic framework ». *CrystEngComm* 2006, 8 (3), 211–214. <https://doi.org/10.1039/b513750k>

[11] Khan, Saleem Nawaz, Ming Zhao, Faheem Abbas, et Francis M. Enejekwu. « Engineering Strategies and Structural-Property Relationships of Metal-Organic Frameworks (MOFs) toward Enhanced CO₂ Adsorption ». *Chemical Engineering Science* 320 (janvier 2026): 122626. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2025.122626>.

[12] Rajendran, Arvind, George K. H. Shimizu, et Tom K. Woo. « The Challenge of Water Competition in Physical Adsorption of CO₂ by Porous Solids for Carbon Capture Applications – A Short Perspective ». *Advanced Materials* 36, n° 12 (2024): 2301730. <https://doi.org/10.1002/adma.202301730>.

[13] Zhao, Jie, Shuai Deng, Li Zhao, et al. « Synergistic and Competitive Effect of H₂O on CO₂ Adsorption Capture: Mechanism Explanations Based on Molecular Dynamic Simulation ». *Journal of CO₂ Utilization* 52 (octobre 2021): 101662. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101662>.

- [14] Oktavian, Rama, Ruben Goeminne, Lawson T. Glasby, et al. « Gas Adsorption and Framework Flexibility of CALF-20 Explored via Experiments and Simulations ». *Nature Communications* 15, n° 1 (2024): 3898. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-48136-0>.
- [15] Pereira, Daniel, Mariana Sardo, Ricardo Vieira, Ildelfonso Marín-Montesinos, et Luís Mafra. « Enhancing CO₂ Capture Via Fast Microwave-Assisted Synthesis of the CALF-20 Metal–Organic Framework ». *Inorganic Chemistry* 64, n° 7 (2025): 3302-10. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c04727>.
- [16] Borzehandani, Mostafa Yousefzadeh, Majid Namayandeh Jorabchi, Emilia Abdulmalek, Mohd Basyaruddin Abdul Rahman, et Muhammad Alif Mohammad Latif. « Exploring the Potential of a Highly Scalable Metal-Organic Framework CALF-20 for Selective Gas Adsorption at Low Pressure ». *Polymers* 15, n° 3 (2023): 760. <https://doi.org/10.3390/polym15030760>.
- [17] Gopalsamy, Karuppasamy, Dong Fan, Supriyo Naskar, Yann Magnin, et Guillaume Maurin. « Engineering of an Isoreticular Series of CALF-20 Metal–Organic Frameworks for CO₂ Capture ». *ACS Applied Engineering Materials* 2, n° 1 (2024): 96-103. <https://doi.org/10.1021/acsaenm.3c00622>.
- [18] Chen, Zhihengyu, Ching-Hwa Ho, Xiaoliang Wang, et al. « Humidity-Responsive Polymorphism in CALF-20: A Resilient MOF Physisorbent for CO₂ Capture ». *ACS Materials Letters* 5, n° 11 (2023): 2942-47. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.3c00930>
- [19] Naskar, Supriyo, Dong Fan, Aziz Ghoufi, et Guillaume Maurin. « Microscopic Insight into the Shaping of MOFs and Its Impact on CO₂ Capture Performance ». *Chemical Science* 14, n° 38 (2023): 10435-45. <https://doi.org/10.1039/D3SC04218A>.
- [20] Zhang, Chen, Tingyu Su, Xinqi Zhang, Duoyong Zhang, Tao Xuan, et Liwei Wang. « Porous Core-membrane Microstructured Nanomaterial Composed of Deep Eutectic Solvents and MOF-808 for CO₂ Capture ». *ChemSusChem* 16, n° 24 (2023): e202300864. <https://doi.org/10.1002/cssc.202300864>.
- [21] Gebremariam, Solomon K., Anish Mathai Varghese, Suresh Kuppireddy, et al. « MOF@MOF Core-Shell Hybrid Adsorbents with Controlled Water Vapor Affinity towards Enhanced and Steady CO₂ Capture in Moist Conditions ». *Carbon Capture Science & Technology* 14 (mars 2025): 100356. <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2024.100356>.

- [22] Choe, Jong Hyeak, Jeoung Ryul Park, Yun Seok Chae, et al. « Shaping and Silane Coating of a Diamine-Grafted Metal-Organic Framework for Improved CO₂ Capture ». *Communications Materials* 2, n° 1 (2021): 3. <https://doi.org/10.1038/s43246-020-00109-8>.
- [23] Zhang, Wang, Yingli Hu, Jin Ge, Hai-Long Jiang, et Shu-Hong Yu. « A Facile and General Coating Approach to Moisture/Water-Resistant Metal–Organic Frameworks with Intact Porosity ». *Journal of the American Chemical Society* 136, n° 49 (2014): 16978-81. <https://doi.org/10.1021/ja509960n>.
- [24] Das, Rajesh, He Li, Hayden A. Evans, Zeyu Deng, Dan Zhao, et Anthony K. Cheetham. « Hydrophobic Metal–Formate Composites for Efficient CO₂ Capture ». *Journal of the American Chemical Society* 147, n° 10 (2025): 8377-85. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c16131>.
- [25] Noorani, N., Mehrdad, A. Impregnation of amine functionalized deep eutectic solvents in NH₂-MIL-53(Al) MOF for CO₂/N₂ separation. *Sci Rep* 13, 13012 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-40191-9>
- [26] Lu, Q., Li, H., Cai, C. & Tan, Z. Hydrophobic deep eutectic solvent-based eutectogels for long-term humidity resistance and multifunctional sensing, *Mater. Horiz.*, 2025, 12, 9801–9807. DOI: 10.1039/D5MH01293G
- [27] Saxena, P.; Shukla, P. A Comparative Analysis of the Basic Properties and Applications of Poly (Vinylidene Fluoride) (PVDF) and Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polym. Bull.* 2022, 79 (8), 5635–5665. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03790-y>.
- [28] Kalaj, M.; Bentz, K. C.; Ayala, S.; Palomba, J. M.; Barcus, K. S.; Katayama, Y.; Cohen, S. M. MOF-Polymer Hybrid Materials: From Simple Composites to Tailored Architectures. *Chem. Rev.* 2020, 120 (16), 8267–8302. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00575>.
- [29] ELVERS, B. et al. (Eds.). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 7th ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. (Capítulo: Poly(Vinylidene Fluoride)).
- [30] URBEN, P. G. (Ed.). *Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards*. 8th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2017. (Verbetes: 1,1-Difluoroethylene e Polymerization Incidents).

[31]- EBNESAJJAD, S. Fluoroplastics, Volume 2: Melt Processible Fluoropolymers - The Definitive User's Guide and Data Book. 2nd ed. Oxford: William Andrew/Elsevier, 2016. (Capítulo: Safety, Hygiene, and Disposal).

[32] European Chemicals Agency (ECHA). (2023). Annex XV Restriction Report: Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs). Helsinki, Finland.
<https://echa.europa.eu/documents/10162/f605d4b5-7c17-7414-8823-b49b9fd93ada>

[33] Patra, Niranjana, Prathipati Ramesh, and Ștefan Țălu. 2025. "Advancements in Cellulose-Based Materials for CO₂ Capture and Conversion" *Polymers* 17, no. 7: 848.
<https://doi.org/10.3390/polym17070848>

[34] Hee-Gweon Woo, Hong Li (2011), *Advanced Functional Materials* (in German), Springer Science & Business Media, p. 23, ISBN 978-3-642-19077-3

[35] Ebnesajjad, Sina. « Surface Preparation of Thermoplastics, Thermosets, and Elastomers ». In *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*. Elsevier, 2014.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-26435-8.00008-3>.

[36] « Polysulfone (PSU - PESU - PPSU) - Base de données Plastiques, risque et analyse thermique - INRS »

[37] Zhang, Jinfeng, et al. « Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) As a Green Alternative to *N,N*-Dimethylformamide (DMF) in MOF Synthesis ». *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 4, n° 12, décembre 2016, p. 7186-92.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02115>

[38] Wang, Lingyu, et al. « Porous MOF-808@PVDF Beads for Removal of Iodine from Gas Streams ». *RSC Advances*, vol. 10, n° 73, 2020, p. 44679-87. pubs.rsc.org,
<https://doi.org/10.1039/D0RA08741F>

[39] Tanh Jeazet, Harold B., et al. « Increased Selectivity in CO₂/CH₄ Separation with Mixed-Matrix Membranes of Polysulfone and Mixed-MOFs MIL-101(Cr) and ZIF-8 ». *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2016, n° 27, septembre 2016, p. 4363-67.
<https://doi.org/10.1002/ejic.201600190>

[40] Fiches toxicologiques de l'INRS (consultées sur <https://www.inrs.fr/>)

[41] Paulina Wiśniewska, Józef Haponiuk, Mohammad Reza Saeb, Navid Rabiee, Sidi A. Bencherif, « Mitigating metal-organic framework (MOF) toxicity for biomedical applications », *Chemical Engineering Journal*, Volume 471, 2023, 144400, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144400>.

[42] Fiches de sécurité trouvées sur le site internet de l'entreprise Carl Roth

[43] Shushan Yuana, Dieter Strobbe, Jean-Pierre Kruth, Peter Van Puyvelde, Bart Van der Bruggena, « Super-hydrophobic 3D printed polysulfone membrane with a switchable wettability by self-assembled candle soot for efficient gravity-driven oil/water separation », *J. Mater. Chem. A*, 2017,5, 25401-25409 <https://doi.org/10.1039/C7TA08836A>

retour copil innovation

COPIL : Inspiration (23 octobre 2025)

Note de rapport : 17/20

Précision du cahier des charges 4,5/5

Les étudiants ont-ils bien compris le cahier des charges initial même s'ils ont pu en dévier au cours de leur travail ?

Commentaires : Les étudiants ont compris le cahier des charges. Ils ont pris contact avec le client et leur tuteur. Plusieurs voies d'exploration nouvelles sont proposées. Les voies d'exploration fonctionnent mais sont déjà discutées dans la littérature. Il manque encore l'originalité.

Bibliographie 5/5

Le travail fait- il suffisamment appel à la littérature (scientifique, internet, brevets ...) ?

Commentaires et suggestions : Le travail de recherche bibliographique est conséquent et prend en compte l'évolution du domaine jusqu'à aujourd'hui.

Rigueur scientifique 3,5/5

Les références sont- elles bien citées dans le texte, les procédés et techniques décrits dans le rapport sont-ils bien analysés ?

L'objectif et la problématique sont clairement posés. Les différentes solutions sont bien exposées. Bien que cités, il manque la description des procédés de fabrication, de traitement, et de caractérisation des MOF (dans le rapport). Cela aurait pu aider pour (1) trouver une innovation potentiel des procédés et techniques et (2) commencer à proposer des protocoles pour la partie pratique.

Quantité de Travail 4/5

Le rapport laisse-t-il apparaître la trace d'une trace d'un travail important ?

La quantité de travail bibliographique est conséquent. La structure et l'expression du rapport sont respecte les conventions scientifiques. Le texte et les figures sont claires. Il manque le travail de restitution des procédés et techniques. Des détails de forme : Références dans l'introduction, style à homogénéiser (CO₂, CO₂), tableau sur deux pages