

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre
Série

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme

DOCTORAT 3^{ème} CYCLE

Option

CHIMIE ANALYTIQUE

**ETUDE DE LA PHOTODÉGRADATION DE POLLUANTS
ORGANIQUES INDUITE PAR LES POLYMÈRES DE
COORDINATIONS « CPS » EN SOLUTION AQUEUSE**

Par :

M^{me} Adala Amina

Devant le jury

Président	Pr. Abdelaziz BOULKAMH	Université des Frères Mentouri, Constantine 1
Rapporteur	Pr. Nadra DEBBACHE	Université des Frères Mentouri, Constantine 1
Examineur	Pr. Lamia BENDJEDDOU	Université des Frères Mentouri, Constantine 1
Examineur	Pr. Abdelatif MESSAOUDI	Université Hadj Lakhder Batna 1
Examineur	Pr. Belkacem NESSARK	Université Ferhat Abbas-Sétif 1

Soutenance prévue 11 décembre 2022

Remerciements

Avant de commencer à lire les travaux, prenez quelques minutes de détente pour comprendre la richesse des échanges tant scientifiques que personnels que j'ai eu la chance de pouvoir vivre durant ces années avec une multitude de personnes à qui je consacre cet humble page de remerciements. « Et oui », ma thèse, comme bien d'autres, a nécessité de nombreux efforts de motivations et de patience qui n'aurait pu aboutir sans la contribution et le soutien d'un grand nombre de personnes.

Merci à Madame N. DEBBACHE , ma directrice de thèse. Bien au-delà d'un regard extérieur vous m'avez fait part de votre œil d'expert et de spécialiste dans le domaine. Merci pour votre vision globale et votre caractère humain. Vos formulations lyriques et votre esprit critique m'ont bien souvent impressionnée et demeureront pour moi une référence.

Je tiens à remercier T. SEHILI, professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine 1 et directeurs du Laboratoire des sciences et technologies de l'environnement, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire pour réaliser ce travail de thèse.

Le jury de thèse, composé de 4 membres, dont la diversité des spécialités, des origines et des intérêts a permettra une discussion finale très riche et fort intéressante à mes yeux.

Mes remerciements vont à Monsieur A. BOULKAMH , Professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine 1 , qui m'a fait un grand honneur de présider le jury. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.

Mes remerciements vont également à Madame L. BENJEDDOU, Professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine 1, qui m'a fait l'immense plaisir d'accepter d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Que Monsieur A. MESSAOUDI, Professeur à Université de Batna veuille trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en me faisant l'honneur de participer au jury.

J'adresse également mes sincères remerciements à Mr. B. NESSARK, professeur à l'université Sétif 1, qui a bien voulu me faire l'honneur et le privilège d'examiner cette thèse.

Il m'est particulièrement agréable d'adresser mes plus vifs remerciements à Madame N. SERAGHNI, pour sa disponibilité et ses conseils durant la réalisation de ma thèse.

Merci du fond du cœur à mes chères amies, Imene, besma , pour leur amitié, gentillesse et soutien moral. Ainsi aux membres de l'**LSTE**, Wassila , Sihem, Lamia, chacun a contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

A mes parents,

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne saura vous exprimer la profondeur de mes sentiments.

A mes aimables sœurs et frères,

Qu'ils ont été d'un très grand soutien pendant toutes ces années d'études.

A tous ceux qui me sont chers

Liste des abréviations

POA Procédés d'oxydation avancée
CPs Polymères de coordination
MEB Microscope électronique à balayage
EDS Analyse par dispersion des électrons
DRX Diffraction des rayons X
IBP Ibuprofène
HPLC Chromatographie liquide haute performance
UHPLC/ESI-MS Chromatographie liquide Ultra-haute performance couplée à la spectrométrie de masse équipée d'une source d'ionisation electrospray
GC/MS Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
COT Carbone organique totale
HA Acides humiques
AOS Etat d'oxydation moyen
DCO Demande chimique en oxygène
DBO Demande biologique en oxygène
HRT Temps de rétention hydraulique
SBR Réacteur biologique séquentiel
pKa Constante d'acidité
k Constante de vitesse
 λ Longueur d'onde
UV Ultra-violet
IR Spectroscopie Infrarouge
PZC Point de Charge Zéro
BV Bande de valence
BC Bande de conduction
e- électron
h+ Trou positif
PEG Polyéthylène glycol
DL50 Dose létale médiane
CL50 Concentration létale médiane
LogP_(oct-eau) Coefficient de partage octanol/eau
LDH Hydroxydes doubles lamellaires
LCMCT Transfert de charge Ligand-Métal

Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
I Chapitre I : Synthèse bibliographique.....	5
I.1 Généralités sur les produits pharmaceutiques.....	5
I.1.1 Définition.....	5
I.1.2 Historique.....	5
I.1.3 Les produits pharmaceutiques dans l'environnement.....	6
I.1.3.1 Origine.....	6
I.1.3.2 Devenir des produits pharmaceutiques dans les stations d'épuration.....	8
I.1.3.3 Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement.....	9
I.1.3.4 Toxicité des produits pharmaceutiques.....	10
I.1.3.5 Politique environnementale.....	10
I.1.4 Ibuprofène.....	11
I.1.4.1 Définition.....	11
I.1.4.2 Présence dans l'environnement.....	13
I.1.4.3 Méthodes d'élimination.....	13
I.1.4.3.1 Dégradation de l'ibuprofène par les méthodes classiques.....	13
a) Elimination par adsorption.....	13
b) Elimination biologique.....	14
c) Elimination par l'ozone.....	14
I.1.4.3.2 Elimination par les procédés photocatalytiques.....	15
a) Photolyse.....	15
b) Photocatalyse homogène.....	16
c) Photocatalyse hétérogène.....	16
I.2 Présentation des polymères de coordination CPs (MOFs).....	18
I.2.1 Terminologie et définition.....	18
I.2.2 Formation – Synthèse.....	22
I.2.3 Propriétés des MOFs.....	23
• Porosité.....	23
• Flexibilité.....	25
• Hydrophilie/Hydrophobie.....	27
I.2.4 Stabilité des MOFs.....	29
I.2.5 Classification des MOFs.....	30
I.2.5.1 Classification par connectivité.....	30
I.2.5.2 Classification par dimension structurale.....	31
I.2.5.3 Classification d'après les métaux contenus dans les polymères.....	32
I.2.6 Applications.....	34
I.2.7 Avantages et limitations des MOFs.....	39
Références Bibliographiques.....	41
II Chapitre II : Techniques expérimentales.....	55
II.1 Substrats et réactifs.....	55
II.2 Préparation des solutions.....	55
• Dosage de Zn(II).....	56
• Dosage du peroxyde d'hydrogène.....	56
• Dosage des radicaux hydroxyles.....	56
II.3 Dispositifs d'irradiation.....	56
II.3.1 Irradiation polychromatique (300 nm λ <math>< 450\text{ nm}</math>).....	56
II.3.2 Irradiation monochromatique à 254 nm.....	57
II.3.3 Irradiations en lumière solaire naturelle.....	58
II.3.4 Dispositif d'irradiation SUNTEST CPS+.....	59
II.4 Méthodes d'analyses.....	60
II.4.1 Méthodes de dosage chimique.....	60

• Dosage du Zn(II).....	60
• Dosage du peroxyde d'hydrogène.....	61
• Dosage des radicaux hydroxyles.....	62
• La demande chimique en oxygène (DCO).....	63
II.4.2 Méthodes spectroscopiques d'analyse.....	64
➤ Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	64
➤ Chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	65
➤ GC-MS.....	66
II.5 Synthèse et caractérisation des matériaux photocatalyseurs.....	68
II.5.1 Synthèse des matériaux photocatalyseurs.....	68
• Le photocatalyseur a pour structure $\{[\text{Zn}(\text{II})(\text{BIPY})(\text{Pht})].\text{H}_2\text{O}\}_n$	68
• Le photocatalyseur CP2 formée $\{[\text{Zn}(\text{II})(\text{HYD})(\text{Pht})]\}_n$	68
II.5.2 Caractérisation des photocatalyseurs CP1 et CP2.....	69
II.6 Démarche expérimentale.....	71
Références.....	73
III Chapitre III : Résultats et discussion.....	75
III.1 Comportement de l'ibuprofène en solution aqueuse.....	75
III.1.1 Propriétés physico-chimiques.....	75
III.1.2 Comportement de l'ibuprofène sous irradiation lumineuse.....	79
III.1.2.1 Photolyse de l'ibuprofène à $\lambda=254$ nm.....	79
III.1.2.2 Photolyse assistée ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) à $\lambda=254$ nm.....	82
III.1.2.3 Photolyse assistée ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$) à $\lambda=254$ nm.....	85
III.1.2.4 Photolyse de l'ibuprofène à $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$	92
III.1.2.5 Influence du peroxyde d'hydrogène.....	94
III.1.2.6 Influence des persulfates à λ irradiation = 365 nm.....	95
Conclusion.....	96
III.2 PRESENTATION DES COMPOSES DE COORDINATION « CPS ».....	97
III.2.1 Caractérisation des CPS.....	97
III.2.1.1 Caractérisation du CP1.....	97
III.2.1.2 Caractérisation du CP2.....	103
III.2.2 Comportement des semi-conducteurs en suspensions en solution aqueuse.....	108
III.2.2.1 CP1.....	108
III.2.2.1.1 Comportement du CP1 en solution aqueuse à l'obscurité.....	108
III.2.2.1.2 Dissolution du polymère de coordination CP1 en milieu acide.....	109
III.2.2.2 CP2.....	110
III.2.2.2.1 Comportement du polymère CP2 à l'obscurité.....	110
III.2.2.2.2 Dissolution du polymère de coordination CP2 en milieu acide.....	110
Conclusion.....	111
III.3 Dégradation de l'ibuprofène Photoinduite par les CPS.....	113
III.3.1 Etude du mélange substrat / CPS.....	113
• Capacité d'adsorption.....	113
• Détermination du temps d'équilibre.....	114
• Ordre cinétique de l'adsorption.....	115
• Modèle du pseudo premier ordre.....	115
• Modèle de pseudo- deuxième ordre.....	116
• Isothermes d'adsorption.....	117
• Isotherme de Langmuir.....	117
• Isotherme de Freundlich.....	118
• Détermination de la surface spécifique des CPS.....	120
III.3.2 Etude du mélange IBP-CPS en présence de lumière.....	121
III.3.2.1 Etude paramétrique.....	123
✓ Effet de la concentration des CPS.....	123
✓ Effet de la valeur initiale du pH.....	124
✓ Effet de la concentration du substrat.....	125

III.3.2.2	Etude analytique.....	126
✓	Identification des sous-produits.....	127
III.3.2.3	Etude mécanistique.....	128
✓	Mécanisme de dégradation proposé.....	132
III.3.3	Minéralisation.....	135
III.3.4	Réutilisation.....	135
	Conclusion.....	136
III.4	Dégradation de l'IBP dans les systèmes combinés.....	142
III.4.1	Photodégradation de l'Ibuprofène dans le système CPs/H ₂ O ₂ /UV.....	142
III.4.1.1	Etude du mélange IBP-CPs-H ₂ O ₂	144
III.4.1.1.1	Etude du système Substrat-CPs-H ₂ O ₂ en absence de lumière.....	144
III.4.1.1.2	Etude du mélange CPs/IBP/H ₂ O ₂ sous irradiation.....	145
III.4.1.2	Etude paramétrique.....	147
✓	Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène.....	147
✓	Effet de pH.....	149
✓	Effet de la concentration du substrat.....	150
III.4.1.3	Etude analytique.....	151
✓	Identification des sous-produits et mécanisme de dégradation.....	152
III.4.1.4	Etude mécanistique.....	154
III.4.1.5	Minéralisation.....	157
III.4.1.6	Réutilisation.....	158
III.4.2	Photodégradation de l'Ibuprofène dans le système CPs/S ₂ O ₈ ²⁻ /UV.....	159
III.4.2.1	Etude du mélange IBP-CPs-S ₂ O ₈ ²⁻	161
III.4.2.1.1	Etude du système Substrat-CPs-S ₂ O ₈ ²⁻ en absence de lumière.....	161
III.4.2.2	Etude du mélange CPs/IBP/S ₂ O ₈ ²⁻ sous irradiation.....	163
III.4.2.3	Etude paramétrique.....	164
✓	Effet de la concentration des persulfates.....	164
✓	Effet de pH.....	165
✓	Effet de la concentration du substrat.....	167
III.4.2.4	Etude analytique.....	168
✓	Identification des sous-produits et mécanisme de dégradation.....	170
III.4.2.5	Etude mécanistique.....	171
✓	Implication des radicaux •OH et SO ₄ ⁻	171
✓	Mécanisme de dégradation proposé.....	173
III.4.2.6	Minéralisation.....	175
III.4.2.7	Réutilisation.....	175
	Conclusion.....	176
III.5	Photodégradation de l'IBP dans les conditions environnementales.....	183
III.5.1	Système simple IBP/CP1.....	184
III.5.2	Système combiné IBP/CP1/H ₂ O ₂	185
III.5.3	Système combiné IBP/CP1 /S ₂ O ₈ ²⁻	186
III.5.4	Influence des ions inorganiques sur la photodégradation de l'IBP.....	187
III.5.4.1	Ions bicarbonate.....	187
III.5.4.2	Ions chlorure.....	188
III.5.5	Effet des métaux sur la dégradation de l'IBP.....	191
	Conclusion.....	192
	CONCLUSION GENERALE.....	196

Introduction générale

Introduction Générale

Introduction générale

Au cours de ces dernières décennies, la pollution de l'environnement aquatique par la présence massive des produits pharmaceutiques persistants dans les effluents d'eaux usées provenant des industries ou même des utilisations quotidiennes est devenue un problème environnemental émergent qui nécessite une attention particulière. La contamination des eaux souterraines ou superficielles par ces produits médicamenteux impose d'importantes menaces sur les ressources en eau et la santé publique. Certains types de ces polluants dans l'eau et le sol sont des molécules organiques complexes qui sont souvent difficiles à dégrader, tels que, les anticancéreux, les antibiotiques, les hormones, les anti-inflammatoires,...etc. Malgré les faibles concentrations des anti-inflammatoires détectés, leur présence dans les eaux environnementales est une préoccupation, parce qu'ils pourraient perturber l'écologie microbienne, augmenter la prolifération des agents pathogènes résistants aux anti-inflammatoires, et pourraient constituer une menace pour la santé humaine.

La préoccupation environnementale n'est pas nécessairement liée au volume élevé de production de produits pharmaceutiques en soi, mais aussi liée à leur persistance et l'activité biologique critique dans l'environnement, telle que la toxicité, l'altération du comportement et la productivité biologique (toxicité sublétales) ou troubler les fonctions génétiques d'un organisme (toxicité chronique ou insidieuse). Par conséquent, il est important de développer des méthodes d'élimination de ces produits afin de d'éviter leur entrée dans les milieux naturels.

L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est l'un des produits pharmaceutiques les plus consommés dans le monde entier [Skoumal et al., 2009]. Même si l'ibuprofène peut être dégradé par voie biologique, le risque environnemental de sa présence dans l'eau reste toujours élevé à cause de la formation des produits intermédiaires générés au cours de la dégradation biologique [Méndez-Arriaga et al., 2009]. De ce fait, nous avons choisi l'ibuprofène comme médicament modèle dans ce travail en raison de son grand volume de prescription et de sa présence prouvée dans les effluents des stations d'épuration et dans les eaux naturelles. L'oxydation chimique visant à la minéralisation ou la production de composés inoffensifs ou biodégradables par l'utilisation d'oxydants apparaît comme une méthode appropriée [Kraft et al., 2003]. D'autre part, les travaux antécédents effectués par Procédés d'Oxydation Avancée (POA) portant sur l'élimination de l'ibuprofène ont conduit à des

Introduction Générale

résultats prometteurs [Méndez-Arriaga et al., 2009]. Cependant, ces procédés présentent certains inconvénients par rapports à leur application réelle.

Le traitement photocatalytique se présente comme une technologie de choix simple et économique pour la dépollution des eaux usées. Comparée à d'autres méthodes, la photocatalyse se développe rapidement et attire d'avantage l'attention des chercheurs en raison de ses nombreux avantages telles que l'utilisation des matériaux à faible coût et la minéralisation de divers composés organiques. Différents types de matériaux tels que les semi-conducteurs, les zéolithes dopées avec des métaux nobles, des complexes métalliques etc... ont été explorés pour la photocatalyse hétérogène.

Une nouvelle voie consiste à développer des photocatalyseurs écologiques et efficaces : les Polymères de Coordination (CPs). Réunissant la régularité structurelle et la facilité synthétique ils fournissent une offre importante pour répondre à la photodégradation. L'utilisation de ces MOFs « CPs » en tant que photocatalyseur hétérogène n'a connu un essor que très récemment. Le MOF-5, le premier dicarboxylate de zinc poreux, a montré cependant une forte absorption dans l'UV- visible avec une photoactivité et une photostabilité importante.

Dans le but de combiner la stabilité chimique et une photoactivité sous irradiation dans le domaine de l'UV-visible, rarement observée dans les MOFs, ces travaux de thèse ont visé à la conception de nouveaux polymères de coordination poreux cristallins actifs en photocatalyse. L'étape initiale a consisté à choisir un système ligand/cation métallique pouvant répondre à nos objectifs. Tout d'abord, nous avons choisi le Zn(II) en raison des propriétés photocatalytiques bien établies de ZnO. En plus, ce cation métallique divalent (valence élevée) permettra d'accéder, *a priori*, à des systèmes avec des liaisons cation-ligand fortes et donc des solides stables chimiquement. En outre, l'absorption de la lumière dans l'UV- visible a toujours été associée à l'absorption intrinsèque du ligand.

Ces observations orientent vers des stratégies efficaces pour atteindre notre objectif principal à savoir :

1. L'utilisation de ligands organiques bidenté (acide téréphtalique, 4,4' bipyridine et 8-hydroxyquinoline). Ces derniers présentent un intérêt particulier dû à la présence de la fonction amine et carboxylique, qui associée au Zn(II), peut engendrer **un renforcement de la stabilité chimique dans des milieux neutres ou/et basiques** conjugué à **une absorption importante de la lumière dans l'UV- visible**.
2. L'utilisation de complexes moléculaires, oxo-clusters et/ou des structures polymériques (1D) préformées comme une source de Zinc. Ces composés représentent une opportunité

Introduction Générale

particulière en raison de leur réactivité plus faible que celle des hydroxydes de zinc. Celle-ci peut être plus facilement contrôlée et permettra, *a priori*, de limiter la vitesse de précipitation du MOF et donc à améliorer la cristallinité.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de trois chapitres principaux :

Le Chapitre I-Etude bibliographique porte sur les généralités sur les substances pharmaceutiques et plus particulièrement l'ibuprofène, sa présence dans l'environnement, sa toxicité suivi par une synthèse des travaux réalisés sur la dégradation de l'ibuprofène par les procédés classiques et photochimiques. Une seconde partie se focalise sur la présentation de l'état de l'art des solides hybrides poreux cristallins « MOFs » : historique, méthodes de synthèse, stabilité et applications potentielles.

Le Chapitre II-Techniques expérimentales porte sur les produits et solutions chimiques, les instruments et méthodes d'analyse employés au cours de ce travail.

Le travail effectué dans ce cadre est présenté dans le **Chapitre III-Résultat et discussion** structuré en cinq sous- chapitres.

Dans le premier sous chapitre, nous présenterons les résultats de la dégradation de l'ibuprofène par différents procédés photochimiques en milieu homogène, afin mettre en évidence la contribution de la photolyse dans nos conditions expérimentales et de déterminer les différents paramètres gouvernant ces processus.

Le deuxième sous chapitre est consacré à la caractérisation des CPs en utilisant plusieurs techniques à savoir DRX , FTIR , Analyse élémentaire , TGA , Volatamétrie cyclique.

Dans le troisième sous chapitre nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus en absence et en présence de lumière et qui ont concerné le mélange IBP/ CPs.

En absence de lumière, l'étude de l'adsorption de l'IBP sur les CPs a été réalisée pour mettre en évidence la contribution du matériau dans l'élimination polluant par voie physique. En présence de lumière, l'étude de la dégradation de l'IBP dans le mélange IBP/ CPs permettra de rendre compte de l'élimination du polluant jusqu'à sa minéralisation. L'optimisation de certains paramètres expérimentaux tels que le pH, la concentration des CPs et du substrat a été abordée. Une étude mécanistique a été entamée dans une tentative d'élucider un mécanisme réactionnel de la dégradation de l'IBP par CP1 .

Le quatrième sous chapitre porte sur l'amélioration du système précédent par ajout H_2O_2 et $S_2O_8^{2-}$ connus comme activateurs. En effet, l'étude de la dégradation et la minéralisation de l'ibuprofène en présence des CPs dans les systèmes combinés (IBP/CPs/ H_2O_2 et IBP / CPs / $S_2O_8^{2-}$) permet de rendre compte de l'importance de ces procédés dans la dépollution. Certains paramètres sur le cours de la réaction ont été également pris en compte.

Introduction Générale

Dans le cinquième sous chapitre une approche environnementale du devenir de l'IBP en solution aqueuse était nécessaire pour mettre en évidence la faisabilité de ce système sous irradiation solaire. Pour se rapprocher du système réel, les éléments présents naturellement dans le milieu aquatique (ions inorganiques et ions métalliques) ont été introduits dans le mélange CPs/IBP à des valeurs de concentrations simulant les conditions environnementales et ont apporté des éléments de réponse quant à la reproduction de cette méthode dans l'environnement. Enfin une conclusion générale clôturera ce mémoire.

CHAPITRE I : SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur les substances pharmaceutiques

I.1.1. Définition

Le terme «produits pharmaceutiques» couvre une classe complexe des composés largement utilisés. Actuellement des milliers de molécules actives sont utilisées pour traiter ou pour prévenir les maladies. Chaque année des centaines de nouvelles molécules synthétisées remplacent les composés obsolètes. [1]

La notion de médicament est précisément définie en France par l'article L5111-1 du code de la santé publique :

On entend par médicament toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique. Sont notamment considérés comme des médicaments les produits diététiques qui renferment dans leur composition des substances chimiques ou biologiques ne constituant pas elles-mêmes des aliments, mais dont la présence confère à ces produits, soit des propriétés spéciales recherchées en thérapeutique diététique, soit des propriétés de repas d'épreuve. Les produits utilisés pour la désinfection des locaux et pour la prothèse dentaire ne sont pas considérés comme des médicaments. Lorsque, eu égard à l'ensemble de ses caractéristiques, un produit est susceptible de répondre à la fois à la définition du médicament prévue au premier alinéa et à celle d'autres catégories de produits régies par le droit communautaire ou national, il est, en cas de doute, considéré comme un médicament.

Les produits pharmaceutiques, qui sont conçus pour être des substances biologiquement actives, peuvent aussi être source de préoccupation par leurs interactions possibles avec les organismes non ciblés dans l'environnement mais aussi pour les humains [2,3]. Ils sont généralement lipophiles et résistants à la biodégradation, ayant ainsi le potentiel d'accumulation et de persistance dans l'environnement.[4]

En outre, les produits pharmaceutiques peuvent être stables dans l'environnement ou soumis à des transformations biotiques et/ou abiotique, et parmi les transformations abiotiques, la photodégradation est le processus d'élimination le plus important, ce qui conduit parfois à la formation de produits beaucoup plus toxiques que les composés parentaux .[5]

I.1.2. Historique :

Au début du XXe siècle, n'étaient considérés comme médicaments qu'une douzaine de molécules de synthèse, et une centaine de produits naturels. Le XXe siècle a vu l'essor des médicaments à base de molécules de synthèse produits par des laboratoires pharmaceutiques. Depuis peu, les protéines, sont de plus en plus utilisées comme médicament. Au XXIe siècle, nous utilisons des centaines de molécules de synthèse. Il ne reste que très peu de remèdes courants d'origine exclusivement naturelle.

I.1.3. Les substances pharmaceutiques dans l'environnement :

I.1.3.1. Origine :

Une fois administrés, après leur action pharmacologique, les produits pharmaceutiques sont excrétés avec les urines ou matières fécales dans l'eau sous une forme native inchangée (composé parent) et/ou sous forme de métabolites actifs qui entrent dans le système aquatique par différentes manières et à des degrés variables [6-8]. Ils peuvent remonter la chaîne trophique aquatique dans les eaux de surface, souterraines et sont même trouvés dans l'eau du robinet [9].

Les quantités atteignant les eaux de surface dépendent de plusieurs facteurs, dont certains théoriquement prévisibles, tels que le métabolisme et la dégradabilité, ainsi que d'autres imprévisibles, tels que l'élimination inadéquate [10].

Les eaux usées municipales sont la route principale qui amène les produits pharmaceutiques, après leur utilisation et l'élimination des médicaments non utilisés dans l'environnement [11]. Ces produits se retrouvent alors dans le réseau d'eaux usées et sont traités à des degrés différents dans les stations d'épuration. Il existe une autre voie de contamination du milieu naturel : les médicaments jetés avec les déchets ménagers peuvent polluer les sols et les eaux souterraines en cas d'enfouissement en décharge.

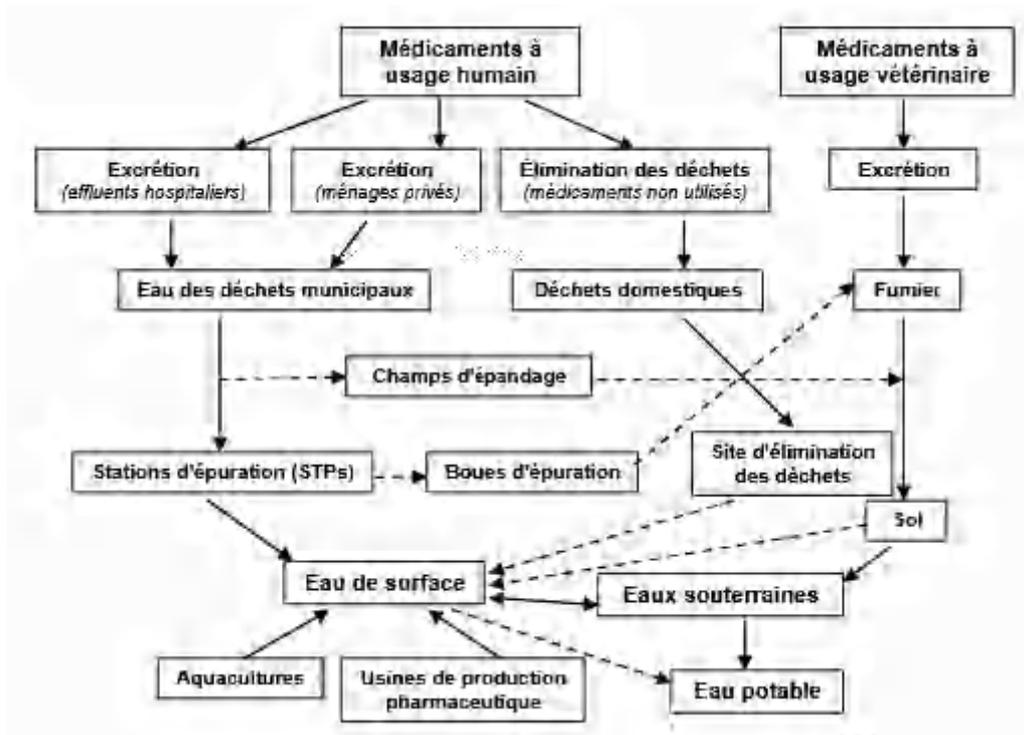


Figure I.1 : Schéma montrant les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique.

On peut également remarquer que les animaux constituent une source de pollution de l'environnement par des produits vétérinaires (notamment les antiparasitaires et antibiotiques), soit par le biais de leurs excréments (épandage du purin, contamination des sols de prairies), soient par les produits qui leur ont été administrés en usage externe. Ces produits et leurs métabolites se retrouvent alors sur les sols, puis dans les eaux superficielles par ruissellement et les eaux souterraines par lixiviation. Dans le cas où les boues d'épuration sont répandues dans les champs agricoles, la contamination des sols peut se produire par le ruissellement dans les eaux de surface mais aussi par le drainage. En outre, les produits pharmaceutiques vétérinaires peuvent entrer dans le système aquatique via l'épandage du fumier dans les champs mais aussi via l'application directe dans l'aquaculture (élevage de poissons) où les produits administrés se retrouvent directement dans les eaux superficielles et peuvent être adsorbés dans les sédiments [12]. Les eaux usées des hôpitaux, les eaux usées des usines de production et les lixiviats de décharges peuvent contenir des concentrations importantes de produits pharmaceutiques qui ne sont pas facilement dégradés/éliminés dans les usines de traitement des eaux usées (STPs) et sont déversés dans les effluents traités, conduisant à la contamination des rivières, lacs, estuaires et, eaux souterraines et même l'eau potable dans certains cas [13].

I.1.3.2. Devenir des produits pharmaceutiques dans les stations d'épuration :

Les stations d'épuration (STPs, sewage treatment plants) sont conçues pour nettoyer les eaux usées urbaines et industrielles. La qualité de l'eau sortant est généralement mesurée à l'aide de paramètres qui quantifient l'élimination de l'azote, du phosphate, des agents pathogènes, des matières particulaires et des ions métalliques. Cependant, ces usines d'exploitation ne sont pas conçues pour éliminer efficacement des polluants émergents tels que les produits pharmaceutiques [14].

D'autre part, les résidus de produits pharmaceutiques présents dans les réseaux d'eaux usées domestiques sont traités dans les stations d'épurations. Ils y sont éliminés partiellement et les métabolites formés peuvent même être hydrolysés lors du traitement biologique pour donner à nouveau le composé parent. Le rendement d'élimination des molécules pharmaceutiques dans les stations d'épuration est fonction des caractéristiques des stations, mais également des propriétés physico-chimiques des molécules en question et celles de leurs métabolites [15].

Le devenir des molécules selon leurs propriétés peut se résumer ainsi :

- Les composés biodégradables comme l'aspirine sont minéralisés en CO₂ et en eau,
- Les composés comme le bézafibrate vont s'adsorber dans les boues,
- Les composés comme l'Ibuprofène et le paracétamol se retrouveront directement dans les effluents puis dans les eaux de surface.

Il ne faut pas oublier que la transformation des produits pharmaceutiques ne signifie pas leur destruction complète : ils peuvent être dégradés en produits également actifs et aussi il faut remarquer que les métabolites sont en général plus polaires que les composés parents et se trouvent donc préférentiellement dans l'environnement aquatique [16].

Les ressources d'eau douce constituent un facteur important à considérer. Une attention croissante a été accordée à la présence de ces micropolluants dans l'environnement et dans les effluents des usines de traitement des eaux usées. En particulier dans des zones densément peuplées où de grands volumes d'eau potable sont produits à partir des eaux de rivières, comme, par exemple, à Berlin, Allemagne ou à Paris, France [17].

Les stations d'épuration ne font pas disparaître la totalité des résidus de produits pharmaceutiques. L'application des procédés d'élimination centralisés, par exemple, les procédés d'oxydation avancée, peut devenir nécessaire. Actuellement, des technologies telles que la nanofiltration, l'adsorption sur charbon actif et l'ozonation présentent un potentiel pour l'élimination des produits pharmaceutiques. Mais ces procédés ne sont pas dégradatifs ; ils séparent les polluants, et les résultats obtenus nécessitent un traitement supplémentaire pour leur destruction finale.

I.1.3.3. Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement :

La présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique a été signalée à partir du début des années 1980 [18-20]. Par la suite, plusieurs travaux scientifiques ont confirmé la présence de produits pharmaceutiques dans le milieu aqueux. Ainsi, Reddersen et al.[21], ont détecté trois produits pharmaceutiques type phénazone dans des échantillons d'eau souterraine des zones sélectionnées dans les districts du nord-ouest de Berlin, en Allemagne. Andreozzi et al.[22] ont identifié la présence de plus de 20 produits pharmaceutiques dans les effluents de sept usines de traitement des eaux usées de quatre pays européens, la France, la Grèce, l'Italie et la Suède. Al-Rifai et al.[23] ont analysé la présence de onze produits pharmaceutiques et de deux composés oestrogéniques non-stéroïdiens, entre eux la présence de l'ibuprofène dans trois usines de recyclage des eaux usées en Australie). Kuster et al. et Ginebreda et al.[24,25] ont mis en évidence la présence de médicaments et de produits de soins personnels dans le bassin du fleuve Llobregat au nord-est de l'Espagne. Gros et al. [26] ont constaté la présence d'une quarantaine de produits pharmaceutiques au long du bassin fluvial Ebro au nord-est de l'Espagne (**figure I.2**). Siemens et al.[27] ont vérifié la présence de onze produits pharmaceutiques sélectionnés dans l'écoulement des eaux usées de la zone métropolitaine de Mexique. Certains produits pharmaceutiques tels que le diazépam, le méthaqualone et des antibiotiques du groupe pénicilline ont été même détectés dans l'eau potable et dans les eaux souterraines. Très récemment, un rapport de l'organisation de santé Mondiale (World Health Organization) a publié un rapport montrant la présence des pharmaceutiques dans l'eau potable (Pharmaceuticals in Drinking Water) dans plusieurs régions du monde [WHO 2012].

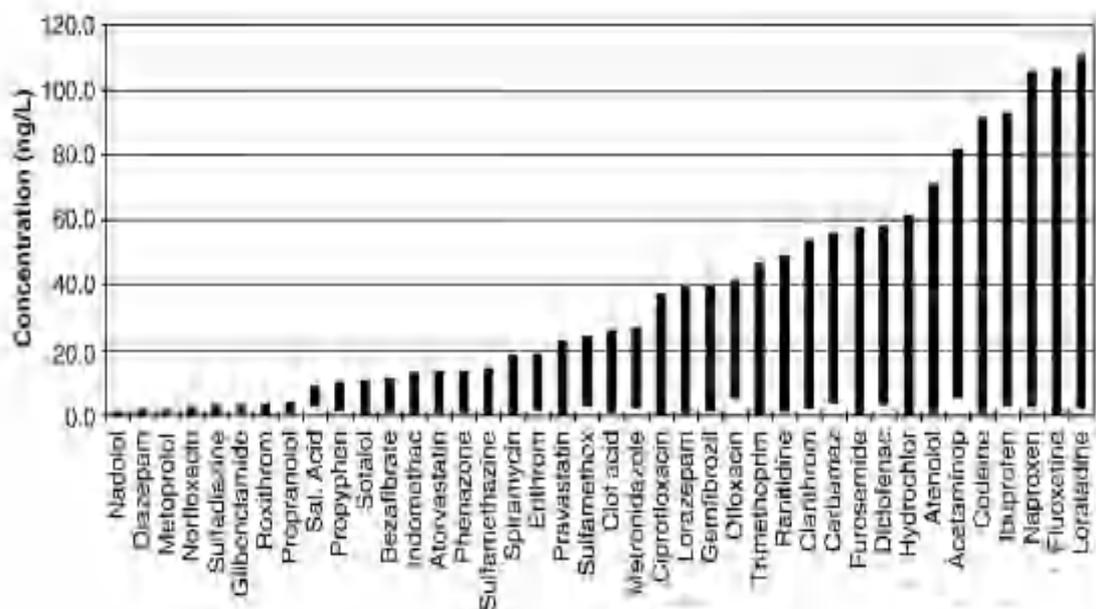


Figure I.2. Gamme de concentrations, exprimées en ng/L, détectée pour les produits pharmaceutiques les plus représentatives dans les eaux fluviales (Fleuve Ebro-Espagne) [26].

I.1.3.4. Toxicité pour les organismes vivants :

Des molécules actives peuvent contaminer les sols et les eaux superficielles. La flore et la faune locale sont donc susceptibles d'en subir des effets indésirables. En règle générale, les produits pharmaceutiques n'ont pas d'effets toxiques aigus sur les organismes aquatiques en raison de leurs faibles concentrations, dans l'ordre de ng- µg/L (la toxicité aiguë étant de l'ordre de 1-100 mg/L) mais ils peuvent montrer des effets subtils de leur introduction en continue dans l'environnement agissant comme pseudo- persistants [28].

Cleuvers [2004] a effectué une étude sur la toxicité d'un mélange de quatre médicaments anti-inflammatoires : diclofénac, ibuprofène, naproxène et l'aspirine (acide acétylsalicylique). Il a observé que la toxicité du mélange a été considérable, même à des concentrations pour lesquelles les substances individuelles ne montraient aucun effet ou seulement des effets très légers. L'auteur signale que la présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique se produit habituellement sous forme de mélanges, de ce fait une prévision précise de la toxicité des mélanges est indispensable pour l'évaluation des risques pour l'environnement. Par ailleurs, on ne peut négliger le risque que certains composés pharmaceutiques à de faibles concentrations puissent avoir un effet perturbateur endocrinien. Les médicaments hormonaux tout d'abord, mais également d'autres substances pourraient réagir différemment, à plus faibles doses sur des organismes «non-ciblés » que sur l'organisme humain.

A l'heure actuelle les effets à long terme de ces molécules sur l'environnement, leur potentiel écotoxicologique et ceux de leurs résidus, restent presque inconnus [29].

I.1.3.5. Un possible danger pour l'homme

Les eaux superficielles et souterraines constituant la ressource de production d'eau destinée à la consommation humaine. L'homme est le dernier maillon de la chaîne qui subit les conséquences de la pollution de l'eau par les médicaments.

En général, les effets sur l'être humain de cette contamination à faibles doses sont encore inconnus. Néanmoins, on ne peut négliger la nécessité d'évaluer les risques à long terme d'une exposition prolongée à des traces de produits pharmaceutiques et de leurs produits de dégradation, notamment pour certaines populations à risques comme les enfants, les fœtus et les personnes souffrant de déficiences enzymatiques [30].

I.1.3.6. Politique environnementale :

En 1965, la Communauté Economique Européenne (CEE) a commencé à réglementer les produits pharmaceutiques à travers la Directive 65/65/CEE. En 1993, l'évaluation des risques environnementaux (ERA, Environmental Risk Assessment) pour la demande d'un nouveau médicament a été stipulée par la directive 93/39/CEE modifiant la directive 65/65/CEE. Dans la même année, le règlement a détaillé les procédures pour l'enregistrement des médicaments, y compris l'évaluation des risques environnementaux, et l'établissement d'une Agence d'Evaluation des Médicaments Européenne centralisée (EMA, European Medicines Evaluation Agency). En 1994, un guide pour l'ERA de produits pharmaceutiques à usage humain contenant des organismes génétiquement modifiés (OGM) a été publié. Le document pour les médicaments non-OGM, à la fois pour usage humain et vétérinaire, a été élaboré à partir du début au milieu des années 1990. Ainsi, en 1997, un projet sur les lignes directrices pour l'ERA a été publié pour les médicaments vétérinaires non-OGM, non immunologiques. Il couvre séparément les produits pharmaceutiques agricoles et les produits de pisciculture avec des schémas détaillés, critères de décisions et de brèves listes de données de tests nécessaires pour les étapes respectives. Avec une vue sur l'harmonisation internationale avec les États-Unis et le Japon, le guide pour l'ERA de médicaments à usage vétérinaire a été rationalisée en 2000. Pour les médicaments à usage humain, la ligne directrice correspondante aux États-Unis a été publiée en 1998. Par la suite, en Janvier 2001, le CPMP (Committee for Proprietary Medicinal Products) a publié les recommandations sur l'ERA de médicaments non-OGM à usage humain [31].

Une surveillance de la contamination de l'environnement par des produits pharmaceutiques est conseillée incluant une évaluation fiable des risques pour l'environnement et, à travers la chaîne alimentaire, pour l'homme. Toutefois, ce suivi est difficile en raison du nombre excessif de produits pharmaceutiques et des métabolites, avec des produits chimiques des structures et des propriétés physico-chimiques différentes [32].

Dans la partie qui suit, une recherche a ciblé le produit pharmaceutique choisit dans notre étude qui est l'Ibuprofène où nous avons synthétisé toutes les informations se rapportant à ce médicament.

I.1.4.Ibuprofène

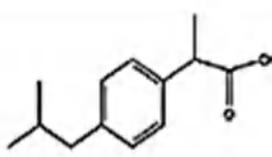
I.1.4.1.Définition

L'ibuprofène est un médicament anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique largement utilisé qui correspond à la classification de médicaments anti-inflammatoires non stéroïdien (NSAIDs) présenté au Royaume-Uni en 1969 et aux États-Unis en 1974 [33,34]. L'ibuprofène

(acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est un médicament appartenant au groupe des dérivés de l'acide propionique [35] et utilisé en médecine humaine pour fluidifier le sang et pour traiter des maux de tête, des douleurs musculaires et menstruelles douloureuses, la fièvre et l'arthrite avec des effets indésirables gastro-intestinal et hématologiques nettement moins que les autres médicaments de la même famille [36]. Les données de travaux scientifiques indiquent que l'ibuprofène n'as pas d'effet sur la prévention du VIH [37]. La biodisponibilité de ce médicament est relativement faible après l'administration par voie orale, car il est peu soluble dans l'eau, et considéré comme un médicament hydrophobe [38]. Il est commercialisé sous divers noms commerciaux, par exemple Brufen, Advil, Nurofen, Upfen, Motrin. Son numéro CAS (Chemical Abstracts Service) est 15687-27-1[39].

- **Propriétés physico-chimiques :**

Tableau I.1. Propriétés physiques et chimiques de l'ibuprofène.

Propriétés physico-chimiques	
Structure	
	
Formule chimique	$C_{13}H_{18}O_2$
Masse molaire (g/mole)	206,281
Température de fusion (°C)	75 à 77,5
Solubilité (mg/l) (25°C)	21 ^a
Kd (l/kg)	453,79
Log K _{ow}	3,44 ^b
pKa (eau, 20°C)	4,52 ^c
pKa (acétonitrile-eau, 25°C)	4,31 (± 0,04) ^d
pKa (méthanol-eau, 25°C)	4,45 (± 0,04) ^d
Tension de vapeur (Pa)	$2,47 \times 10^{-24}$
Constante de la loi de Henry (atm·m ³ /mole)	$1,5 \times 10^{-7}$

^a Scheytty et al. [2005] [40]

^b Avdeef et Tsinman, [2006] [41]

^c Rafols et al. [1997] [42]

^d Avdeef et al. [1999] [43]

I.1.4.2. Présence dans l'environnement

La présence de l'ibuprofène dans l'environnement est occasionnée par les rejets de nombreuses sources diffuses et ponctuelles. Ces sources de rejets sont difficiles à quantifier et peu d'études ont été réalisées à ce sujet [44].

Le comportement de l'ibuprofène dans les milieux aqueux n'est pas bien connu, mais peut être estimé à partir de ses caractéristiques physico-chimiques (tableau 1.1) et des conditions du milieu. Les facteurs physiques et chimiques locaux tels que le pH, la température, la dureté, la concentration de la matière en suspension et le potentiel d'oxydoréduction expliquent en grande partie le comportement environnemental des médicaments dans l'eau [44]. Ainsi, l'ibuprofène se caractérise par une faible solubilité dans l'eau (21 mg/L) et un coefficient de partage octanol-eau élevé ($\log K_{OW} = 3,44$), ce qui indique son caractère lipophile [44,45]. En plus des conditions d'écoulement et de la persistance, la sorption constitue l'un des facteurs clés contrôlant l'entrée, le transport et la transformation de cette substance dans l'environnement aquatique et dans le sous-sol [40].

Andreozzi et al. [46] ont déterminé la présence de l'ibuprofène dans les effluents de sept usines de traitement de l'eau usée de quatre pays européens avec des concentrations suivantes : France : les usines de Châtillon-sur-Chalaronne au nord-est de Lyon et de Pierre Bénite au sud de Lyon (1,82 et 0,02 $\mu\text{g/L}$ respectivement), Grèce : l'usine d'Iraklio (0,05 $\mu\text{g/L}$), Italie : les usines de Latina, Roma et Naples (0,18 ; 0,02 et 0,02 $\mu\text{g/L}$ respectivement) et Suède : l'usine de Ryaverket (7,11 $\mu\text{g/L}$). L'ibuprofène a été trouvé en une concentration de 3,59 $\mu\text{g/L}$ dans des influents de la rivière Høje en Suède Bendz et al.[47]. Al-Rifai et al.[11] ont analysé la présence de ce médicament dans une concentration de 0,7 à 10,3 $\mu\text{g/L}$ dans trois usines de recyclage des eaux usées en Australie. Kuster et al.[48] ont détecté la présence de l'ibuprofène dans six échantillons sur dix des eaux du bassin du fleuve Llobregat au nord-est de l'Espagne avec une concentration maximale de 134 ng/L. Une concentration moyenne de 7,1 $\mu\text{g/L}$ a été trouvée dans les effluents d'une usine de traitement des eaux usées située dans le sud de l'Espagne Gomez et al.[49]. Siemens et al.[50] ont vérifié la présence de l'ibuprofène dans l'écoulement des eaux usées de la zone métropolitaine de Mexico.

I.1.4.3. Méthodes d'élimination :**I.1.4.3.1. Dégradation de l'ibuprofène par les méthodes classiques :****a) Élimination par adsorption**

A.S. Mestre et al. (2007) [51] ont étudié l'adsorption de l'IBP en solution aqueuse sur deux types de charbon actif en poudre préparés à partir de déchets de liège, le CAC (activation

chimique du liège (cork)) obtenu par activation chimique avec K_2CO_3 et le CPAC (activation physique du CAC) préparé par une méthode en deux étapes, activation chimique avec K_2CO_3 suivie d'une activation à la vapeur. Les résultats obtenus indiquent que l'efficacité d'élimination est supérieure à 90% entre pH 2 et 4 et diminue lorsque les valeurs de pH augmentent à 11. Par ailleurs, la température n'a aucune influence significative sur l'adsorption de l'IBP. L'étude a montré que le CPAC est le charbon le plus efficace.

P. Banerjee et al (2016) [52] ont étudié l'efficacité des nanoplaquettes d'oxyde de graphène (GONP) dans l'adsorption de l'ibuprofène en solutions aqueuses. Les résultats montrent qu'à pH= 6 et (T= 306K) une élimination de 98,17% a été obtenue au bout de 60 minutes pour une solution 6mg/l d'IBP et une concentration d'adsorbant de 1g/l. La cinétique est de second ordre. L'étude thermodynamique de l'adsorption de l'ibuprofène sur l'oxyde de graphène, a indiqué que le processus est endothermique et spontané.

b) Elimination biologique

A. Joss et al. (2005) [53] ont étudié l'élimination de l'IBP dans les unités biologiques de deux stations de traitement des eaux usées municipales à grande échelle. Le traitement a été effectué pour la première station dans une installation classique à boues activées en parallèle avec un bioréacteur à membrane à échelle pilote, et le deuxième dans une piste d'une installation classique à boues activées en parallèle avec un réacteur à lit fixe. Les résultats montrent 90% d'élimination.

M. Zupanc et al (2013) [54] ont étudié l'élimination biologique de l'ibuprofène (IBP) par deux différents processus: le premier par des boues activées en suspension et le deuxième par une biomasse attachée croissante sur un lit mobile. Les résultats montrent une élimination de 86% pour le premier processus, et 94% pour le deuxième. Malgré, son taux de biodégradation élevé, le risque écologique reste encore élevé, en raison des principaux sous-produits générés lors de l'oxydation biologique. Ces sous-produits, l'hydroxyl-IBP et la carboxy-IBP ont montré des conséquences toxicologiques assez similaires dans l'environnement aquatique [55].

c) Elimination par l'ozone

M.J. Quero-Pastor et al. (2014) [56] ont évalué la dégradation de l'IBP (1mg/l) par ozonation et sa toxicité et celle des composés intermédiaires générés lors du traitement.

Les conditions opératoires optimales (pH=9, Temps de rétention hydraulique (HRT) = 20 min, $[O_3]= 12 \pm 2$ gN/m³) ont donné une dégradation de 99% au bout de 20 min, bien que la minéralisation du composé n'a pas été atteinte.

Les résultats des tests de toxicité avec *Selenastrum capricornium*, ont montré que les composés intermédiaires formés lors de l'ozonation sont plus toxiques que le composé parent.

I.1.4.3.2. Elimination par les procédés photocatalytiques :

a) Photolyse

R.K. Szabó et al (2011) [57] ont étudié la photolyse UV (254 nm) et UV/VUV (254/185 nm) de l'ibuprofène (10-4M). L'irradiation UV/VUV diminue le temps nécessaire de la transformation complète de l'IBU (100% de dégradation est atteinte au bout de 10 min avec l'irradiation UV/VUV comparant à 60min avec l'irradiation UV). Cette augmentation significative de l'efficacité est probablement due à la présence de radicaux $\bullet\text{OH}$ générés par l'irradiation VUV directement à partir de l'eau. L'effet de l'oxygène dissous et de la concentration initiale du substrat ont été examinés. Les résultats obtenus montrent que la présence de l'oxygène moléculaire dissous à une concentration initiale plus élevée en IBP affecte considérablement la cinétique de dégradation. D'après les résultats du COT, le degré de minéralisation est d'environ 60% pour les deux processus. L'analyse par GC/MS a permis d'identifier quatre photoproduits.

J.C.C. da Silva et al (2014) [58] ont montré aussi que la photolyse de l'ibuprofène dépend de la source d'irradiation. Les résultats obtenus montrent que la photolyse directe avec le rayonnement UV-A (315-400nm) donne un rendement beaucoup plus faible (environ 12,5%) qu'avec le rayonnement UV-C (200-280 nm) (98,9%).

b) Photocatalyse homogène

F. Mendez-Arriaga et al (2010) [59] ont étudié la dégradation de l'ibuprofène (0,87mM) par différents processus photocatalytiques en utilisant une lampe XE (290-400nm). Les résultats montrent que : 40% de dégradation a été observé après 2h de réaction pour le processus $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]=0,32\text{mM}$).

Le processus de Fenton montre une dégradation 60% et une élimination de COT de 10% avec des concentrations $[\text{Fe(II)}] = 1,2\text{mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,32\text{mM}$. Cependant, pour le procédé photo-Fenton une dégradation de 100% a été observée avec les mêmes concentrations et une élimination de 40% de COT. Outre cela un mécanisme de dégradation de l'ibuprofène par la réaction photo-Fenton a été proposé.

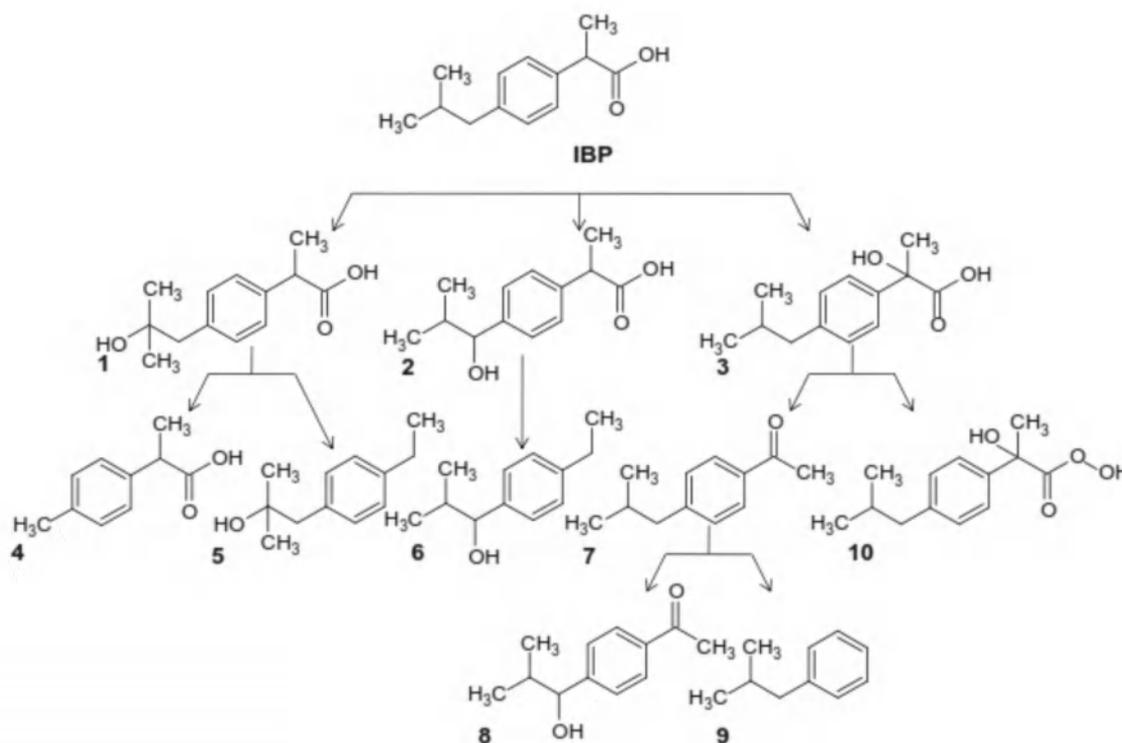


Figure 1.3. Voie de dégradation de l'IBP par la réaction photo-Fenton [59]

c) Photocatalyse hétérogène

J. Choina et al (2014) [60] ont étudié les propriétés photocatalytiques du TiO₂ dopé par le Zr pour la dégradation d'une solution aqueuse de 20ppm d'IBP et l'ont comparé avec le TiO₂ (p25). Les résultats confirment la forte réactivité du TiO₂ dopé par rapport au TiO₂ pur à des faibles masses. Un abattement de 40% est obtenu après 180 min de réaction avec une concentration du catalyseur de 10 mg/l. **Z-d. Lei et al (2016)** [61] ont étudié la dégradation de l'ibuprofène par une hétérojonction GQD/AgVO₃. La synthèse de ce catalyseur a été réalisée par une méthode hydrothermale. Les résultats de la caractérisation indiquent que les points quantiques de graphène (GQD) sont bien dispersés à la surface des nanorubans de l'AgVO₃ ce qui peut fortement favoriser l'efficacité de la séparation des paires électron-trou photogénérées sous irradiation par la lumière visible. Les résultats montrent que les hétérojonctions GQD/AgVO₃ présentent une activité photocatalytique plus importante que l'AgVO₃ pur lors de la dégradation de l'ibuprofène.

L'activité photocatalytique des hétérojonctions GQD/AgVO₃ dépend du rapport GQD, un rapport optimal de 3% de GQD donne une dégradation et une minéralisation totale de l'ibuprofène au bout de 180min par rapport à 20% de dégradation en présence de l'AgVO₃ pur.

Une voie de dégradation détaillée de l'IBP a été proposée, suggérant que les radicaux hydroxyle initiés par des trous photogénérés sont le facteur clé de la rupture du cycle benzénique de l'IBP.

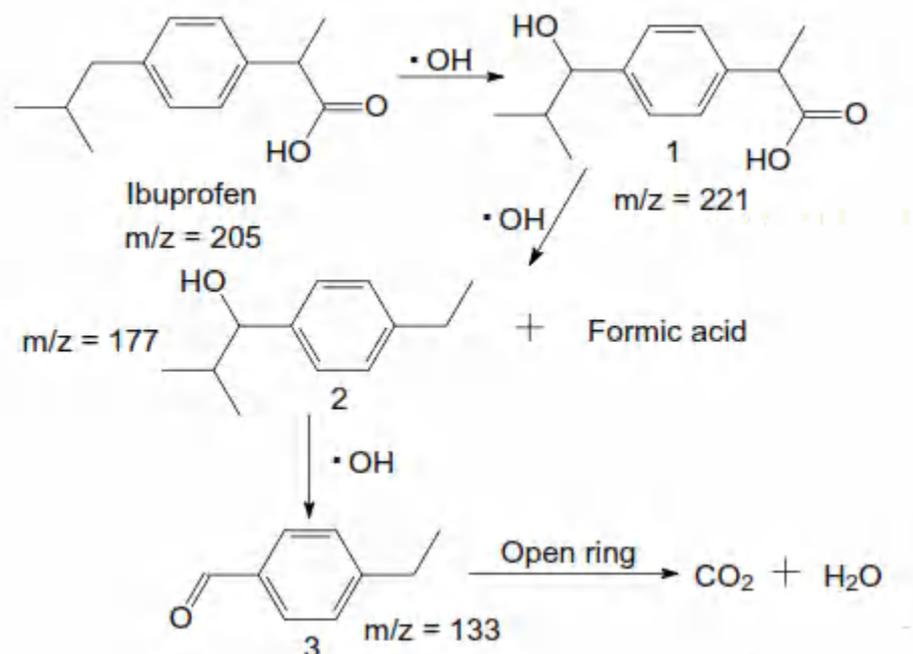


Figure I.4. Voie de dégradation photocatalytique proposée pour l'IBP en présence d'hétérojonctions GQD/AgVO₃ [61].

I. Michael et al (2014) [202][62] ont identifié les principaux produits de transformation (TP) résultant de la dégradation de l'ibuprofène ([IBP] = 10 mg.L⁻¹) au cours de l'application de divers procédés d'oxydation avancée en solution aqueuse. Les procédés examinés étaient la photocatalyse TiO₂ sous irradiation UV-A ou par irradiation solaire simulée, la sonolyse et la photocatalyse UV-A intégrée à une irradiation par ultrasons (sonophotocatalyse). Une comparaison entre les différents processus appliqués a été effectuée et la dégradation du substrat peut être modélisée par une expression de taux de pseudo-premier ordre, tandis que la constante apparente de premier ordre a augmenté dans l'ordre suivant:

Sonolyse (1×10⁻³ min⁻¹) ≈ sonocatalyse (1,8×10⁻³ min⁻¹) < photocatalyse (UV-A (24,6×10⁻³ min⁻¹) et irradiation solaire simulée (8,5×10⁻³ min⁻¹) < sonophotocatalyse (49×10⁻³ min⁻¹). Les résultats de l'UPLC/ESI-QToF-MS ont montré la formation de sept sous-produits par une attaque consécutive de radicaux hydroxyle (•OH) lors de la photocatalyse et sonophotocatalyse. Le mécanisme de dégradation proposé est montré sur la (**figure I.5**)

Des résultats de toxicité ont mis en évidence la capacité de la sonophotocatalyse à réduire la toxicité initiale de la solution aqueuse de l'IBP vis-à-vis la puce d'eau *Daphnia magna*, avec une immobilisation de 20% après 48h d'exposition.

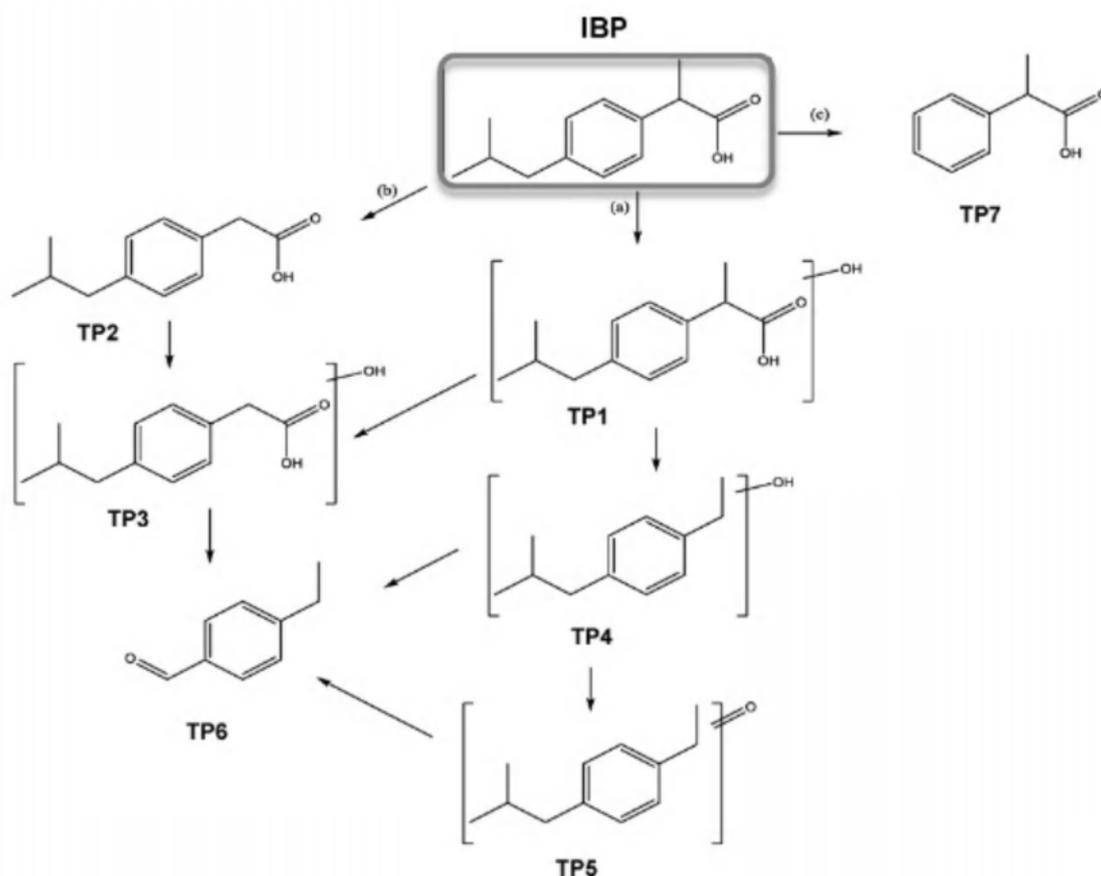


Figure I.5 : Voie de transformation de la dégradation de l'IBP par photocatalyse sous UV-A, irradiation solaire simulée et sonophotocatalyse [62].

I.2. Présentation des polymères de coordination CPs (MOFs) :

I.2.1. Terminologie et définition :

Le terme de réseau métal-organique, en anglais metal-organic framework, abrégé MOF, désigne une classe de matériaux poreux formés d'un réseau périodique entre des métaux ou clusters métalliques et des ligands organiques, reliés par des liaisons de coordinations fortes. De par leur nature organique et inorganique, ces matériaux poreux sont dits hydrides et peuvent aussi être appelés polymères de coordination (PCs), qui est leur appellation première. Ils sont issus des développements initiés par les travaux d'Alfred Werner en 1893 décrivant la structure d'un complexe octaédrique d'un métal de transition ($\text{CoIIIICl}_3, n\text{NH}_3$) et des travaux de K.A.

Hoffman en 1897 décrivant pour la première fois un polymère de coordination formé par l'ajout de benzène à un précurseur de nickel [63]. Les premiers travaux mettant en évidence les PCs remontent à la fin 1989 avec les travaux de B.F. Hoskins avec la synthèse du matériau $(\text{Cu}_1[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-CN})_4])_n^{n+}$ [64]. La simplicité de la synthèse laisse envisager l'opportunité de développer une multitude de structures [65]. Il en émerge aussi de nouvelles opportunités offertes par cette nouvelle classe de matériaux notamment en catalyse, compte tenu de cavités plus volumineuses que les zéolites (réseau tétraédrique inorganique TO4 avec T= Si, Al ou P), servant de références. Le terme de MOF est ensuite mis en avant par O. Yaghi plus tard en 1995 [66,67].

C'est seulement en 2013 que l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) recommande la terminologie appropriée pour définir et désigner ces matériaux [68]. D'après cette recommandation, le terme de MOF désigne un réseau de coordination avec des ligands organiques, contenant potentiellement des espaces vides. Bien souvent, ce terme est utilisé pour les matériaux cristallins possédant une porosité permanente. Le terme de polymère de coordination PC, ou encore polymère de coordination poreux PCP sont de moins en moins utilisés et englobent une plus large variété de matériaux comme des polymères de coordination non cristallins. MOF est défini par O. Yaghi lui-même comme un matériau disposant d'un réseau robuste aux cavités accessibles. La structure géométrique doit être bien définie, et donc cristalline [69]. De par leur nature organiques et inorganiques, les MOFs sont souvent décrits comme à mi-chemin entre les polymères organiques et les zéolites inorganiques, comme l'illustre la **figure 1.6**, montrant les trois classes usuelles de solides poreux cristallins (non exhaustif).

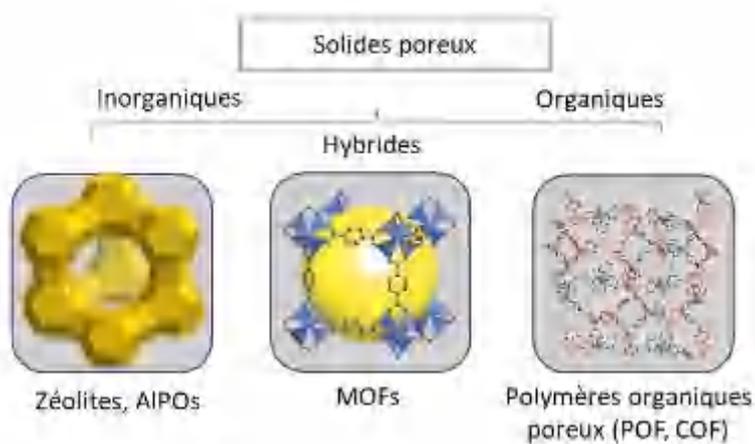


Figure 1.6 : Schéma de classification des solides poreux accompagné d'exemples (Faujasite, MOF-5(Zn) et COF-109).

Les MOFs s'organisent par métallo assemblage entre des sous unités inorganiques métallique ou de type clusters (SBU ou unité de construction secondaire) [70], et entre des ligands organiques polytopiques appelés linkers. Les linkers organiques sont quant à eux composés de groupements complexant à leurs extrémités (au minimum bidentates) afin de se lier aux clusters métalliques par chélation et d'organiser le réseau (**figure I.7**). Les réseaux ainsi formés peuvent quant à eux être de une à trois dimensions dans l'espace selon la coordination du cation métallique ou cluster (**figure I.8**). Le réseau périodique laisse apparaître des cavités formant la porosité du matériau. Cette porosité peut varier de la micro (diamètre < 2 nm) à la méso porosité (diamètre 2-50 nm). Cette porosité permanente confère au MOF une faible densité et une grande surface spécifique, qui varie généralement de 100 à plus de 7000 m².g⁻¹ dépassant largement les autres matériaux poreux comme les zéolites ou le charbon actif [71,72]. Par exemple, des MOFs à très haute surface spécifique ont été synthétisé par l'équipe de J.T. Hupp et al. en 2012 [72]. Dans ces travaux, le MOF NU-110E (NU signifiant Northwestern University) à base de cuivre détient le record en atteignant expérimentalement une surface spécifique BET (Brunauer- Emmett-Teller) de 7140 m².g⁻¹. Ce challenge a été permis en activant le MOF avec du CO₂ supercritique afin d'éliminer le plus possible de solvants résiduels et sans écrouler la porosité et déstructurer le MOF.

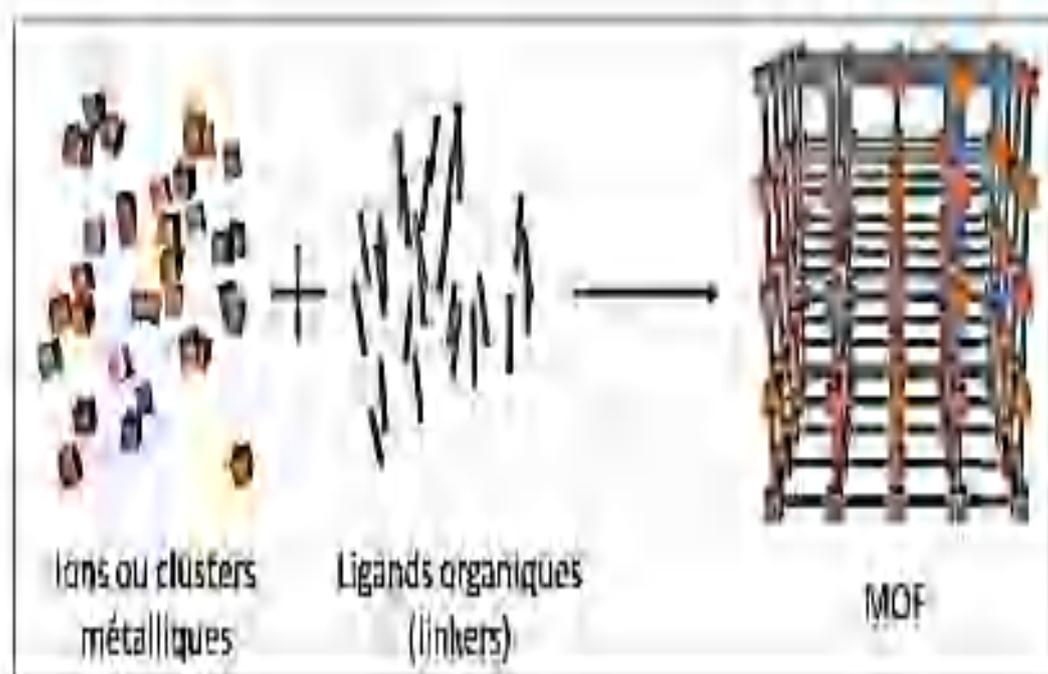


Figure I.7 : Schéma de la formation d'un MOF, à partir d'ions métalliques et de ligands organique comme réactifs.

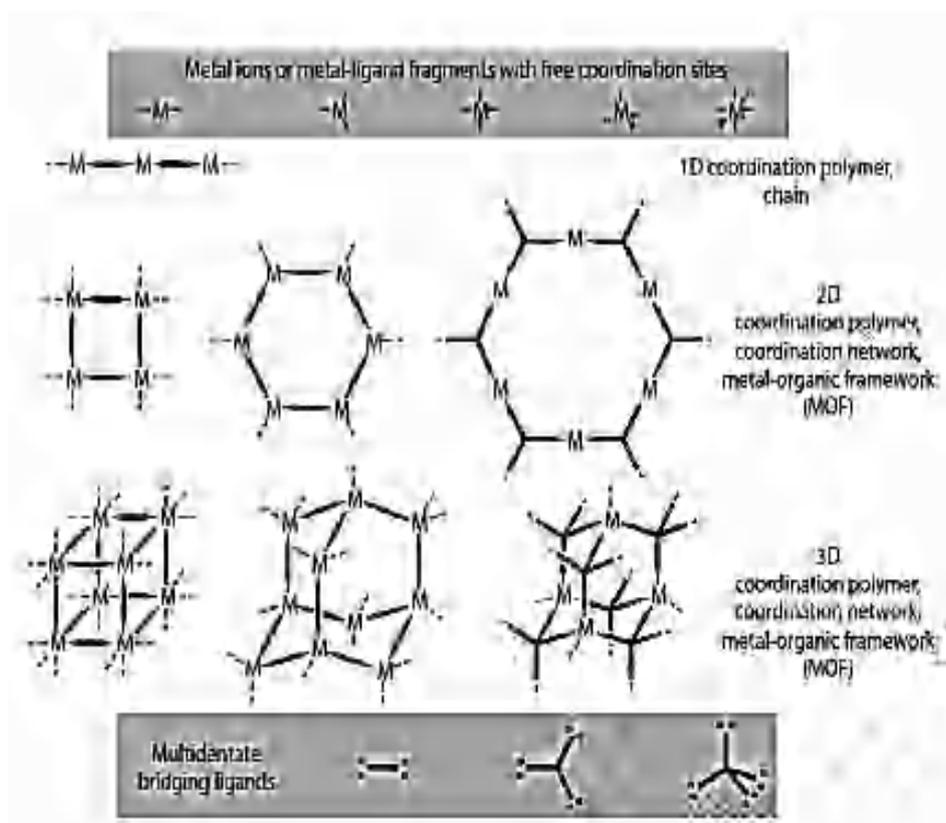


Figure I.8 : Schéma représentant la construction de réseaux 1D, 2D ou 3D de MOF à partir de blocs de constructions. [73].

Des combinaisons possibles entre clusters et linkers, il en résulte ainsi une riche diversité en composition et structure des entités de MOFs pouvant être conçus [73,74]. Il s'agit là de l'atout majeur des MOFs, une diversité infinie suivant le choix du ligand et du métal utilisé. Cette richesse est illustrée sur la figure 4, par quelques clusters (SBU) et ligands organiques souvent utilisés pour construire un MOF. Cette versatilité a émergé notamment avec la synthèse du MOF-5 (Zn, BDC), par les travaux de O. Yaghi et al., qui est le premier MOF à porosité permanente (jusqu'à 350°C), et dont le MOF est le premier d'une série de 16 MOFs obtenus par l'extension du linker en taille [75,76]. Le choix du linker organique ou son augmentation en taille permet aussi d'ajuster la taille des cavités ainsi que de leur forme (triangulaire, carré ou hexagonale). C'est un moyen facile pour augmenter la taille de la porosité et le volume des pores. Cette adaptation en taille est très recherchée dans certaines applications permettant par exemple une meilleure diffusion de liquides ou de gaz à l'intérieur des pores.

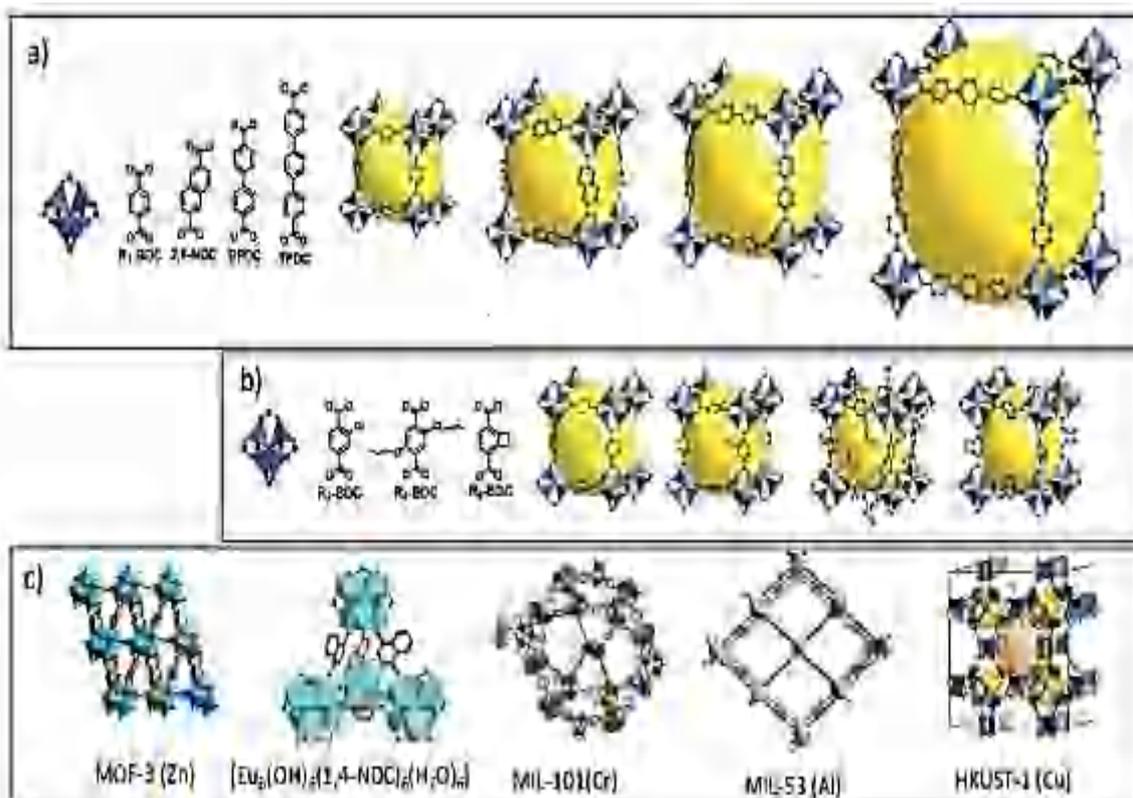


Figure 1.9 : Illustration de la variété de MOF : (a) et (b) Série de MOFs isoréticulaires (IRMOFs) partageant la même topologie cubique. (a) Extension du linker conduisant à la formation de cavité plus large. (b) fonctionnalisation du linker. (c) Série de 5 MOF de linkers et métaux différents. Les sphères jaunes représentent les cavités des MOFs. [75,76]

I.2.2. Formation–Synthèse :

Les cristaux de MOFs peuvent être obtenus selon différentes méthodes :

-par voie solvothermale (méthode la plus conventionnelle)-par sono chimie, par micro-ondes ou encore par mécano-chimie [77].

Les paramètres expérimentaux (tels que la température, la concentration des réactifs ou la durée de synthèse) permettent de contrôler la croissance des cristaux de MOF. L'étude menée sur le MOF CAU-1(Al) montre que plus la température est élevée, plus la cinétique de croissance du MOF est rapide (c.-à-d. avec un temps d'induction faible) [78]. En plus de ces paramètres, la synthèse de MOF peut être contrôlée par ajouts d'additifs. Cela permet de contrôler la taille et la morphologie, comme avec l'ajout d'agents bloquants ou de modulateurs. Ces voies et stratégies de synthèse sont représentées sur le schéma de la (**figure 1.10**)[79].

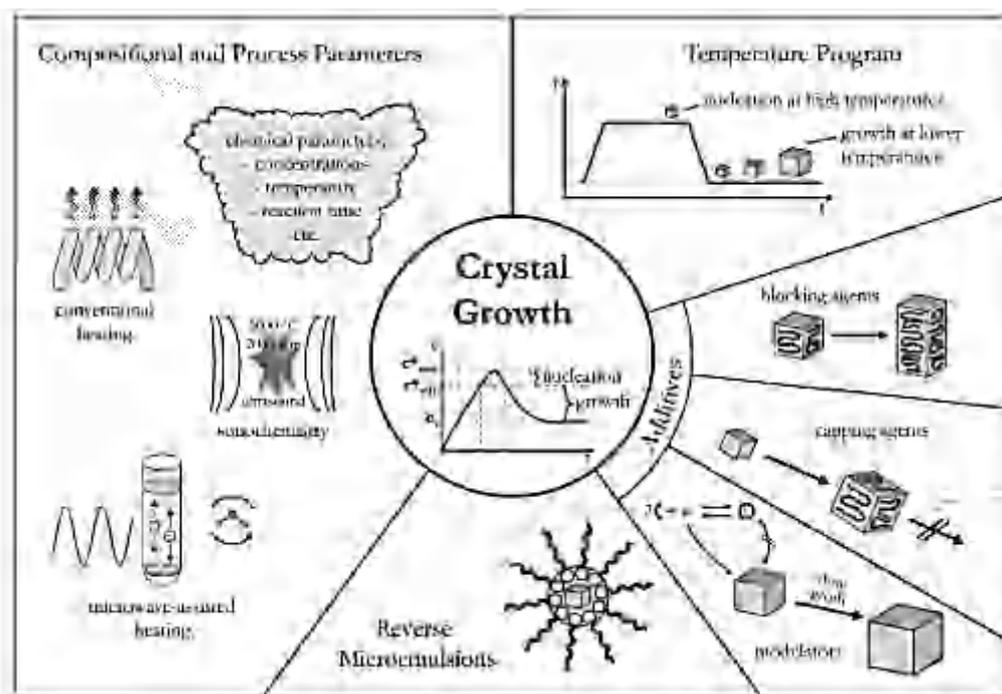


Figure 1.10 : Schéma des stratégies de formation d'un cristal de MOF [79]

Le processus de croissance est décrit en deux étapes, par une étape de nucléation puis par l'accroissement des matériaux avec une cinétique appropriée pour aboutir à une structure cristalline [80]. Ainsi, l'ajout de modulateurs va permettre de contrôler la taille des cristaux en influençant ces deux étapes. Un modulateur est en général un ligand monodentate avec le même groupe fonctionnel que le linker organique servant à la construction du MOF. Son ajout engendre lors de la nucléation une compétition entre le linker et le modulateur pour former les clusters. Cela se traduit par une modification (ralentissement) du processus de nucléation et de croissance, entraînant une modification de la taille des cristaux, qui peut être ainsi contrôlé en taille [81,82], voir en morphologie [83], selon la concentration en modulateur.

Généralement, le contrôle de la croissance des MOF se fait essentiellement via la cinétique des processus de condensation des clusters et de métallo-assemblage des SBU et des linkers.

I.2.3. Propriétés des MOFs :

- **Porosité :**

La propriété principalement retenue des MOFs est évidemment leur porosité, à partir de laquelle la majorité des applications ont été développées. La plupart des MOFs sont microporeux, avec des tailles de pores comprises entre 3 et 20 Å. Certaines structures présentent plusieurs types de pores avec des volumes et des formes différents [84]. De nombreuses recherches se sont focalisées sur la synthèse de MOFs présentant la porosité la plus élevée possible (*tableau 1.2*),

jusqu'à obtenir des structures et des comportements (en adsorption de gaz par exemple) de solides mésoporeux.

Tableau I.2 : Volume poreux de quelques MOFs à porosité élevée

MOF	Type	Volume poreux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Réf
MIL-101	Carboxylate de fer	2,15	84
BioMOF-100	Carboxylate de zinc	4,3	85
UMCM-2	Carboxylate de zinc	2,32	86
NU-100	Carboxylate de cuivre	2,82	87

L'une des voies envisageables pour augmenter la porosité repose sur le principe d'isoréticularité et de chimie d'échelle. En conservant des conditions de synthèse proches mais en remplaçant le ligand par un homologue plus long possédant les mêmes fonctions complexantes, on peut espérer obtenir un solide à la structure semblable avec des paramètres de maille supérieurs. Ce principe a par exemple bien été illustré avec le MOF-5, un dicarboxylate de zinc présentant une structure cubique. Par chimie d'échelle, une série isoréticulaire a pu être synthétisée, en partant du téréphtalate jusqu'au triphényldicarboxylate [89] (*figure I.11*).

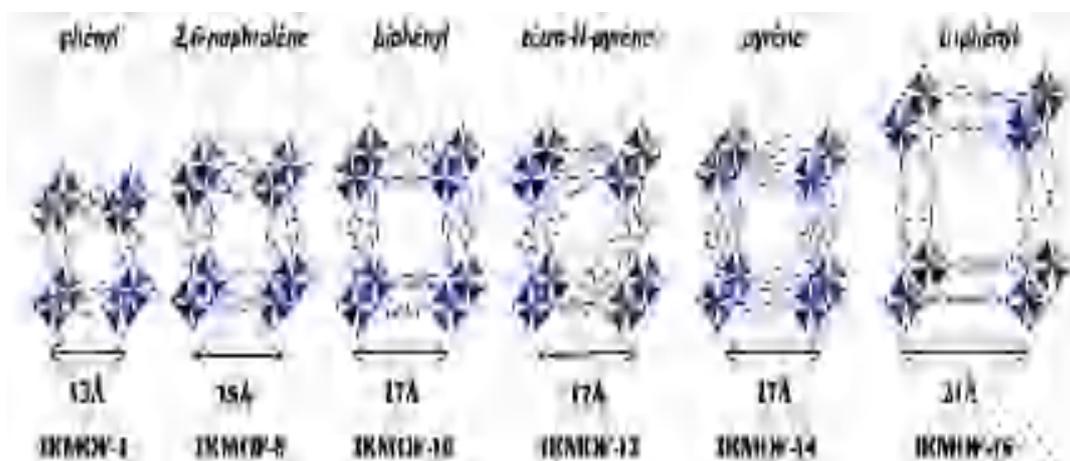


Figure I.11 : Illustration du principe d'isoréticularité avec l'IRMOF (ou MOF-5) . [89]

Cette stratégie de chimie d'échelle dans la course à la porosité se heurte toutefois à deux problèmes. Tout d'abord, il a été généralement constaté une stabilité moins importante des solides construits sur des ligands organiques trop longs. De plus, la porosité grandissante laisse la possibilité à un deuxième réseau identique de croître au sein du premier pour donner des structures interpénétrées [89]. Ce phénomène est sans doute guidé par la perte de stabilité

évoquée précédemment : l'énergie du système tend à décroître par l'établissement d'interactions réseau-réseau.

- **Flexibilité :**

L'un des aspects qui distingue les MOFS des autres solides poreux cristallins est le dynamisme de certains réseaux. Selon leur structure, certains MOFs peuvent s'adapter au contenu des pores, ou réagir à d'autres stimuli, et le réseau être ainsi modifié sans perte de cristallinité. Ces solides peuvent être discriminés en différentes classes de MOFs flexibles, selon la dimensionnalité et le type du réseau [90] (*figure I.12*).

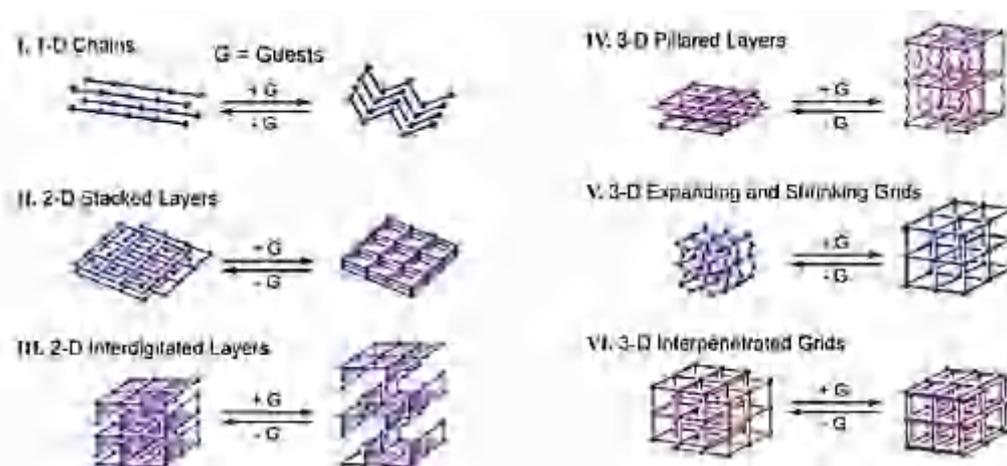


Figure I.12 : Classification des différentes flexibilités structurales possibles selon la dimensionnalité du MOF. [90]

En 2002, Serre et al. ont étudié plus précisément la classe V, des MOF 3D qui s'étendent et se rétractent (phénomène qu'ils nommeront *respiration*) à travers l'étude d'un carboxylate de Cr [91]. Le MIL-53 est un téréphtalate de chrome formé de chaînes infinies d'hexamères de chrome $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6$ liés entre eux par les sommets. Chaque chaîne est reliée à quatre autres via les ligands téréphtalates pour former un réseau tridimensionnel présentant des canaux unidimensionnels (*figure I.13*). Sa structure montre un comportement dynamique, réversible selon le contenu des pores, avec deux formes extrêmes : une forme ouverte avec un volume de maille de 1500 \AA^3 et une forme fermée avec un volume de 1000 \AA^3 .

Les paramètres de mailles a et b augmentent et diminuent respectivement, pour passer d'une ouverture quasi-carrée à une forme de losange plus aplatie (le paramètre c , le long de la chaîne inorganique n'est pas modifié). Le solide brut de synthèse présente des pores ouverts, maintenus après avoir évacué leur contenu (déshydratation). La forme fermée apparaît par exemple, par adsorption d'une petite quantité d'eau au sein de la structure.

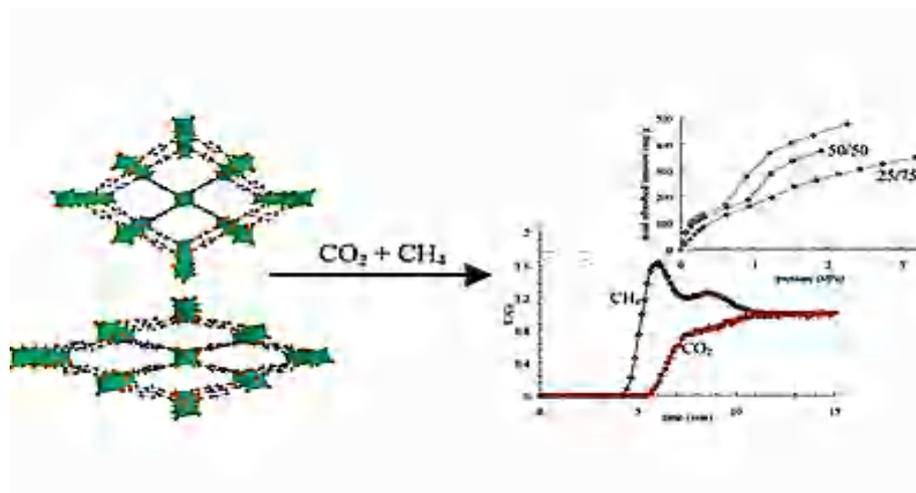


Figure 1.13 : Flexibilité du MIL-53(Cr). A gauche : brut de synthèse. Au centre après activation. A droite : après réhydratation. [91]

Depuis, une large série de solides isoréticulaires du MIL-53 a été synthétisée et étudiée avec des cations de nature et valence différentes (Al(III)[92], In(III)[93], Ga(III)[94], Fe(III)[95], Fe(II), V(IV)[96]) et par des ligands téréphtalates fonctionnalisés par des substituants de polarité différente[97] (-Cl, -Br, -CF₃, -CH₃, -NH₂, -OH, -CO₂H) afin de mieux rationaliser et prédire ce comportement. Il ressort tout d'abord que la flexibilité est dépendante du cation. Si l'ouverture des pores est analogue dans le cas du MIL-53(Al), le comportement du MIL-53(Fe) montre une fermeture des pores lors de la déshydratation et le MIL-53(Ga) a un comportement intermédiaire. L'ouverture peut être provoquée par des stimuli comme l'introduction de molécules hôtes (CO₂, alcanes linéaires) dont l'interaction avec le réseau va permettre de dépasser la barrière énergétique de transition, ou par application d'une pression mécanique.

Afin qu'un MOF puisse développer un comportement flexible, plusieurs pré-requis sont nécessaires [98]:

- de l'espace disponible au sein de la structure afin de permettre les déplacements des éléments du squelette;
- des éléments flexibles au sein de la structure. Cette flexibilité peut provenir du ligand, comme c'est le cas de ligands avec des chaînes alkyl [99]. Dans le cas du MIL-53, l'élément de flexibilité est l'axe de rotation possible autour de l'axe O-O des carboxylates du ligand (la nature ionocovalente de la liaison autorise ce degré de liberté);
- l'existence d'interactions MOF-molécules hôtes suffisamment fortes pour surpasser les

barrières énergétiques des transitions (si la flexibilité est induite par l'adsorption);
 - une topologie qui autorise la flexibilité.

Le MIL-68 est un contre-exemple illustrant ces conditions [100], Même S'il est composé des mêmes éléments que le MIL-53 (chaîne inorganique reliée à quatre voisines par des ligands téréphtalates), sa topologie est différente (*figure I.14*). Elle conduit à une structure présentant deux types de canaux, l'un hexagonal et l'autre triangulaire. Ce dernier interdit la possibilité d'une structure dynamique.

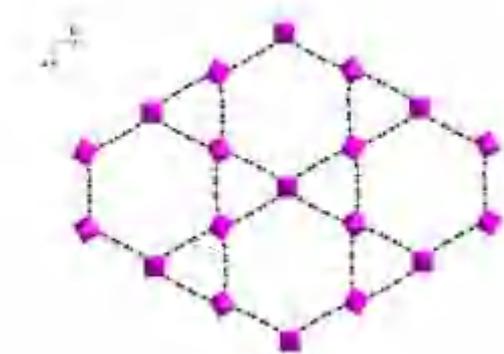


Figure I.14 : Structure du MIL-68(Ga) [100]

- **Hydrophilie/Hydrophobie :**

Une partie des recherches sur les MOFs s'est orientée sur l'étude de leurs propriétés de sorption de l'eau. Ceci est motivé soit pour isoler des solides capables d'en adsorber une grande quantité, soit au contraire limitant son adsorption pour améliorer leur stabilité ou la sélectivité d'adsorption.

Différentes méthodes sont utilisées pour juger si le matériau est plutôt hydrophile ou hydrophobe. Tout d'abord, un simple test de mouillage d'une goutte d'eau sur la surface du MOF nous donne une indication, par analyse de l'angle de contact (*figure I.15* à gauche). Cependant, cet angle dépend aussi beaucoup de la structuration de la surface externe des particules de MOF. Une expérience de sorption d'eau en phase vapeur permet d'approfondir la caractérisation (*figure I.15* à droite) ; un matériau hydrophile va présenter un isotherme de type I (caractéristique des microporeux – courbe (a) de la *figure I.15*) avec une adsorption massive à faible pression partielle. Un matériau plutôt hydrophobe présentera un isotherme type V (courbes (b) et (c) de la *figure I.15*), avec une adsorption importante pour une pression partielle intermédiaire ($0,2 < P/P_0 < 0,6$), due à la condensation capillaire dans les pores. Le cas extrême du matériau super-hydrophobe montrera une absence totale d'adsorption d'eau, quelle que soit la pression partielle (courbe (d) de la *figure I.15*).

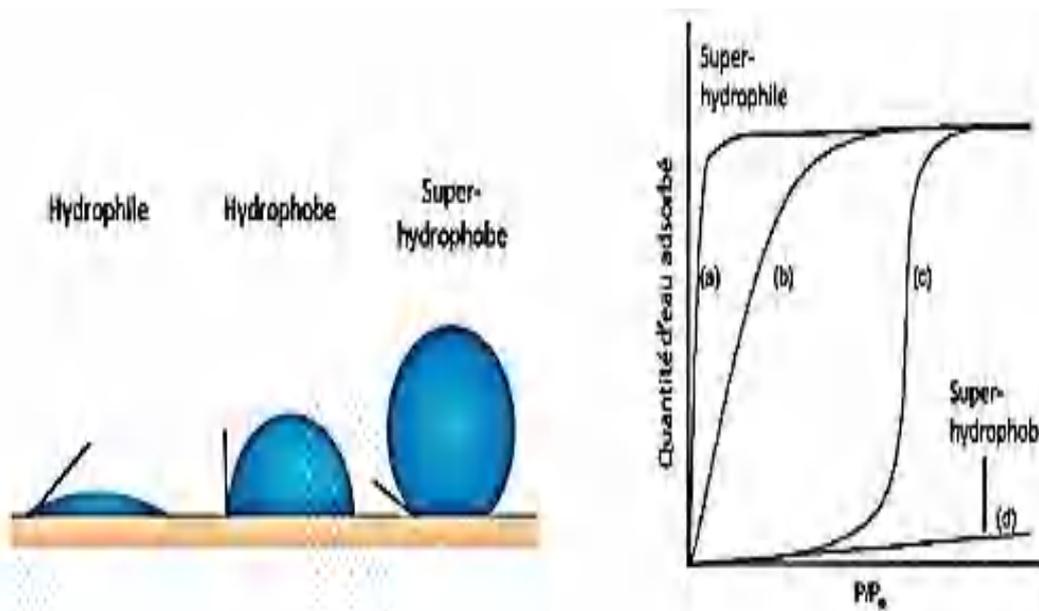


Figure 1.15 : A gauche : Angle de contact d'une goutte d'eau sur une surface plus ou moins hydrophobe. A droite : Isotherme de sorption de l'eau pour différents types d'hydrophilie/-phobie.

Du fait de leur composition, les MOFs présentent une hydrophilie variable. Une grande partie de la surface spécifique est plutôt hydrophobe, et ce par la nature organique des ligands[101]. Il existe toutefois des sites hydrophiles dans la structure qui tendent à ne pas rendre les MOFs complètement hydrophobes. La partie métallique offre en effet des environnements polaires voire des sites métalliques accessibles [102]. La partie organique peut elle-même être fonctionnalisée pour moduler l'hydrophilie/-phobie du MOF. Ces méthodes ont, entre autres, été exploitées dans le cas de l'UiO-66. Ce dicarboxylate de zirconium basé sur le ligand téréphthalate est modérément hydrophobe. Son affinité vis-à-vis de l'eau peut cependant être améliorée en fonctionnalisant le cycle benzénique par des groupements polaires $-\text{NH}_2$ ou $-\text{NO}_2$. A l'inverse, la fonctionnalisation par un groupement non polaire comme $-\text{CH}_3$ tend à le rendre un peu plus hydrophobe (l'erreur liée aux mesures de sorption d'eau ne permet toutefois pas de conclure avec certitude). Des exemples plus rares impliquant des ligands fluorés ont montré des comportements super-hydrophobes [103,104]. L'encombrement stérique autour des parties métalliques susceptibles d'interagir avec l'eau peuvent aussi augmenter l'hydrophobie d'un matériau. Cela peut passer par l'utilisation de ligands fonctionnalisés par des groupements alkyl [105,106] ou par la densification de la partie inorganique. Le MIL-140C est par exemple un autre dicarboxylate de zirconium dont la partie inorganique se compose de chaînes infinies d'heptaèdre de zirconium [107]. Il adopte un

comportement plus hydrophobe que l'UiO-66 [84], où les cations se regroupent sous forme d'entités hexamériques, ponctuelles : la partie inorganique est alors moins confinée et les sites accessibles sont alors plus nombreux.

I.2.4. Stabilité des MOFs :

Par comparaison aux zéolites purement inorganiques, les MOFs ne présentent pas une grande stabilité thermique : la combustion du ligand organique à des températures modérées (jusqu'à 400- 500°C pour les meilleurs) conduit à la destruction du solide. Outre cette stabilité thermique modérée, la stabilité chimique des MOFs est l'un des enjeux majeurs de cette chimie. En effet, de nombreux solides sont peu stables une fois sortis de leur milieu de synthèse. La sensibilité la plus répandue est leur faiblesse vis-à-vis de l'eau (en tant que solvant ou simplement via l'humidité de l'air ambiant). L'eau entre en effet en compétition avec le ligand dans la sphère de coordination du métal. L'hydrolyse de la liaison métal-ligand conduit à la destruction progressive du réseau. En outre, la complexation par le ligand peut aussi être mise à mal par d'autres espèces susceptibles de coordonner le cation. Ainsi, l'UiO-66, stable à l'eau, se retrouve instable dans le milieu PBS (tampon phosphate salin mimant le soluté physiologique), sans doute du fait de la substitution progressive des carboxylates par des phosphates sur le Zr. De même, la présence de H₂S peut conduire à la formation de sulfure métallique. Enfin, l'adsorption de cations métalliques dans la structure peut aussi conduire à une perte de la structure par compétition de coordination. L'une des stratégies envisageables pour lutter contre leur sensibilité à l'eau est de rendre le matériau plus hydrophobe. Comme décrit plus haut, cela peut s'accomplir en modifiant la partie organique (substituants hydrophobes, encombrement stérique) ou la partie inorganique (condensation en une géométrie plus dense). Low et al., par un travail de simulation quantique combiné à des études expérimentales, ont pu dresser une cartographie de la stabilité hydrothermale de différents MOFs de référence [108]. Les solides sont placés selon leur stabilité maximale en température et en pression relative d'eau, déterminée par la diffraction des RX (*figure I.16*). Il apparaît alors clairement que la stabilité est intimement liée à la force de la liaison complexante métal-ligand.

- A cation fixé, comme le zinc, les MOFs les plus stables sont ceux construits à partir de fonctions complexantes plus basiques (imidazolate vs carboxylate).
- A ligand fixé, comme le téréphtalate, les MOFs les plus stables sont ceux à base de cations plus chargés (Al(III) vs Zn(II)).

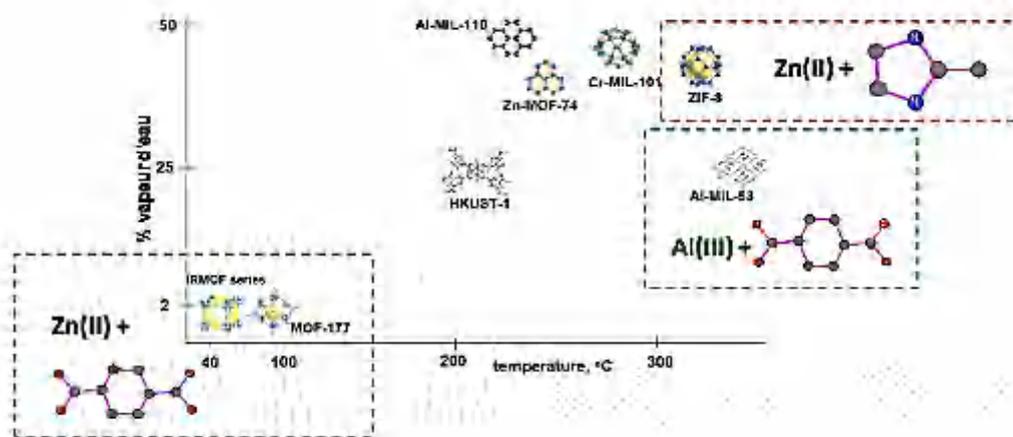


Figure I.16 : Carte de la stabilité des MOFs vis-à-vis de l'eau [108]

Pour résumer, sans pouvoir prédire avec certitude la stabilité d'un MOF vis-à-vis d'espèces chimiques (eau ou autres), l'expérience accumulée montre que l'association de cations petits et chargés (tri- ou tétravalents) avec des fonctions très complexantes (carboxylate, pyrazolate, imidazolate) favorise cette inertie. D'autres paramètres peuvent toutefois aussi jouer un rôle important (hydrophilie, taille des pores ou du ligand, comportement redox du métal).

I.2.5. Classification des MOFs :

De manière générale, les polymères sont classés selon leur connectivité, leur dimension structurale et la position du métal dans la chaîne polymérique (s'il existe).

I.2.2.1. Classification par connectivité :

N.H.Ray, dans son livre sur les polymères inorganiques [109], utilisa la notion de connectivité pour classer ce type de polymères. Selon Ray, la connectivité d'un atome défini dans un polymère (métal de transition par exemple) est le nombre d'atomes attachés à ce dernier dans cette chaîne polymérique. Cette connectivité peut varier de 1 pour les groupes latéraux ou fonctionnels, à au moins 8 dans certains cas de métaux de coordination ou 10 dans le cas de polymères de type métal-cyclopentadienyl. La connectivité du cycle cyclopentadienyl est basée sur le nombre de paires d'électrons données au métal de transition.

Ainsi, en utilisant cette approche, les métaux ayant le bis (cyclopentadienyl) comme ligand auront une connectivité de 6. Dans des cas similaires cette approche est plus facile à utiliser que celle du nombre de liaisons.

La connectivité peut être divisée en deux types :

- Connectivité simple
- Connectivité mixte

I.2.5.2. Classification par dimension structurale :

Une autre manière de classer les polymères et de considérer leur dimension structurale:

a- les polymères unidimensionnelles :

La plus part des polymères unidimensionnels en une chaîne linéaires ou tous les atomes sont de connectivité de 2 (*figure I.17*).

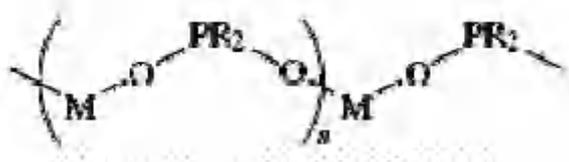


Figure I.17 : polymères unidimensionnelles avec connectivité d'ordre 2.

Mais il ya aussi des polymères inorganiques unidimensionnels contenant des atomes avec connectivité plus élevées (*figure I.18*).

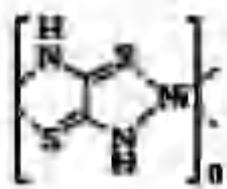


Figure I.18 : polymères unidimensionnelles avec connectivité d'ordre 4.

b- les polymères bidimensionnelles :

Les polymères qui ont une structure bidimensionnelle sont les polymères de connectivité de 3 comme l'acide borique et le graphite (*figure I.19*). Pour les métaux coordonnés avec les ligands bidentes il faut une connectivité de 6 pour obtenir un polymère 2-D.

D'une part, la connectivité ne détermine pas toujours la dimensionnalité par exemple le polymère Fe(II) d'oxalate a une structure 1-D (chaîne linéaire), mais le complexe analogue de 2.5 oxyquinonate du Fe (II) 2-D.

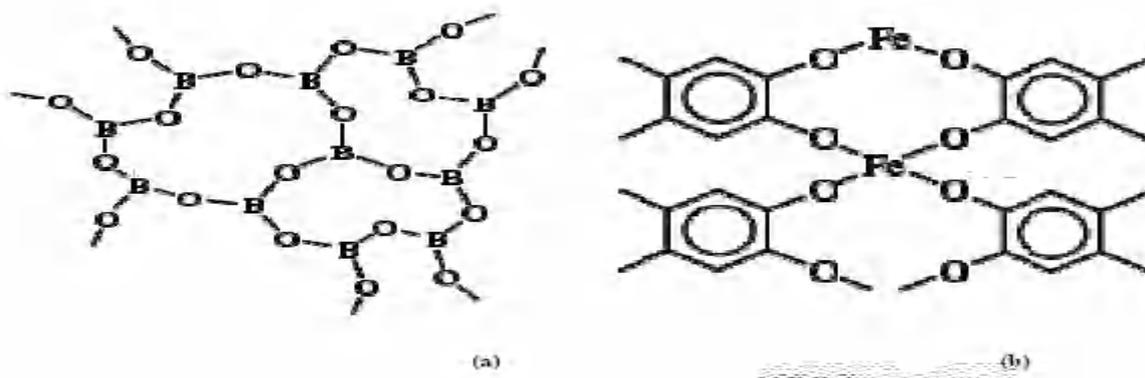


Figure I.20 : polymères bidimensionnelles

a- l'acide borique avec connectivité 3.

b- 2.5 oxyquinonate du Fe (II) avec connectivité 4.

c- les polymères tridimensionnelles :

Les monomères comportant plus de deux fonctions réactives conduisent à des macromolécules qui se développent dans les trois directions de l'espace pour former des réseaux tridimensionnels.

Les polymères obtenus sont généralement réticulés, insolubles, mais qui peuvent à faible relation de réticulation grossir dans les solvants. Il est possible de passer des macromolécules linéaires à des macromolécules tridimensionnelles par des réactions de pontage (ou de réticulation) qui consistent à relier latéralement les chaînes macromoléculaires linéaires par des liaisons covalentes par exemple (Le cis poly 1,4-isoprène) par le soufre.

Pour avoir des polymères 3D il faut au moins un atome avec une connectivité de 4 ou plus (*figure I.21*).

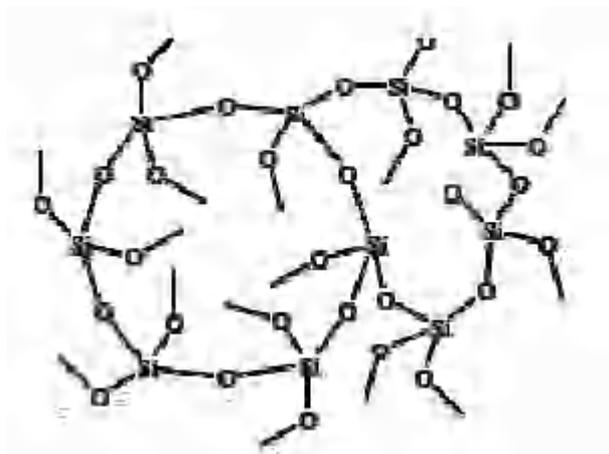


Figure I.22 : polymères tridimensionnelles avec connectivité d'ordre 4.

I.2.5.3. Classification d'après les métaux contenus dans les polymères :

On peut aussi classer les polymères d'après la position des atomes métalliques dans la chaîne.

On distingue trois types :

a- Type(I) : le métal est le squelette du polymère :

Dans ce cas le métal est un atome essentiel dans la chaîne polymérique. Il est de type (a) si les groupes pontes sont organiques, et de type (b) s'ils sont inorganiques (*figure I.23*).

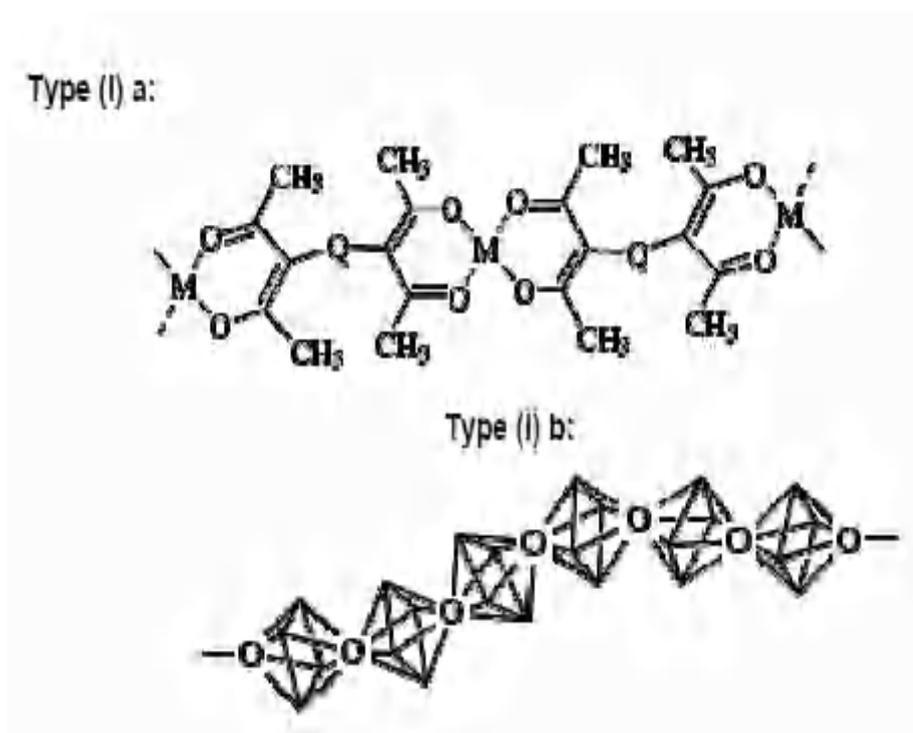


Figure I.23: la position du métal dans les polymères suivant type (I).

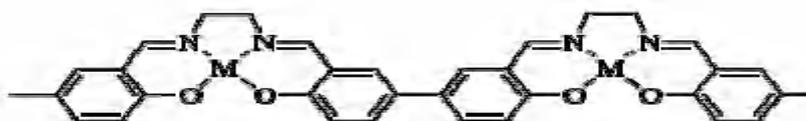
a- le groupe ponté est organique.

b- le groupe ponté est inorganique.

b-Type (II) : le métal et la chaîne polymérique sont en mêles polymère :

Le métal introduit dans le polymère organique n'est pas essentiel dans le maintien du polymère, il ne fait que changer ses propriétés. Il est de type (a) si le métal est seul dans la chaîne polymérique, et de type (b) s'il y a un radical lié à ce métal (*figure I.24*).

Type (II) a:



Type (II) b:

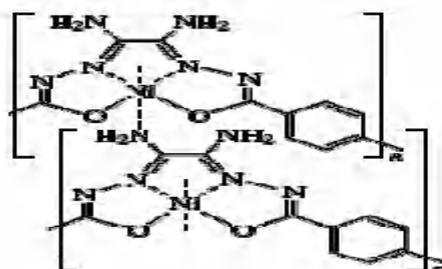


Figure I.24: la position du métal dans les polymères suivant type (II).

a- le métal est seul dans la chaîne polymérique.

b- un polymère avec un lien croisé.

c-Type (III) : le métal encre dans la chaîne polymérique :

C'est le type le plus facile où le métal est ponté à la chaîne polymérique (*figure I.25*).



Figure I.25: la position du métal dans les polymères suivant type (III).

I.2.6. Applications

Les domaines d'applications des MOFs se confondent souvent avec ceux des autres matériaux poreux, comme les charbons actifs et les zéolites. La **porosité** permet en effet d'envisager des applications dans le domaine du stockage et de la séparation. De plus, la **surface interne accessible** aux espèces extérieures trouve son intérêt dans des applications de catalyse et de détection. Enfin la possibilité de fonctionnaliser le **squelette** permet d'intégrer des propriétés optiques, magnétiques ou mécaniques supplémentaires, pour conduire à des matériaux multifonctionnels intéressants.

En tant que matériaux poreux, les MOFs peuvent servir de support pour l'adsorption de molécules au sein de leur structure. Les recherches se sont par exemple concentrées sur la synthèse de matériaux présentant des bonnes capacités de stockage pour des molécules combustibles, H₂ ou CH₄, pour des technologies embarquées. Cela passe tout d'abord par des surfaces spécifiques ou volume poreux les plus élevés possibles, en conservant une bonne stabilité. La faiblesse de l'interaction du dihydrogène avec la plupart des MOFs doit toutefois être contournée, en introduisant par exemple des sites métalliques accessibles ou en incorporation des cations dans la structure, pour prétendre à une utilisation en conditions réelles (température ambiante) [110]. Le stockage du méthane a aussi largement été étudié. Outre le volume poreux, les capacités de stockage dépendent aussi des interactions avec les cages, à travers leurs géométries (effet de confinement) et la fonctionnalisation des ligands [111]. Pour les matériaux plus hydrophiles, l'adsorption d'eau est aussi envisageable, pour des applications de transfert/stockage de chaleur par exemple [112]. Là-encore, la géométrie des cavités et la présence de groupements hydrophiles permettent de moduler les capacités d'adsorption [113].

Le contrôle de la géométrie (taille et forme) des pores ainsi que la fonctionnalisation des sites accessibles aux molécules hôtes à la surface des pores (ligand fonctionnalisé ou sites métalliques accessibles) permet de moduler les sélectivités d'adsorption (Figure I.26), tant en phase gazeuse [114,115] qu'en phase liquide [116]. On peut ainsi entre autres citer en phase gazeuse la séparation N_2/H_2 (précombustion) [117,118], CO_2/N_2 (post-combustion) [119,120], ou la capture de gaz toxiques [103][121] (H_2S , SO_2 , CO). En phase liquide, certains MOFS peuvent discriminer des molécules aromatiques à fonctions différentes (benzène vs toluène vs chlorobenzène [122]), des isomères (m-xylène vs o-xylène vs p-xylène [123]), voire des énantiomères [124].

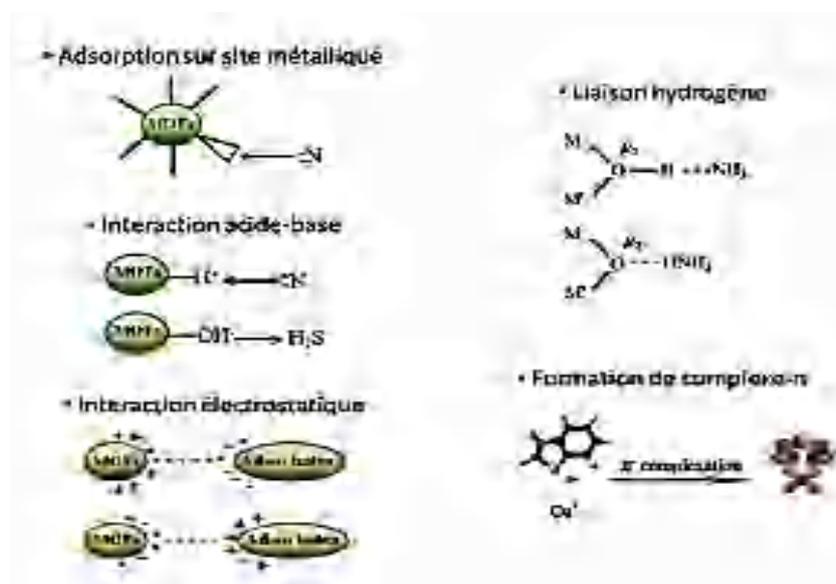


Figure I.26 : Interactions possibles entre le MOF et une molécule invitée pour le contrôle du stockage ou de la séparation. [121]

L'**activité catalytique** [125] est concomitante avec la présence sur les briques inorganiques de sites métalliques accessibles (*i.e.* avec des solvants labiles dans leur sphère de coordination), la présence de défauts, l'introduction d'un métal sur le coeur du ligand (les métalloporphyrines par exemple) ou à travers une partie organique catalytiquement active (basique par exemple). Les centres métalliques peuvent agir comme des centres redox ou acides de Lewis. Le champ de réactions envisageables est alors assez vaste : oxydation des hydrocarbures et alcools, condensation énolique, réaction de Friedel-Craft. La possibilité d'effectuer de la catalyse asymétrique a aussi pu être mise en avant [126,127].

Généralement plus coûteux et moins stables que les catalyseurs minéraux utilisés en industrie, l'utilisation des MOFs peut toutefois être prometteuse dans des réactions très spécifiques [128] comme la catalyse asymétrique, les réactions à plusieurs réactifs ou les réactions en cascade.

Les propriétés des MOFs ont été exploitées récemment dans le domaine biomédical pour la **libération contrôlée de principe actif**. Celui-ci peut être stocké dans les pores du MOF pour être relargué progressivement dans l'organisme, ou inclus directement dans la charpente (métal ou ligand) et être dissous lentement dans le milieu biologique [129].

Des activités photocatalytiques (oxydation d'espèces organiques, réduction du CO₂, craquage de l'eau, réduction de proton) ont été observées grâce à des MOFs à base de titane [130], contenant des complexes de ruthénium ou d'iridium [131], ou construits avec des métalloporphyrines [132].

L'utilisation des MOFs dans les **activités photocatalytiques (oxydation d'espèces organiques)**. Elle sera développée plus tard dans le manuscrit.

- **Photodégradation des polluants émergents :**

Les polluants émergents ont suscité des inquiétudes dans le traitement de l'eau car ils se retrouvent dans les eaux usées à de faibles concentrations en raison de l'utilisation continue par les humains. Les réglementations sur les rejets de ces composés ne sont pas totalement ou pas du tout réglementées, ce qui peut entraîner de réels dangers pour la santé humaine et l'environnement. Parmi les polluants émergents, il est possible de trouver des produits pharmaceutiques, des produits de soins personnels, des plastifiants et des pesticides, entre autres [133]. La dégradation des polluants émergents nécessite des photocatalyseurs très efficaces, capables d'absorber le rayonnement visible, de générer les charges nécessaires et de les maintenir séparées pour la création de radicaux qui oxydent les contaminants, car ces polluants présentent une structure chimique plus difficile à oxyder que les colorants.

La plupart des ligands organiques choisis pour la formation de MOFs photosensibles sont des composés aromatiques polycarboxylates présentant des propriétés d'absorption des photons induite par leur forte densité électronique. Sans fonctionnalisation particulière, ils absorbent dans le domaine des UV. Les noeuds du MOF sont quant à eux assimilés à des quantum dots [134,135]. Les MOFs sont ainsi assimilés à des semi-conducteurs, avec qui ils partagent une valeur de *band gap* large [135]. Les linkers peuvent donc potentiellement transférer un de leur électron photo-excité vers le noeud métallique du MOF, en générant une séparation de charge [136,138].

En effet, au sein de la structure du MOF, la partie photosensible va servir de pompe à électron. Par absorption d'un photon, un électron de la HOMO (plus haut niveau orbital moléculaire occupé) du photosensibilisateur va être promu sur sa LUMO (plus bas niveau orbital moléculaire inoccupé). Simultanément, ce déplacement d'électron engendre au sein de la HOMO une déficience électronique ou trou, noté h⁺. La LUMO est quant à elle en excès d'une

charge négative, noté e^- . Cet électron excité va être transféré à la bande de conduction du noeud métallique du MOF, de plus basse énergie que la LUMO du photosensibilisateur par transfert LCCT (ligand to cluster charge transfer) [139]. Cet apport d'électron dans la bande de conduction du noeud va entraîner l'éjection d'un électron de cette bande, vers la surface du matériau pouvant servir à réduire une molécule d'intérêt. Le trou sera quant à lui comblé par un électron provenant soit d'un donneur sacrificiel d'électron présent en solution, soit par l'oxydation d'un substrat. Ces étapes forment ainsi un cycle catalytique [140].

Un phénomène à limiter est la recombinaison électron-trou. Ce processus aboutit à la dissipation de l'énergie sous forme de lumière ou de chaleur diminuant l'efficacité d'un processus photochimique. La séparation de charge est dépendante de plusieurs facteurs associés aux propriétés structurales et physiques du cristal de MOF. Les défauts dans la maille, ou le manque de cristallinité peuvent perturber la séparation de charge. La cristallinité permet alors d'augmenter les performances photocatalytiques en favorisant la mobilité des charges et diminuant les recombinaisons entre états excités. Le second moyen de diminuer les recombinaisons de charges internes consiste à optimiser la mobilité des charges vers la surface du matériau en réduisant la taille des cristaux vers une taille nanométrique.

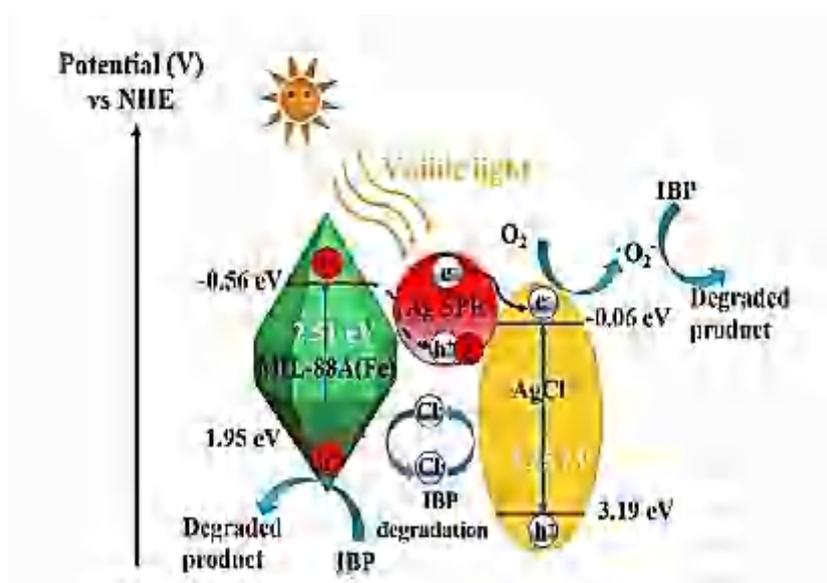


Figure I.27 : Schéma de dégradation de l'ibuprofène réalisé par Ag/AgCl@MIL-88A(Fe) sous lumière visible. [143].

Malgré les recherches sur la conception de MOF à activité photocatalytique, il existe jusqu'à présent peu de travaux consacrés à l'élimination des polluants émergents et la plupart se

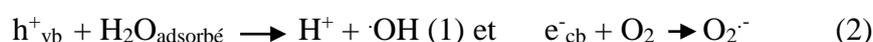
concentrent sur les MOF à base de Fe. Parmi les Fe-MOF, MIL-53, MIL-101 et MIL-100 ont été utilisés pour l'élimination de la tétracycline dans des solutions aqueuses. MIL-101 était avec différence le plus actif, attribué à sa structure, atteignant 100% de disparition du composé [141]. Cependant, il met en évidence que 60% de l'élimination de la tétracycline était due au processus d'adsorption, seulement 40% étaient éliminés par photocatalyse. Bien qu'il n'y ait pas de données sur la détection des sous-produits, l'étude sur le mécanisme radicalaire a démontré que $O_2^{\cdot-}$, h^+ et $\cdot OH$ étaient impliqués dans la dégradation de la tétracycline. Le MIL-100 et son dérivé Pd@MIL-100 ont également été évalués dans la dégradation de divers produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPCP), la théophylline, l'ibuprofène et le bisphénol A [142]. Cependant, leur activité était assez limitée et nécessitait l'incorporation d'oxydants supplémentaires, tels que H_2O_2 , pour atteindre des conversions supérieures à 60%, devenant un procédé de type photo-fenton.

De meilleurs résultats ont été récemment obtenus par Huang et al. [143] avec un nouveau composite Ag/AgCl@MIL-88A(Fe). Ce composite a atteint une élimination totale de l'ibuprofène sous lumière visible après 3 h de réaction, mais le plus intéressant est le degré élevé de minéralisation, atteignant à ce moment-là une réduction du COT de 90 %. La stabilité de ce composite est également remarquable. Il maintient l'activité après 4 recyclages et conserve sa structure, sans lixiviation négligeable de Fe et Ag après ces 4 cycles. Les auteurs ont même étudié la voie de dégradation et ont conclu que h^+ , e^- et $O_2^{\cdot-}$ jouaient des rôles importants sur la dégradation photocatalytique. La performance de ce composite est due à un effet synergique entre la résonance plasmon des NP Ag, l'absorption de la lumière à la fois du MOF et de l'AgCl, et la séparation des charges due à l'interconnexion entre les trois composants. Fun et al. [144] ont préparé un MOF Ag/AgCl@ZIF-8 pour éliminer l'acétaminophène sous irradiation à la lumière visible.

Des travaux intéressants ont été récemment rapportés portant sur la dégradation de l'antibiotique tétracycline. Wang et al. [145] ont développé une hétérostructure core-shell In₂S₃/MIL-125(Ti) capable de dégrader 60% de tétracycline après 60 min à la lumière visible. Ce résultat est très intéressant si l'on considère que l'oxydation de la tétracycline est plus difficile que celle des colorants. Cependant, comparé à d'autres photocatalyseurs conventionnels, le taux de minéralisation était assez faible. Seulement 17% de la tétracycline a été transformée sur CO_2 et H_2O . Même si la stabilité de cette hétérostructure n'était pas assez élevée, le taux de conversion a diminué à 45% après 3 cycles successifs. Des taux plus élevés ont été obtenus pour la photodégradation de la tétracycline à la lumière du soleil en utilisant une nouvelle hétérostructure g-C₃N₄/ZIF-8 [146]. Une disparition totale a été observée après 60 min de

réaction, bien qu'il n'y ait pas de données sur la minéralisation de l'antibiotique. Le mécanisme a proposé que ZIF-8 absorbe la lumière produisant des électrons photogénérés qui sont ensuite transférés au g-C₃N₄. Ces électrons réagissent avec l'O₂ présent dans le milieu en générant des radicaux O₂^{•-} qui interviennent dans l'oxydation de la tétracycline. Dans le même temps, les trous générés dans le ZIF-8 peuvent également interagir avec les molécules cibles. Comme cela s'est produit dans d'autres hétérojonctions, l'effet synergique entre les deux composants favorise la séparation des charges et inhibe le processus de recombinaison indésirable.

Il est rapporté dans la littérature que la photo-dégradation de molécules organiques comme le B.M se produisent par la génération de radicaux hydroxyles (•OH). Ces radicaux jouent un rôle clé en photocatalyse hétérogène pour la dégradation de polluants organiques. En effet, ces derniers réagissent directement avec les molécules de colorants adsorbés à la surface du MOF (équations 1 – 3). Par LCCT, les électrons de la bande de valence du photosensibilisateur sont transférés à la bande de conduction des noeuds titane du MOF. Une paire électron-trou est générée par les noeuds du MOF. Les électrons excités vont générer les radicaux anioniques superoxydes (O₂^{•-}) tandis que les trous vont générer les radicaux hydroxyles (•OH). Les trous, aux capacités oxydantes, vont alors oxyder les espèces adsorbées. Les radicaux (•OH) générés sont en effet capables de réagir avec les colorants azoïques et de les décomposés [147-149].



I.2.7. Avantages et limitations des MOFs :

Comparés aux zéolithes, les MOFs présentent plusieurs avantages. Structuralement, les possibilités sont aussi vastes pour ces deux types de composés poreux. Cependant, les MOFs possèdent des structures flexibles, pouvant contenir des pores plus grands et une chimie plus riche puisque le choix du centre métallique, et surtout du ligand organique, est non seulement possible mais plus large et en perpétuelle croissance via la synthèse de nouveaux ligands organiques mais aussi via la fonctionnalisation. La coexistence d'unité organique et inorganique au sein de leurs structures et leurs grands volumes poreux leur confèrent des propriétés d'adsorption. Etant des matériaux à charpente généralement neutre, le relargage des molécules adsorbées sera d'autant plus facile.

Actuellement, le principal inconvénient des polymères de coordination poreux est leur stabilité thermique. Contrairement aux zéolithes qui peuvent supporter des températures dépassant les 1000°C, la stabilité thermique des MOFs est souvent limitée à 400°C, parfois à 500°C dans

certains cas rares, en raison des ligands organiques qui se dégradent, empêchant des applications à hautes températures. Un second désavantage peut être le coût de ces matériaux qui reste supérieur à celui des zéolithes. Chez le fournisseur Sigma-Aldrich, la basolite C300, correspondante au HKUST-1, est actuellement vendue 756€ les 100g tandis qu'une zéolithe est à 70€ pour une même masse de produit.

Le choix entre les zéolithes et les MOFs va donc toujours dépendre du domaine d'application envisagé, notamment s'il requière une grande pureté de produit, une température spécifique de travail ou une économie maximale [150].

Références Bibliographiques :

- [1] Zuccato, E., Castiglioni, S., & Fanelli, R. (2005). Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *Journal of hazardous materials*, 122(3), 205-209.
- [2] Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment international*, 35(2), 402-417.
- [3] Isidori, M., Bellotta, M., Cangiano, M., & Parrella, A. (2009). Estrogenic activity of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Environment international*, 35(5), 826-829.
- [4] Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment international*, 35(2), 402-417.
- [5] Isidori, M., Parrella, A., Pistillo, P., & Temussi, F. (2009). Effects of ranitidine and its photoderivatives in the aquatic environment. *Environment International*, 35(5), 821-825.
- [6] Andreozzi, R., Raffaele, M., & Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50(10), 1319-1330.
- [7] Fent, K., Weston, A. A., & Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic toxicology*, 76(2), 122-159.
- [8] Zuccato, E., Chiabrando, C., Castiglioni, S., Calamari, D., Bagnati, R., Schiarea, S., & Fanelli, R. (2005). Cocaine in surface waters: a new evidence-based tool to monitor community drug abuse. *Environmental Health*, 4(1), 1-7.
- [9] Bendz D., Paxéus N., Ginn T., Loge F., (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials* 122, 195-204.
- [10] Zuccato, E., Castiglioni, S., & Fanelli, R. (2005). Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *Journal of hazardous materials*, 122(3), 205-209.
- [11] Al-Rifai J., Gabelish C., Schäfer A., (2007). Occurrence of pharmaceutically active and non-steroidal estrogenic compounds in three different wastewater recycling schemes in Australia. *Chemosphere* 69, 803-815.
- [12] Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P., (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50, 1319-1330.

- [13] Bendz D., Paxéus N., Ginn T., Loge F., (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials* 122, 195-204.
- [14] Zorita, S., Mårtensson, L., & Mathiasson, L. (2009). Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of the total environment*, 407(8), 2760-2770.
- [15] Code de la Santé Publique. *Cinquième Partie* : Produits de santé. Livre I : Produits Pharmaceutiques. Chapitre I : Définitions. Article L5111-1.
- [16] Dagnac T., Bristeau S., Coton C., Leroy C., Fleury N. and Jeannot R., février (2005). Analyse de polluants organiques et organométalliques dans l'environnement. *Rapport final BRGM/RP-53749-FR*. Etude réalisée dans le cadre de la convention Région Centre et BRGM, pages 20-28.
- [17] Kümmerer, K. (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review. *Chemosphere*, 45(6-7), 957-969.
- [18] Richardson, M. L., & Bowron, J. M. (1985). The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 37(1), 1-12.
- [19] Andreozzi, R., Raffaele, M., & Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50(10), 1319-1330.
- [20] Sebastine, I. M., & Wakeman, R. J. (2003). Consumption and environmental hazards of pharmaceutical substances in the UK. *Process Safety and Environmental Protection*, 81(4), 229-235.
- [21] Reddersen K., Heberer T., Dünnebier U., (2002). Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground-and drinking water. *Chemosphere* 49, 539-544.
- [22] Reif R., Suárez S., Omil F., Lema J.M., (2008). Fate of pharmaceuticals and cosmetic ingredients during the operation of a MBR treating sewage. *Desalination* 221, 511-517.
- [23] Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., & Guwy, A. J. (2008). The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. *Water research*, 42(13), 3498-3518.
- [24] Kuster M., Lopez de Alda M., Hernando M., Petrovic M, Martin-Alonso J., Barcelo D., (2008). Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar

pesticidas in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *Journal of Hydrology* 358, 112-123.

[25] Ginebreda A., Muñoz I., Lopez de Alda M., Brix R., Lopez-Doval J., Barcelo D., (2010). Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environment International* 36, 153-162.

[26] Gros M., Petrović M., Ginebreda A., Barceló D., (2010). Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment International* 36, 15-26.

[27] Siemens J., Huschek G., Siebe C., and Kaupenjohann M., (2008). Concentrations and mobility of human pharmaceuticals in the world's largest wastewater irrigation system, Mexico City-Mezquital Valley. *Water Research* 42, 2124-2134.

[28] Lange, A., Paull, G. C., Coe, T. S., Katsu, Y., Urushitani, H., Iguchi, T., & Tyler, C. R. (2009). Sexual reprogramming and estrogenic sensitization in wild fish exposed to ethinylestradiol. *Environmental Science & Technology*, 43(4), 1219-1225.

[29] Harris, C. A., Hamilton, P. B., Runnalls, T. J., Vinciotti, V., Henshaw, A., Hodgson, D., ... & Sumpter, J. P. (2011). The consequences of feminization in breeding groups of wild fish. *Environmental health perspectives*, 119(3), 306-311.

[30] Haguenoer, J. M., Rouban, A., Aourousseau, M., Bouhuon, C., Bourillet, F., Bourrinet, P., ... & Velo, G. (2008). Rapport de l'académie nationale de pharmacie: Médicaments et environnement". 105p.

[31] Straub J.O., (2002). Environmental risk assessment for new human pharmaceuticals in the European Union according to the draft guideline/discussion paper of January 2001. *Toxicology Letters* 135, 231-237.

[32] Kolpin, D. W., Skopec, M., Meyer, M. T., Furlong, E. T., & Zaugg, S. D. (2004). Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Science of the Total Environment*, 328(1-3), 119-130.

[33] De Palma C., Di Paola R., Perrotta C., Mazzon E., Cattaneo D., Trabucchi E., Cuzzocrea S., Clementi E., (2009). Ibuprofen-arginine generates nitric oxide and has enhanced anti-inflammatory effects. *Pharmacological Research* 60, 221-228.

[34] Aranda, J. V., & Thomas, R. (2006, June). Systematic review: intravenous ibuprofen in preterm newborns. In *Seminars in perinatology* (Vol. 30, No. 3, pp. 114-120). WB Saunders.

- [35] Caviglioli G., Valeria P., Brunella P., Sergio C., Attilia A., Gaetano B., (2002). Identification of degradation products of Ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 30, 499-509.
- [36] Aranda, J. V., & Thomas, R. (2006, June). Systematic review: intravenous ibuprofen in preterm newborns. In *Seminars in perinatology* (Vol. 30, No. 3, pp. 114-120). WB Saunders.
- [37] C. S. Yong *et al.*, « Enhanced rectal bioavailability of ibuprofen in rats by poloxamer 188 and menthol », *Int. J. Pharm.*, vol. 269, no 1, p. 169–176, 2004.
- [38] Halling-Sørensen, B. N. N. S., Nielsen, S. N., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Lützhøft, H. H., & Jørgensen, S. E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review. *Chemosphere*, 36(2), 357-393.
- [39] Lindqvista N., Tuhkanenb T., Kronberg L., (2005). Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research* 39, 2219–2228
- [40] Scheytt T., Mersmann P., Lindstädt R., Heberer T., (2005). Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments. *Chemosphere* 60, 245-253.
- [41] Avdeef A., and Tsinman O., (2006). PAMPA—A drug absorption in vitro model 13. Chemical selectivity due to membrane hydrogen bonding: In combo comparisons of HDM-, DOPC-, and DS-PAMPA models. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 28, 43-50.
- [42] Ràfols C., Rosés M. and Bosch E., (1997). Dissociation constants of several non-steroidal anti-inflammatory drugs in isopropyl alcohol/water mixtures. *Analytica Chimica Acta* 350, 249-255.
- [43] Avdeef A., Box K.J., Comer J.E.A., Gilges M., Madley M., Hibbert C., Patterson W., Tam K.Y., (1999). PH-metric log P 11. pKa determination of water-insoluble drugs in organic solvent–water mixtures. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 20, 631-641.
- [44] Pépin J.-M., (2006). Impacts Ecotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement. Centre Universitaire de Formation en Environnement, Université de Sherbrooke. Essai pour l'obtention du grade de maître en environnement.
- [45] Takacs-Novak K., Box K. J., Avdeef A., (1997). Potentiometric pKa determination of water-insoluble compounds: validation study in methanol/water mixtures. *International Journal of Pharmaceutics* 151, 235-248.
- [46] Andreozzi R., Raffaele M., Nicklas P., (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50, 1319-1330.

- [47] Bendz D., Paxéus N., Ginn T., Loge F., (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials* 122, 195-204.
- [48] Kuster, M., de Alda, M. J. L., Hernando, M. D., Petrovic, M., Martín-Alonso, J., & Barceló, D. (2008). Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *Journal of hydrology*, 358(1-2), 112-123.
- [49] Gómez M.J., Martínez Bueno M.J., Lacorte S., Fernández-Alba A.R., Agüera A., (2007). Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere* 66, 993-1002.
- [50] Ternes, T. A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water research*, 32(11), 3245-3260.
- [51] Mestre, A. S., Pires, J., Nogueira, J. M. F., & Carvalho, A. P. (2007). Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. *Carbon*, 45(10), 1979-1988.
- [52] Banerjee, P., Das, P., Zaman, A., & Das, P. (2016). Application of graphene oxide nanoplatelets for adsorption of ibuprofen from aqueous solutions: evaluation of process kinetics and thermodynamics. *Process Safety and Environmental Protection*, 101, 45-53.
- [53] Joss, A., Keller, E., Alder, A. C., Göbel, A., McArdell, C. S., Ternes, T., & Siegrist, H. (2005). Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water research*, 39(14), 3139-3152.
- [54] Zupanc, M., Kosjek, T., Petkovšek, M., Dular, M., Kompare, B., Širok, B., ... & Heath, E. (2013). Removal of pharmaceuticals from wastewater by biological processes, hydrodynamic cavitation and UV treatment. *Ultrasonics sonochemistry*, 20(4), 1104-1112.
- [55] Roberts, P. H., & Thomas, K. V. (2006). The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Science of the Total Environment*, 356(1-3), 143-153.
- [56] Quero-Pastor, M. J., Garrido-Perez, M. C., Acevedo, A., & Quiroga, J. M. (2014). Ozonation of ibuprofen: a degradation and toxicity study. *Science of the Total Environment*, 466, 957-964.
- [57] Szabó, R. K., Megyeri, C. S., Illés, E., Gajda-Schrantz, K., Mazellier, P., & Dombi, A. (2011). Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions. *Chemosphere*, 84(11), 1658-1663.
- [58] da Silva, J. C. C., Teodoro, J. A. R., Afonso, R. J. D. C. F., Aquino, S. F., & Augusti, R. (2014). Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of

by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina*. *Journal of Mass Spectrometry*, 49(2), 145-153.

[59] Mendez-Arriaga, F., Esplugas, S., & Gimenez, J. (2010). Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. *Water research*, 44(2), 589-595.

[60] Choina, J., Fischer, C., Flechsig, G. U., Kosslick, H., Tuan, V. A., Tuyen, N. D., ... & Schulz, A. (2014). Photocatalytic properties of Zr-doped titania in the degradation of the pharmaceutical ibuprofen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 274, 108-116.

[61] Lei, Z. D., Wang, J. J., Wang, L., Yang, X. Y., Xu, G., & Tang, L. (2016). Efficient photocatalytic degradation of ibuprofen in aqueous solution using novel visible-light responsive graphene quantum dot/AgVO₃ nanoribbons. *Journal of Hazardous Materials*, 312, 298-306.

[62] Michael, I., Achilleos, A., Lambropoulou, D., Torrens, V. O., Pérez, S., Petrović, M., ... & Fatta-Kassinos, D. (2014). Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono) photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 1015-1027.

[63] Cook, T. R., Zheng, Y. R., & Stang, P. J. (2013). Metal–organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal–organic materials. *Chemical reviews*, 113(1), 734-777.

[64] Hoskins, B. F., & Robson, R. (1989). Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. *Journal of the American Chemical Society*, 111(15), 5962-5964.

[65] Hoskins, B. F., & Robson, R. (1990). Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks [N(CH₃)₄][CuIZnII(CN)₄] and CuI [4, 4', 4'', 4'''-tetracyanotetraphenylmethane] BF₄·x₆H₅NO₂. *Journal of the American Chemical Society*, 112(4), 1546-1554.

[66] Yaghi, O. M., Li, G., & Li, H. (1995). Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. *Nature*, 378(6558), 703-706.

[67] Yaghi, O. M., & Li, H. (1995). Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *Journal of the American Chemical Society*, 117(41), 10401-10402.

- [68] Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., ... & Reedijk, J. (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry*, 85(8), 1715-1724.
- [69] Rowsell, J. L., & Yaghi, O. M. (2004). Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and mesoporous materials*, 73(1-2), 3-14.
- [70] Tranchemontagne, D. J., Mendoza-Cortés, J. L., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2009). Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1257-1283.
- [71] Furukawa, H., Ko, N., Go, Y. B., Aratani, N., Choi, S. B., Choi, E., ... & Yaghi, O. M. (2010). Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks. *Science*, 329(5990), 424-428.
- [72] Farha, O. K., Eryazici, I., Jeong, N. C., Hauser, B. G., Wilmer, C. E., Sarjeant, A. A., ... & Hupp, J. T. (2012). Metal–organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit?. *Journal of the American Chemical Society*, 134(36), 15016-15021.
- [73] Furukawa, H., Cordova, K. E., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2013). The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, 341(6149), 1230444.
- [74] Yaghi, O. M., O’Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., & Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941), 705-714.
- [75] Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T. L., & Yaghi, O. M. (1998). Establishing microporosity in open metal– organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn (BDC)(BDC= 1, 4-benzenedicarboxylate). *Journal of the American Chemical Society*, 120(33), 8571-8572.
- [76] Li, H., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *nature*, 402(6759), 276-279.
- [77] Stock, N., & Biswas, S. (2012). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical reviews*, 112(2), 933-969.
- [78] Ahnfeldt, T., Moellmer, J., Guillerm, V., Staudt, R., Serre, C., & Stock, N. (2011). High-Throughput and Time-Resolved Energy-Dispersive X-Ray Diffraction (EDXRD) Study of the Formation of CAU-1-(OH) 2: Microwave and Conventional Heating. *Chemistry–A European Journal*, 17(23), 6462-6468.
- [79] Stock, N., & Biswas, S. (2012). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. *Chemical reviews*, 112(2), 933-969.

- [80] Seoane, B., Castellanos, S., Dikhtiarenko, A., Kapteijn, F., & Gascon, J. (2016). Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, 307, 147-187.
- [81] Diring, S. (2010). 5. Furukawa, Y. Takashima, T. Tsuruoka, 5. Kitagawa. *Chem. Mater*, 22, 4531.
- [82] Zhao, T., Yang, L., Feng, P., Gruber, I., Janiak, C., & Liu, Y. (2018). Facile synthesis of nano-sized MIL-101 (Cr) with the addition of acetic acid. *Inorganica Chimica Acta*, 471, 440-445.
- [83] Umemura, A., Diring, S., Furukawa, S., Uehara, H., Tsuruoka, T., & Kitagawa, S. (2011). Morphology design of porous coordination polymer crystals by coordination modulation. *Journal of the American Chemical Society*, 133(39), 15506-15513.
- [84] Cavka, J. H., Jakobsen, S., Olsbye, U., Guillou, N., Lamberti, C., Bordiga, S., & Lillerud, K. P. (2008). A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *Journal of the American Chemical Society*, 130(42), 13850-13851.
- [85] Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surblé, S., & Margiolaki, I. (2005). A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science*, 309(5743), 2040-2042.
- [86] An, J., Farha, O. K., Hupp, J. T., Pohl, E., Yeh, J. I., & Rosi, N. L. (2012). Metal-adeninate vertices for the construction of an exceptionally porous metal-organic framework. *Nature communications*, 3(1), 1-6.
- [87] Koh, K., Wong-Foy, A. G., & Matzger, A. J. (2009). A porous coordination copolymer with over 5000 m²/g BET surface area. *Journal of the American chemical society*, 131(12), 4184-4185.
- [88] Farha, O. K., Eryazici, I., Jeong, N. C., Hauser, B. G., Wilmer, C. E., Sarjeant, A. A., ... & Hupp, J. T. (2012). Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit?. *Journal of the American Chemical Society*, 134(36), 15016-15021.
- [89] Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae, H. K., Eddaoudi, M., & Kim, J. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, 423(6941), 705-714.
- [90] Kitagawa, S., & Uemura, K. (2005). Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds. *Chemical Society Reviews*, 34(2), 109-119.
- [91] Serre, C., Millange, F., Thouvenot, C., Nogues, M., Marsolier, G., Louër, D., & Férey, G. (2002). Very large breathing effect in the first nanoporous chromium (III)-Based solids: MIL-53 or Cr^{III}(OH)⊙{O₂C-C₆H₄-CO₂}⊙{HO₂C-C₆H₄-CO₂H} x⊙H₂O y. *Journal of the American chemical society*, 124(45), 13519-13526.

- [92] Loiseau, T., Serre, C., Huguenard, C., Fink, G., Taulelle, F., Henry, M., ... & Férey, G. (2004). A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration. *Chemistry—A European Journal*, *10*(6), 1373-1382.
- [93] Anokhina, E. V., Vougo-Zanda, M., Wang, X., & Jacobson, A. J. (2005). In (OH) BDC \odot 0.75 BDCH₂ (BDC= Benzenedicarboxylate), a Hybrid Inorganic– Organic Vernier Structure. *Journal of the American Chemical Society*, *127*(43), 15000-15001.
- [94] Vougo-Zanda, M., Huang, J., Anokhina, E., Wang, X., & Jacobson, A. J. (2008). Tossing and turning: Guests in the flexible frameworks of metal (III) dicarboxylates. *Inorganic chemistry*, *47*(24), 11535-11542.
- [95] Millange, F., Guillou, N., Walton, R. I., Grenèche, J. M., Margiolaki, I., & Férey, G. (2008). Effect of the nature of the metal on the breathing steps in MOFs with dynamic frameworks. *Chemical communications*, (39), 4732-4734.
- [96] Barthelet, K., Marrot, J., Riou, D., & Férey, G. (2002). A breathing hybrid organic– inorganic solid with very large pores and high magnetic characteristics. *Angewandte Chemie International Edition*, *41*(2), 281-284.
- [97] Devic, T., Horcajada, P., Serre, C., Salles, F., Maurin, G., Moulin, B., ... & Férey, G. (2010). Functionalization in flexible porous solids: effects on the pore opening and the host– guest interactions. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(3), 1127-1136.
- [98] Férey, G. (2008). Hybrid porous solids: past, present, future. *Chemical Society Reviews*, *37*(1), 191-214.
- [99] Martí-Gastaldo, C., Antypov, D., Warren, J. E., Briggs, M. E., Chater, P. A., Wiper, P. V., ... & Rosseinsky, M. J. (2014). Side-chain control of porosity closure in single-and multiple-peptide-based porous materials by cooperative folding. *Nature chemistry*, *6*(4), 343-351.
- [100] Volkringer, C., Meddouri, M., Loiseau, T., Guillou, N., Marrot, J., Férey, G., ... & Latroche, M. (2008). The Kagomé topology of the gallium and indium metal-organic framework types with a MIL-68 structure: synthesis, XRD, solid-state NMR characterizations, and hydrogen adsorption. *Inorganic chemistry*, *47*(24), 11892-11901.
- [101] Burtch, N. C., Jasuja, H., & Walton, K. S. (2014). Water stability and adsorption in metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, *114*(20), 10575-10612.
- [102] Furukawa, H., Gandara, F., Zhang, Y. B., Jiang, J., Queen, W. L., Hudson, M. R., & Yaghi, O. M. (2014). Water adsorption in porous metal–organic frameworks and related materials. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(11), 4369-4381.

- [103] Yang, C., Kaipa, U., Mather, Q. Z., Wang, X., Nesterov, V., Venero, A. F., & Omary, M. A. (2011). Fluorous metal–organic frameworks with superior adsorption and hydrophobic properties toward oil spill cleanup and hydrocarbon storage. *Journal of the American Chemical Society*, *133*(45), 18094-18097.
- [104] Chen, T. H., Popov, I., Zenasni, O., Daugulis, O., & Miljanić, O. Š. (2013). Superhydrophobic perfluorinated metal–organic frameworks. *Chemical Communications*, *49*(61), 6846-6848.
- [105] Nguyen, J. G., & Cohen, S. M. (2010). Moisture-resistant and superhydrophobic metal–organic frameworks obtained via postsynthetic modification. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(13), 4560-4561.
- [106] Taylor, J. M., Vaidhyanathan, R., Iremonger, S. S., & Shimizu, G. K. (2012). Enhancing water stability of metal–organic frameworks via phosphonate monoester linkers. *Journal of the American Chemical Society*, *134*(35), 14338-14340.
- [107] Guillerm, V., Ragon, F., Dan-Hardi, M., Devic, T., Vishnuvarthan, M., Campo, B., ... & Serre, C. (2012). A series of isorecticular, highly stable, porous zirconium oxide based metal–organic frameworks. *Angewandte Chemie*, *124*(37), 9401-9405.
- [108] Low, J. J., Benin, A. I., Jakubczak, P., Abrahamian, J. F., Faheem, S. A., & Willis, R. R. (2009). Virtual high throughput screening confirmed experimentally: porous coordination polymer hydration. *Journal of the American Chemical Society*, *131*(43), 15834-15842.
- [109] Jensen, W. B. (2008). The origin of the polymer concept. *Journal of Chemical Education*, *85*(5), 624.
- [110] Suh, M. P., Park, H. J., Prasad, T. K., & Lim, D. W. (2012). Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Chemical reviews*, *112*(2), 782-835.
- [111] He, Y., Zhou, W., Qian, G., & Chen, B. (2014). Methane storage in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, *43*(16), 5657-5678.
- [112] Canivet, J., Fateeva, A., Guo, Y., Coasne, B., & Farrusseng, D. (2014). Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications. *Chemical Society Reviews*, *43*(16), 5594-5617.
- [113] Furukawa, H., Gandara, F., Zhang, Y. B., Jiang, J., Queen, W. L., Hudson, M. R., & Yaghi, O. M. (2014). Water adsorption in porous metal–organic frameworks and related materials. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(11), 4369-4381.
- [114] Qiu, S., Xue, M., & Zhu, G. (2014). Metal–organic framework membranes: from synthesis to separation application. *Chemical Society Reviews*, *43*(16), 6116-6140.

- [115] Li, J. R., Sculley, J., & Zhou, H. C. (2012). Metal–organic frameworks for separations. *Chemical reviews*, *112*(2), 869-932.
- [116] Van de Voorde, B., Bueken, B., Denayer, J., & De Vos, D. (2014). Adsorptive separation on metal–organic frameworks in the liquid phase. *Chemical Society Reviews*, *43*(16), 5766-5788.
- [117] Zhou, S., Zou, X., Sun, F., Ren, H., Liu, J., Zhang, F., ... & Zhu, G. (2013). Development of hydrogen-selective CAU-1 MOF membranes for hydrogen purification by ‘dual-metal-source’ approach. *International journal of hydrogen energy*, *38*(13), 5338-5347.
- [118] Ben, T., Lu, C., Pei, C., Xu, S., & Qiu, S. (2012). Polymer-Supported and Free-Standing Metal–Organic Framework Membrane. *Chemistry–A European Journal*, *18*(33), 10250-10253.
- [119] Liu, Y., Zeng, G., Pan, Y., & Lai, Z. (2011). Synthesis of highly c-oriented ZIF-69 membranes by secondary growth and their gas permeation properties. *Journal of membrane science*, *379*(1-2), 46-51.
- [120] Aguado, S., Nicolas, C. H., Moizan-Baslé, V., Nieto, C., Amrouche, H., Bats, N., ... & Farrusseng, D. (2011). Facile synthesis of an ultramicroporous MOF tubular membrane with selectivity towards CO₂. *New Journal of Chemistry*, *35*(1), 41-44.
- [121] Khan, N. A., Hasan, Z., & Jhung, S. H. (2013). Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review. *Journal of hazardous materials*, *244*, 444-456.
- [122] Xu, G., Zhang, X., Guo, P., Pan, C., Zhang, H., & Wang, C. (2010). MnII-based MIL-53 Analogues: Synthesis Using Neutral Bridging μ 2-Ligands and Application in Liquid-Phase Adsorption and Separation of C₆– C₈ Aromatics. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(11), 3656-3657.
- [123] Alaerts, L., Kirschhock, C. E., Maes, M., Van Der Veen, M. A., Finsy, V., Depla, A., ... & De Vos, D. E. (2007). Selective adsorption and separation of xylene isomers and ethylbenzene with the microporous vanadium (IV) terephthalate MIL-47. *Angewandte Chemie International Edition*, *46*(23), 4293-4297.
- [124] Nuzhdin, A. L., Dybtsev, D. N., Bryliakov, K. P., Talsi, E. P., & Fedin, V. P. (2007). Enantioselective chromatographic resolution and one-pot synthesis of enantiomerically pure sulfoxides over a homochiral Zn– organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, *129*(43), 12958-12959.

- [125] Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., & Hupp, J. T. (2009). Metal–organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1450-1459.
- [126] Falkowski, J. M., Wang, C., Liu, S., & Lin, W. (2011). Actuation of Asymmetric Cyclopropanation Catalysts: Reversible Single-Crystal to Single-Crystal Reduction of Metal–Organic Frameworks. *Angewandte Chemie*, 123(37), 8833-8837.
- [127] Ma, L., Falkowski, J. M., Abney, C., & Lin, W. (2010). A series of isorecticular chiral metal–organic frameworks as a tunable platform for asymmetric catalysis. *Nature chemistry*, 2(10), 838-846.
- [128] Gascon, J., Corma, A., Kapteijn, F., & Llabres i Xamena, F. X. (2014). Metal organic framework catalysis: Quo vadis?. *Acs Catalysis*, 4(2), 361-378.
- [129] Horcajada, P., Gref, R., Baati, T., Allan, P. K., Maurin, G., Couvreur, P., ... & Serre, C. (2012). Metal–organic frameworks in biomedicine. *Chemical reviews*, 112(2), 1232-1268.
- [130] Fu, Y., Sun, D., Chen, Y., Huang, R., Ding, Z., Fu, X., & Li, Z. (2012). An amine-functionalized titanium metal–organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO₂ reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(14), 3364-3367.
- [131] Wang, C., Xie, Z., deKrafft, K. E., & Lin, W. (2011). Doping metal–organic frameworks for water oxidation, carbon dioxide reduction, and organic photocatalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 133(34), 13445-13454.
- [132] Xie, M. H., Yang, X. L., Zou, C., & Wu, C. D. (2011). A Sn^{IV}–porphyrin-based metal–organic framework for the selective photo-oxygenation of phenol and sulfides. *Inorganic Chemistry*, 50(12), 5318-5320.
- [133] La Farre, M., Pérez, S., Kantiani, L., & Barceló, D. (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(11), 991-1007.
- [134] Llabrés i Xamena, F. X., Corma, A., & Garcia, H. (2007). Applications for metal–organic frameworks (MOFs) as quantum dot semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(1), 80-85.
- [135] Alvaro, M., Carbonell, E., Ferrer, B., Llabrés i Xamena, F. X., & Garcia, H. (2007). Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF). *Chemistry–A European Journal*, 13(18), 5106-5112.
- [136] Tachikawa, T., Choi, J. R., Fujitsuka, M., & Majima, T. (2008). Photoinduced charge-transfer processes on MOF-5 nanoparticles: elucidating differences between metal-organic

frameworks and semiconductor metal oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(36), 14090-14101.

[137] de Miguel, M., Ragon, F., Devic, T., Serre, C., Horcajada, P., & García, H. (2012). Evidence of Photoinduced Charge Separation in the Metal–Organic Framework MIL-125 (Ti)-NH₂. *ChemPhysChem*, 13(16), 3651-3654.

[138] Liu, K. L., Kubarev, A. V., Van Loon, J., & Uji, H. (2014). I, DE De Vos, J. Hofkens, M.B.J. Roeffaers. *ACS Nano*, 8, 12650-12659.

[139] Li, Y., Xu, H., Ouyang, S., & Ye, J. (2016). Metal–organic frameworks for photocatalysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(11), 7563-7572.

[140] Lai, C. W., Lee, K. M., & Juan, J. C. (2017). Polymeric Nanocomposites for Visible-Light-Induced Photocatalysis. In *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis* (pp. 175-201). Springer, Cham.

[141] Wang, D.; Jia, F.; Wang, H.; Chen, F.; Fang, Y.; Dong, W.; Zeng, G.; Li, X.; Yang, Q.; Yuan, X. Simultaneously efficient adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline by Fe-based MOFs. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, 519, 273–284.

[142] Liang, R., Luo, S., Jing, F., Shen, L., Qin, N., & Wu, L. (2015). A simple strategy for fabrication of Pd@ MIL-100 (Fe) nanocomposite as a visible-light-driven photocatalyst for the treatment of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). *Applied Catalysis B: Environmental*, 176, 240-248.

[143] Huang, W., Jing, C., Zhang, X., Tang, M., Tang, L., Wu, M., & Liu, N. (2018). Integration of plasmonic effect into spindle-shaped MIL-88A (Fe): Steering charge flow for enhanced visible-light photocatalytic degradation of ibuprofen. *Chemical Engineering Journal*, 349, 603-612.

[144] Fan, G., Zheng, X., Luo, J., Peng, H., Lin, H., Bao, M., ... & Zhou, J. (2018). Rapid synthesis of Ag/AgCl@ ZIF-8 as a highly efficient photocatalyst for degradation of acetaminophen under visible light. *Chemical Engineering Journal*, 351, 782-790.

[145] Wang, H., Yuan, X., Wu, Y., Zeng, G., Dong, H., Chen, X., ... & Peng, L. (2016). In situ synthesis of In₂S₃@ MIL-125 (Ti) core–shell microparticle for the removal of tetracycline from wastewater by integrated adsorption and visible-light-driven photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 186, 19-29.

[146] Panneri, S., Thomas, M., Ganguly, P., Nair, B. N., Mohamed, A. P., Warriar, K. G. K., & Hareesh, U. S. (2017). C₃N₄ anchored ZIF 8 composites: photo-regenerable, high capacity sorbents as adsorptive photocatalysts for the effective removal of tetracycline from water. *Catalysis Science & Technology*, 7(10), 2118-2128.

- [147] Wang, C. C., Li, J. R., Lv, X. L., Zhang, Y. Q., & Guo, G. (2014). Energy Environ Sci 7: 2831–2867 <https://doi.org/10.1039>.
- [148] Zhang, C. F., Qiu, L. G., Ke, F., Zhu, Y. J., Yuan, Y. P., Xu, G. S., & Jiang, X. (2013). A novel magnetic recyclable photocatalyst based on a core–shell metal–organic framework Fe₃O₄@ MIL-100 (Fe) for the decolorization of methylene blue dye. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(45), 14329-14334.
- [149] Du, J. J., Yuan, Y. P., Sun, J. X., Peng, F. M., Jiang, X., Qiu, L. G., ... & Zhu, J. F. (2011). New photocatalysts based on MIL-53 metal–organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye. *Journal of hazardous materials*, 190(1-3), 945-951.
- [150] He, J., Wang, J., Chen, Y., Zhang, J., Duan, D., Wang, Y., & Yan, Z. (2014). A dye-sensitized Pt@ UiO-66 (Zr) metal–organic framework for visible-light photocatalytic hydrogen production. *Chemical communications*, 50(53), 7063-7066.

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II. TECHNIQUES EXPERIMENTALES :

Dans ce chapitre, nous présentons les produits et les réactifs utilisés ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques propres à chaque technique d'analyse du substrat utilisé.

II.1 Substrats et réactifs

Le substrat utilisé comme composés modèle lors de la dégradation photocatalytique est un anti-inflammatoire : l'ibuprofène. Ce substrat est fourni par fluka > 99 % et a été utilisée sans purification supplémentaire.

Les produits chimiques utilisés durant cette étude sont de grade analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable :

- Acetonitrile 99% grade HPLC; VWR Prolabo.
- Hydroxyde de sodium (NaOH) 98%; Carlo Erba Reagenti.
- Acide perchlorique (HClO₄) 98% ; VWR Prolabo.
- Acétate d'ammonium (CH₃COONH₄) 98%; Panreac.
- Acétate de sodium (C₂H₃NaO₂) 99% ; Panreac.
- Acide sulfurique (H₂SO₄) 98% ; Panreac.
- Sulfate d'argent (AgSO₄) 99%; Fluka.
- Sulfate de mercure (HgSO₄) 98%; VWR Prolabo.
- Dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) 99% ; VWR Prolabo.
- Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) 30% ; VWR Prolabo.
- tertio-butanol 99,8% ; Scharlau.
- Ether diéthylique 98,8 % ; Carlo Erba Reagenti.
- Chlorure de sodium (NaCl) 99,5 % ; Labosi.
- Sulfate de sodium (Na₂SO₄) 99 % ; Sigma Aldrich.
- Carbonate de sodium (Na₂CO₃) 99% ; Labosi.
- Dihydrogénophosphate de sodium (Na₂HPO₄) 99% ; Merk.
- Chlorure de titane (TiCl₄) 98 %; Fluka Analytical.
- Nitrate de zinc Zn(NO₃)₂.6H₂O 99%; Merk.
- 8 hydroxyquinoline (C₉H₇NO) 99% , Merk.
- 4,4' bipyridine (C₁₀H₈N₂) 99% ; BVBA.
- Acide téréphtalique (C₈H₂O₄) 99% ; thermo scientific.

II.2 Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure obtenue grâce à un appareil milli-Q (Millipore). Les mesures et les ajustements du pH des différentes solutions ont été réalisés à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur du type « HANNA, HI 8521 ». Au

préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4, 7 et 10. Etant donné les faibles concentrations en médicament, les solutions aqueuses de l'IBP ont été préparées, dans ce travail, par dilution à partir d'une solution mère ($[IBP] = x \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

- **Dosage de Zn(II)**

- **Solution mère de zinc à 1 g/l** préparée de la manière suivante : dissoudre 4,5497 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans une solution de HNO_3 0,5 M, ajusté à 1 litre avec HNO_3 0,5 M.

- **Solution de zinc à 10 mg/l**

Placer 1 ml de solution mère de zinc dans une fiole jaugée de 100 ml, 1 ml d'acide nitrique (3.2) et compléter au volume avec de l'eau déminéralisée pure pour analyse.

- **Gamme d'étalonnage:** 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 ; 1,0 mg/l : placer successivement 1, 2, 3, 4, 5 ml de la solution de zinc à 10 mg/l dans 5 fioles jaugées de 50 ml, compléter au volume avec de l'eau déminéralisée pure pour analyse.

- **Dosage du peroxyde d'hydrogène**

- **Solution acide de chlorure de titane**

54,8 mL d'acide sulfurique 36,5 N ont été dilués dans une fiole de 1000 mL remplie à moitié à température ambiante, ensuite 10 mL de tétrachlorure de titane ont été ajoutés. Une agitation pendant une nuit a été maintenue pour assurer la dissolution totale. Nous avons ensuite ajusté au trait de jauge avec de l'eau ultra pure.

- **Dosage des radicaux hydroxyles**

- **Solution mère de Benzène ($2 \times 10^{-2} \text{ M}$)**

0,89 mL de benzène a été dilué dans 500 mL à température ambiante et à l'abri de la lumière, et maintenue sous agitation jusqu'à homogénéisation. La solution est ensuite conservée au réfrigérateur. Des solutions filles de $7 \times 10^{-3} \text{ M}$ ont été préparées à partir de la solution mère pour le dosage des radicaux hydroxyles libérés au cours des réactions photochimiques.

II.3 Dispositifs d'irradiation

II.3.1 Irradiation polychromatique (300 nm $<\lambda <$ 450 nm)

L'irradiation des mélanges a été réalisée dans un réacteur en pyrex (diamètre de 2 cm et une capacité de 50 ml), avec une chemise d'eau de refroidissement, placé dans une chambre elliptique. Le mélange réactionnel a été agité en continu avec un barreau magnétique (*figure II.1(a)*). Les essais ont été effectués dans un système réactionnel isotherme ($20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) maintenue avec un bain d'eau. Une lampe fluorescente (Philips 15W TL-D) qui émet un rayonnement situé principalement à 365 nm avec une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm a été utilisée (*figure II.1 (b)*). La distance entre la lampe et la paroi du réacteur est de 10 cm.

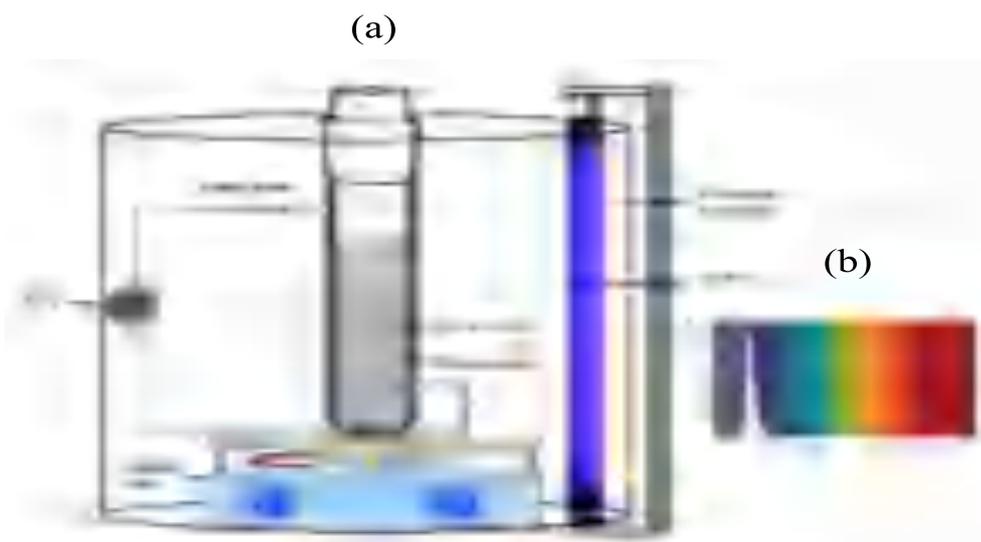


Figure. II.1 : Schéma du photoréacteur utilisé(a). Spectre d'émission de la lampe polychromatique (Philips TL-D) (b)

II.3.2 Irradiation monochromatique à 254 nm

Le dispositif d'irradiation à 254 nm est constitué d'un cylindre en acier dans lequel est placé un réacteur en quartz (diamètre de 2 cm, volume de 50 ml) (*figure II.2*). Le mélange réactionnel est irradié par une lampe germicide de 15 W. L'enceinte est équipée d'un ventilateur pour assurer le refroidissement.

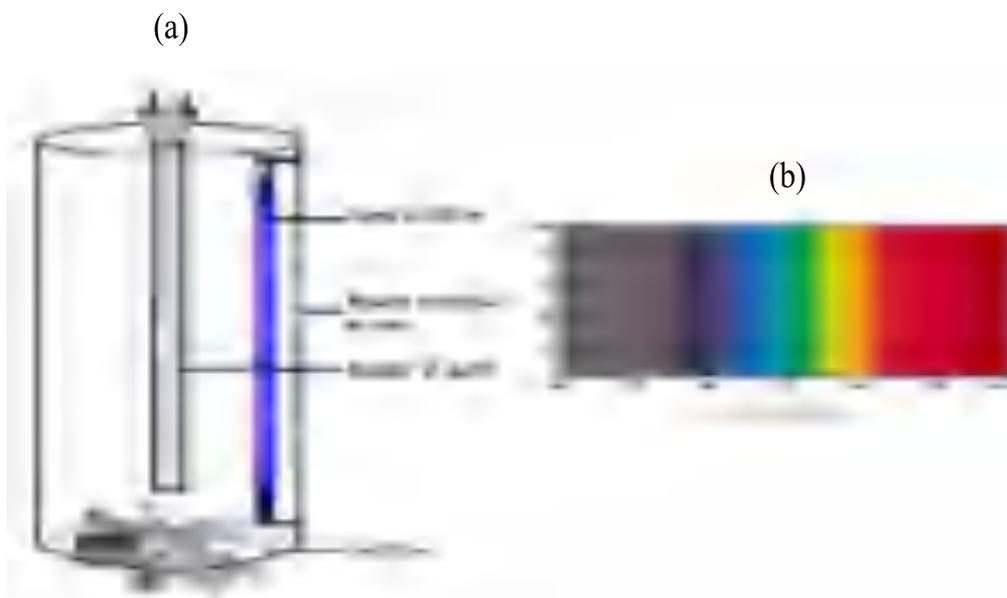


Figure. II.2 : Dispositif expérimental utilisé pour les irradiations à 254nm (a). Spectre d'émission d'une lampe germicide 254 nm (b).

II.3.3 Irradiations en lumière solaire naturelle

Les tests sous rayonnement solaire ont été effectués pendant des journées ensoleillées à Constantine (Algérie), latitude $36^{\circ} 20' N$, longitude $6^{\circ} 37' E$. Les expériences ont été effectuées dans un réacteur cylindrique en pyrex placé verticalement. Le mélange réactionnel a été agité en continu avec un barreau magnétique.



Figure II.3 : Montage expérimental du système d'irradiation solaire.

La lumière solaire peut être considérée comme une onde électromagnétique polychromatique contenant des longueurs d'onde variant de 295 nm en été et de 300 nm en hiver à plus de 800 nm [1]. Le spectre d'émission a été illustré sur la *figure II.4*.

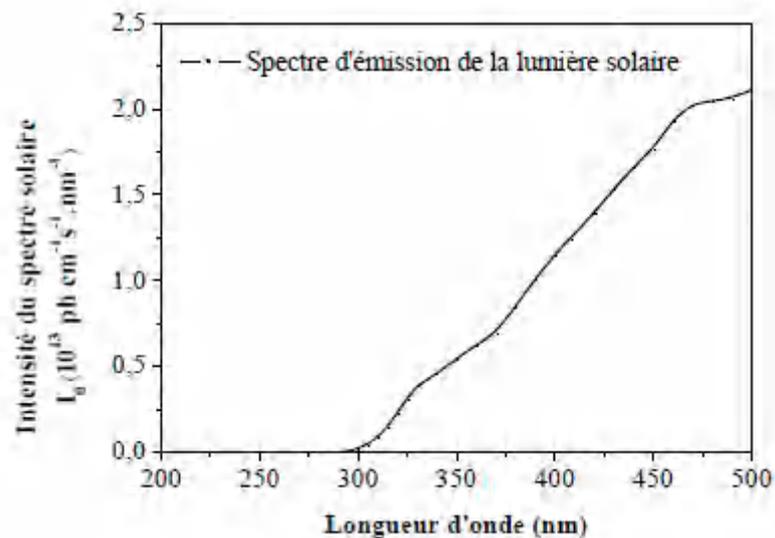


Figure II.4 : Spectre d'émission de la lumière solaire en été

➤ Mesure de l'éclairement :

Le flux photonique noté ϕ (mW/cm^2) a été mesuré par un radiomètre VLX-3W (*figure II.5*) ; ce dernier permet une mesure rapide et ne nécessite pas une calibration à chaque mesure. Le

radiomètre VLX-3W est équipé de trois sondes (cellules photoélectriques) permettant de mesurer l'intensité de l'irradiation (mW/cm^2) des différents types de rayonnements UV (UV-A ou UV-B ou UV-C) :

- Sonde CX-365 : pour la zone spectrale (UV-A)
- Sonde CX-312 : pour la zone spectrale (UV-B)
- Sonde CX-254 : pour la zone spectrale (UV-C)

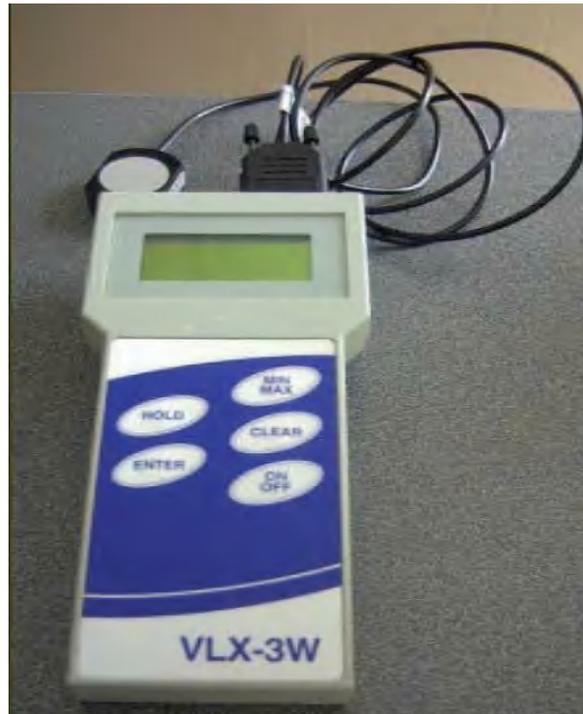


Figure II.5 : Radiomètre VLX-3W équipé d'une sonde CX.

II.3.4 Dispositif d'irradiation SUNTEST CPS+ :

L'enceinte SUNTEST CPS⁺ permet de réaliser des irradiations simulant au mieux le rayonnement solaire grâce à sa lampe à arc Xénon (1.1kW). La lampe à arc Xénon comporte un filtre en quartz avec un revêtement IR et un filtre additionnel qui permet d'adapter la distribution spectrale en fonction de l'application spécifique prévue. L'intensité lumineuse délivrée est très importante avec des puissances d'irradiation variant de 25 à 76.5 mW cm^{-2} . Les échantillons irradiés dans l'enceinte sont refroidis à l'aide d'un système de ventilation. (*figure II.6*).



Figure II.6. Dispositif de l'enceinte SUNTEST CPS+

II.4 Méthodes d'analyses

II.4.1 Méthodes de dosage chimique

➤ Dosage du Zn(II)

Le zinc est dosé directement par spectrométrie d'absorption atomique en flamme [1].

- **Paramètres instrumentaux:** (donnés à titre d'exemple)

Spectrophotomètre d'absorption atomique

Flamme air-acétylène oxydante

Longueur d'onde: 213,9 nm

Lampe à cathode creuse (zinc)

Largeur de fente: 0,5 nm

Intensité de la lampe : 3,5 mA

Correction de l'absorption non spécifique avec une lampe au deutérium.

- **MODE OPERATOIRE**

Passer successivement le blanc, les solutions d'étalonnage et les échantillons de produits pharmaceutique.

La lecture des absorbances à 213.9 nm est faite pendant 10 secondes et les mesures sont faites en double. Les concentrations en zinc des échantillons sont obtenues à partir d'une courbe d'étalonnage préalablement trouvée.

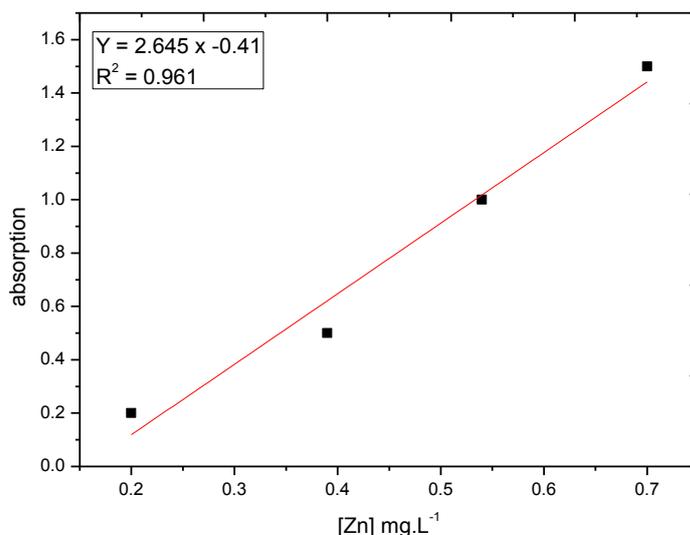


Figure II.7 : Courbe d'étalonnage du Zn(II) par absorption atomique.

➤ Dosage du peroxyde d'hydrogène

Le principe de la méthode colorimétrique au TiCl_4 repose sur la formation immédiate d'un complexe jaune très stable à température ambiante suite à la réaction des ions Ti^{4+} avec le peroxyde en milieu acide pour produire l'acide pertitanique (H_2TiO_4) [2], selon la réaction :



• Mode opératoire :

Dans une fiole jaugée de 10 ml, les volumes suivants ont été introduits :

- 0,8 ml d'une solution acide de chlorure de titane (10 ml de TiCl_4 dans 1 litre d'une solution d'acide sulfurique (2N)).
- 0,8 ml d'une solution d'acide sulfurique concentrée (36 N).
- 2,5 ml de l'échantillon à analyser.
- Un volume d'eau ultra pure pour compléter la solution jusqu'au trait de jauge.

L'absorbance de la solution obtenue est mesurée une dizaine de minutes après la réaction à 410 nm (longueur d'onde maximale d'absorption du complexe H_2TiO_4), dans une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique.

La **figure II.8** représente la droite d'étalonnage réalisée à partir d'une série d'échantillons de différentes concentrations en H_2O_2 , donnant la valeur du coefficient d'extinction molaire du complexe péroxotitanium. La valeur de ϵ correspondant à la pente de la droite est de $731,2 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

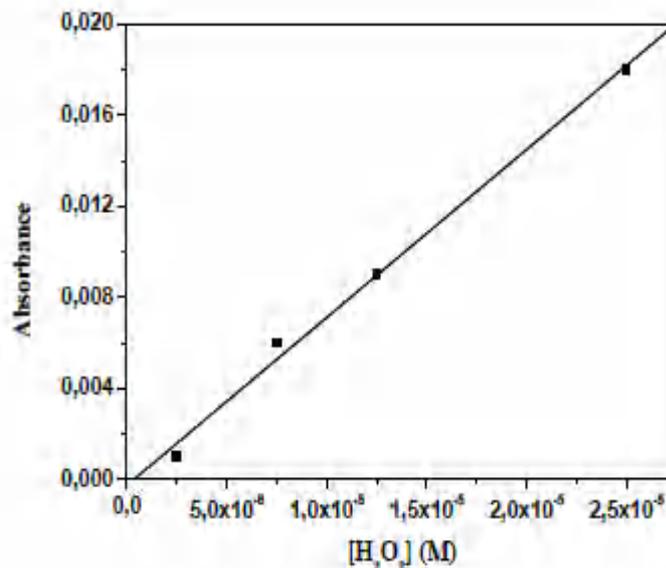


Figure II.8. Courbe d'étalonnage de H₂O₂

Les concentrations en H₂O₂ sont calculées à partir de la loi de Beer-Lambert (Eq. II. 2)

$$[H_2O_2] = \frac{(A_{410} - A_{\text{blanc}}) \times 10}{4 l \epsilon_{410}} \quad (\text{II-2})$$

l : longueur du trajet optique (1 cm)

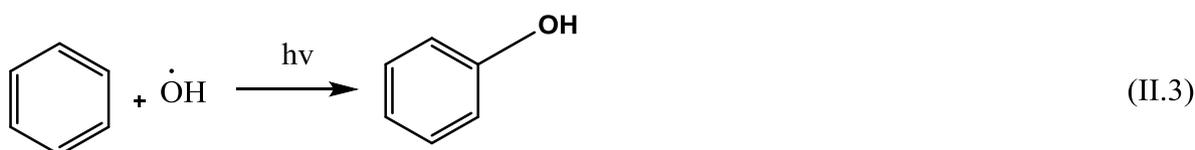
A_{410} : Absorbance de l'échantillon.

A_{blanc} : Absorbance du blanc

ϵ : Coefficient d'extinction molaire déterminé par étalonnage (731 l.mol⁻¹.cm⁻¹).

➤ Dosage des radicaux hydroxyles

Le piégeage des radicaux •OH par des fortes concentrations en benzène (7mM) a été utilisé pour déterminer le rendement de formation de radicaux •OH. L'hydroxylation du benzène par les •OH pour produire du phénol est un processus assez sélectif compte tenu de la grande réactivité du benzène avec •OH ($k \approx 8 \times 10^9$ L.mol⁻¹.s⁻¹) [3].



L'oxydation du benzène induite par les •OH forme le phénol avec un rendement de presque 100% [4-6] et donc les concentrations de radicaux hydroxyle formés photochimiquement ont été déterminées par l'équation (II.4), où C_{phénol} est la concentration du phénol à l'instant (t).

$$C_{\text{HO}} = C_{\text{phénol}} \quad (\text{II.4})$$

La concentration de phénol a été déterminée par interpolation de la droite d'étalonnage représentée sur la *figure II.9*.

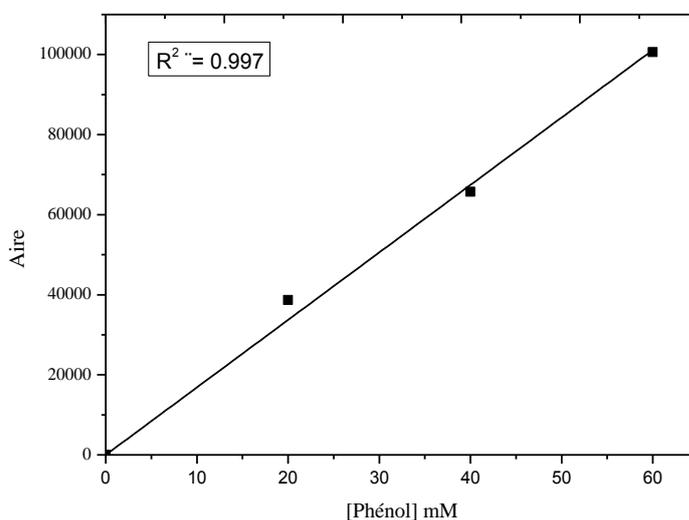


Figure II.9. Courbe d'étalonnage du phénol.

➤ La demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène ou DCO constitue l'une des principales méthodes de détermination de la pollution organique globale d'une eau résiduaire ou naturelle. Son principe repose sur l'oxydation à chaud en milieu sulfochromique concentré des matières organiques de l'échantillon et sur le dosage du chrome hexavalent résiduel [7].

L'intérêt de la DCO réside dans la facilité de mise en œuvre de la méthode, dans sa normalisation (AFNOR T90-101) et qui représente le protocole de la micro-DCO.

Protocole d'analyse

Introduire dans un tube bien nettoyé et séché, 3 ml de solution contenant un mélange (0.66 g de sulfate d'argent cristallisé dans 100 ml d'acide sulfurique concentré), 0.1 g de sulfate de mercure, 2 ml d'échantillon (ou d'eau distillé pour le blanc) et 1 ml de dichromate de potassium ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Après fermeture hermétique et homogénéisation, le tube est placé dans un bloc chauffant de modèle WTW.CR 3200 (*figure II.10*) à une température de 148 °C pendant 2 heures. Par la suite, l'analyse par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde de 346 nm, relative à la longueur d'onde d'absorption maximale du dichromate de potassium.



Figure III.10 : DCO mètre WTW.CR3200

✓ **Étalonnage de la DCO**

L'étalonnage a été effectué à partir d'une solution mère d'acide benzoïque R.P. Normapur (183 mg/L pour une DCO de 360 mg/L). La courbe d'étalonnage est représentée sur la *figure II.11*.

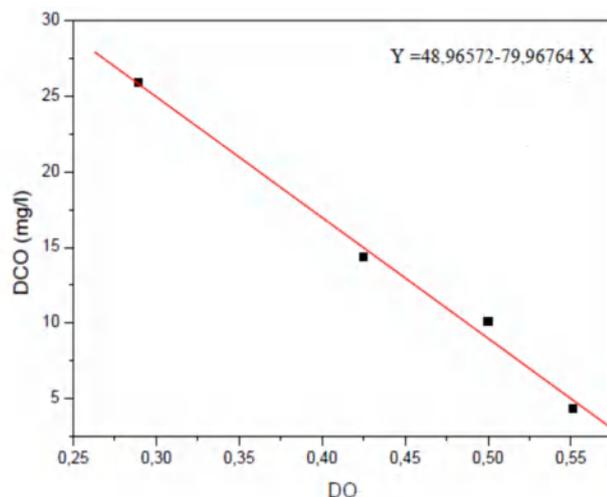


Figure II.11 : Courbe d'étalonnage de la DCO, pour l'acide benzoïque

✓ **Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)**

Cette mesure a été effectuée sur les échantillons prélevés au cours de l'irradiation de la solution contenant mélange substrat-catalyseur lors du procédé photochimique, on prélève 2 ml de chaque échantillon, qu'on soumettra au même protocole que celui de l'établissement de la courbe d'étalonnage.

II.4.2 Méthodes spectroscopiques d'analyse

➤ **Spectroscopie d'absorption UV-Visible**

Les spectres d'absorption des solutions ont été enregistrés par un spectrophotomètre Unicam de type « Helios » informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres et par un

spectrophotomètre UV / Visible Biochrom Balance S70 double faisceau. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.



Figure. II.12 : Spectrophotomètre UV-visible «Thermo scientific».

➤ **Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)**

La quantification du substrat a été accomplie par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) Shimadzu LC-20C system, équipé d'une colonne Supelco HC-C18 (5 μ m, 250 mm \times 4,6 mm) et d'un détecteur à barrette d'iode. La phase mobile est un mélange d'une solution aqueuse acidifiée (acide acétique à 0,01%) et d'acétonitrile (50/50, v/v). Le débit utilisé au cours de l'analyse est de 1.0 ml min⁻¹. La longueur d'onde de détection a été fixée à 221 nm. Le système est contrôlé par le logiciel « Labcreation » pour la sauvegarde et le traitement des chromatogrammes (*figure II.13*).



Figure. II.13 : Chromatographie HPLC Shimadzu LC20 du laboratoire LSTE.

La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide de la courbe d'étalonnage (externe) construite à partir l'aire du point poreux (*figure II.14*).

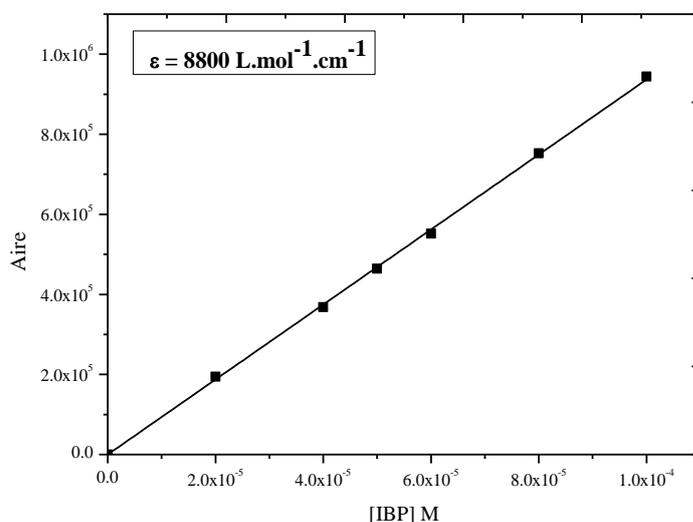


Figure. II.14 : Courbe d'étalonnage obtenue pour le dosage de l'ibuprofène.

➤ Chromatographie en phase gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS)

La chromatographie couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS) est une technique d'analyse qui permet d'identifier clairement un composé grâce à son rapport masse molaire/charge (m/z). Une chromatographie **MASTER GC** équipé d'une colonne HP-1MS (Dimensions : long 30 m * D int 0.25 mm * épaisseur film 0.25 μm) a été utilisée pour l'identification des produits de séparation. La Phase stationnaire : 1% Phenyl 99% dimethylpolysiloxane . contient d'un four à **Température** 50°C pendant 5 min, 15°C/min jusqu'à 300°C.; isotherme 3 min ; Durée d'analyse : 24.66 min , Gaz vecteur : hélium pur 6.0, Débit : 0.7 ml/min. La chromatographie a été couplée à un spectromètre de masse **MASTER TOF MS** équipé d'une source d'ionisation électrospray chauffée , **Détecteur de masse** (Mode d'analyse : Scan , Délai du solvant : 3.5 min, Température de l'interface : 200 °c , Type d'ionisation : Impact électronique, Intensité du filament : 70 év, Type de l'analyseur de masse : TOF, Température de la source : 200 °c).



Figure II.15 : GC-MS de l'Institut de Recherche Clermont Ferrond.

Extraction Liquide-liquide à l'éther

Après l'irradiation de 100 ml d'une solution de L'IBP. Les produits intermédiaires au cours de la photodégradation ont été extraits à l'éther diéthylique. Le principe repose sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases liquides non-miscibles.

La solution a été concentrée sous un courant d'azote jusqu'à évaporation complète de l'éther. Le résidu est repris avec le solvant adéquat pour l'analyse GC/MS.

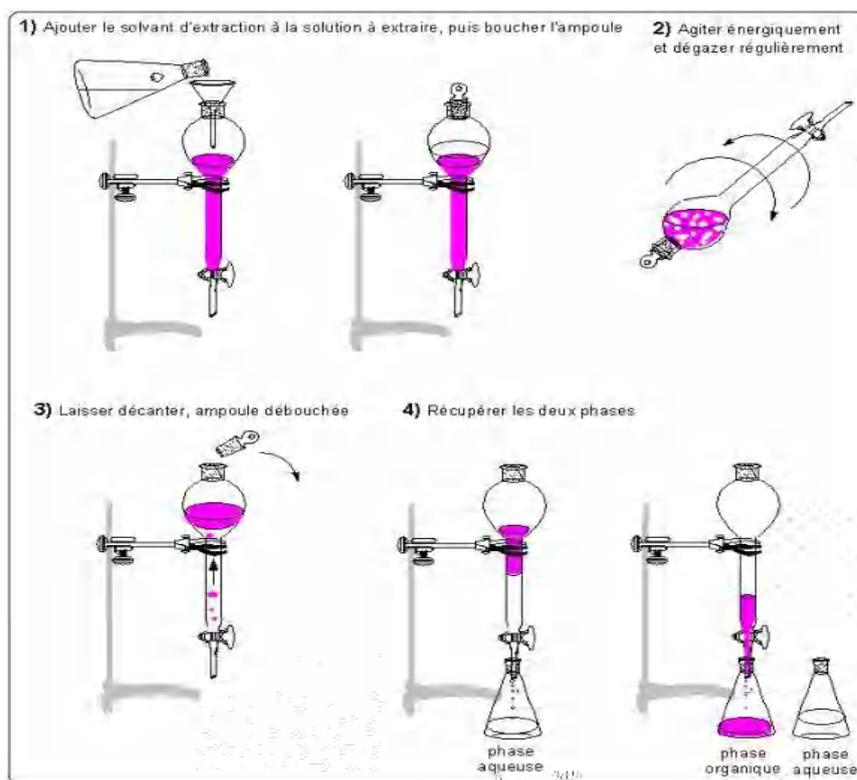


Figure II.16 : Protocole d'extraction liquide-liquide.

II.5.1 Synthèse et caractérisation des matériaux photocatalyseurs :

La synthèse des polymères de coordination CP1 et CP2 a été réalisée en utilisant la méthode hydrothermale. Le premier photocatalyseur a pour structure $:[\text{Zn}(\text{II})(\text{BIPY})(\text{Ph})]\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$. Le protocole opératoire est le suivant :

Sous agitation continue, une masse 0,078 g (0,5 mmol) de 4,4' bipyridine a été dissoute dans de l'éthanol (5 ml) puis une solution contenant 0,166 g (1 mmol) d'acide téréphtalique dissous dans un mélange de 7 ml H_2O et 3 ml d'éthanol a été ajoutée lentement. Après cela 0,148 g (0,5 mmol) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ont été ajoutés à la solution précédente. Le mélange a été transféré dans un réacteur en Teflon scellé de 25 ml et placé dans un autoclave réglé à 200°C pendant 72 h [8]. Après un refroidissement à température ambiante, le précipité a été filtré et le filtrat de couleur jaune a été séché lentement à température ambiante. Des cristaux incolores sont alors apparus après quelques jours de repos, témoignant avec un rendement massique de 72 %.

Pour le Photocatalyseur CP2 formulé $:[\text{Zn}(\text{II})(\text{HYD})(\text{Ph})]\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$, sa synthèse est comme suit :

Un mélange contenant une masse de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30,8 mg (0,1 mmol), 8-hydroxyquinoléine 14,5 mg (0,1 mmol), d'acide téréphtalique (16,8 mg, 0,1 mmol) et NaOH 8 mg (0,2 mmol) ont été mis dans 10 ml d'eau distillée puis introduit dans un téflon en acier de 25 ml, scellé et chauffé à 130°C pendant 3 jours.[9]. Après refroidissement du

mélange à température ambiante à une vitesse de $5^{\circ}\text{C. h}^{-1}$, une poudre jaune a été obtenue avec un rendement massique de 70 %.

Les deux photocatalyseurs ont été analysés pour une détermination précise de leur structure ceci a fait appel à plusieurs analyses physique, chimique et électrochimique.

II.5.2. Caractérisation des photocatalyseurs CP1 et CP2

➤ Spectroscopie infrarouge :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet grâce à la détection et l'analyse des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes de proposer des structures possibles pour les polymères [10,11], en tenant compte de la structure du substrat de départ.

Le spectre d'absorption infrarouge a été enregistré sur un Tenseur 27 FT-IR de Bruker (Karlsruhe, Germany) équipé d'un détecteur DLaTGS, contrôlé par logiciel OPUS (version 6.5) de Bruker.

➤ Diffraction des rayons X : spectre de poudre

La diffraction des rayons X est une technique très puissante car elle permettant d'identifier les phases présentes, d'établir la proportion des phases cristallines présentes dans l'échantillon et de déterminer leurs structures et leurs paramètres de maille. Les distances réticulaires d_{hkl} , où les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal ont été déterminés. L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son diffractogramme (positions et intensités des raies diffractées) avec des diffractogrammes de phases connues. Afin de pouvoir comparer des diffractogrammes obtenus à partir de différentes radiations (λ), on utilise, au lieu des angles $2\theta_{hkl}$, les valeurs d_{hkl} , qui représentent une propriété fondamentale du cristal. [12]

Les spectres de DRX ont été réalisés au sein de Laboratoire de Chimie des Polymères à Clermont Ferrond. Les données DRX ont été collectées sur un diffractomètre AXS D8 ADVANCE BRUKER avec une anticathode au cuivre (raie $K\alpha$; $\lambda=1.5418\text{\AA}$) à une tension de 40kV et intensité de 40 mA. Le balayage est effectué entre 1° et 69.99° de 2θ , avec un pas de 0.02° , le temps est de 0.25 s.

➤ Analyse électrochimique

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques.

Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [13]. La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction.

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (Voltalab PGZ 301) relié à un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster qui commande le potentiostat. Le potentiostat nous permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice-versa (*figure II.17*).



Figure II.17 : Montage expérimental électrochimique.

➤ **L'analyse thermique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique ATG est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à des variations de température. Pour cela, un appareil dispose d'une balance de grande précision. L'échantillon de quelques mg est placé dans un creuset sur la canne de mesure. La canne est placée dans un four dans lequel circule un gaz de balayage (azote, argon, air, oxygène, etc.). L'ATG permet d'observer les effets de décomposition thermique, d'évaporation, de réduction, de désorption, de sublimation, d'oxydation, d'absorption, etc. L'ATG permet de qualifier la stabilité thermique

de composés. Elle permet également de déterminer les températures auxquelles ont lieu des réactions chimiques.

L'analyse thermique a été réalisée sur analyseur thermogravimétrique Shimadzu (ATG) à une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sous atmosphère d'azote. Dans un intervalle de température qui s'étend de 30 à 1000°C .

➤ Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectroscopie UV-visible est utilisée pour caractériser les propriétés optiques des polymères et mesurer le gap d'énergie correspondant aux transitions qui se produisent dans ces polymères [14-16]

Les coefficients d'extinction molaires des composés sont calculés à partir de loi de Beer-Lambert pour les longueurs d'ondes correspondant au maximum des bandes d'absorption.

Le gap optique peut être calculé à partir de l'équation suivante [17] :

$$E_{g\text{-op}} = hc / \lambda_{\text{seuil}} \quad (\text{II.5})$$

avec,

h : constante de plank ;

c : célérité de la lumière dans le vide ;

λ_{seuil} : longueur d'onde au seuil d'absorption en UV-visible. Sa détermination est faite par extrapolation des parties linéaires du spectre.

En remplaçant h et c par leurs valeurs on obtient :

$$E_{g\text{-op}} = 1240 / \lambda_{\text{seuil}} \quad (\text{II.6})$$

D'après la théorie, La valeur du gap optique correspond à la différence entre l'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée par au moins un électron : HOMO « highest occupied molecular orbital » et l'orbitale de plus basse énergie non occupée par les électrons : LUMO « lowest unoccupied molecular orbital », elle correspond également à la première transition optique de la plus basse énergie pour le chromophore.

II.6 Démarche expérimentale

la synthèse de différents semi-conducteurs CP1 et CP2 représente la première étape de ce travail où beaucoup d'efforts ont été fournis pour l'aboutissement de ces matériaux en termes de recherches bibliographiques qu'en termes d'essais de synthèses. Dans une seconde étape des efforts considérables ont été consacrés à leurs caractérisations en utilisant plusieurs techniques permettant de donner toutes les informations sur ces matériaux à savoir DRX, FTIR, ATG, analyse élémentaire, VC.

Après cela le contrôle de leurs stabilités en solution aqueuse à l'obscurité et à température ambiante est nécessaire pour décider de leur utilisation dans le processus photocatalytique.

Au cours de cette étude, l'ibuprofène a été choisi comme substrat représentant la famille des anti-inflammatoires non stéroïdiens. Son comportement thermique et photochimique a été accompli par spectroscopie et sa quantification dans le mélange réactionnel a fait appel à la chromatographie liquide. Par ailleurs le suivi de certains paramètres contrôlant le processus photochimiques a été réalisé par des dosages chimiques. L'aspect mécanistique a été également pris en compte dans une tentative d'établir un chemin réactionnel à travers lequel évoluent les intermédiaires réactionnels.

Nous avons consacré un chapitre constitué de 5 sous chapitres reportant les différentes interactions Substrat - semiconducteur en solution aqueuse en absence et présence de lumière.

Dans le premier sous chapitre la photolyse en solution homogène. Le second sous chapitre a fait l'objet d'une caractérisation des photocatalyseurs par les méthodes spectroscopiques.

Les systèmes Substrat – semiconducteur ont été suivis en solution aqueuse en phase hétérogène quand ils sont soumis à une irradiation lumineuse. Nous avons suivi systématiquement la disparition du composé de départ, la formation du Zn(II) au cours de ces processus.

De plus, nous avons évalué l'influence de différents paramètres sur les processus thermique et/ou photochimique afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Parmi ces paramètres, nous avons considéré :

- La concentration initiale des semi-conducteurs et l'IBP,
- Le pH.
- Concentration du substrat
- L'effet du rayonnement
- Concentration du CP

Dans le but d'améliorer la réaction, l'ajout de H₂O₂ et du S₂O₈²⁻ constitue un système combiné a été également examiné dans les mêmes conditions expérimentales que le système précédent. Certains paramètres sur le cours de la réaction ont été également pris en compte.

Les radicaux impliqués dans les réactions photocatalytiques ont été mis en évidence par l'introduction de pièges à radicaux. Nous avons quantifié dans certains cas ces radicaux par le biais d'une réaction qui leur est spécifique. Dans le système combiné, l'évolution de la concentration résiduelle de H₂O₂ et S₂O₈²⁻ au cours de ces processus a été aussi prise en compte.

Pour reproduire ces réactions en milieu naturel, les systèmes précédents ont été exposés au SUNTEST .

Références

- [1] Wang, L. (2008). *Photodegradation of organic pollutants induced by Fe (III)-oxalate complexes in aqueous solution* (Doctoral dissertation, Clermont-Ferrand 2).
- [2] Eisenberg, G. (1943). Colorimetric determination of hydrogen peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 15(5), 327-328.
- [3] Kochany, J., & Bolton, J. R. (1992). Mechanism of photodegradation of aqueous organic pollutants. 2. Measurement of the primary rate constants for reaction of hydroxyl radicals with benzene and some halobenzenes using an EPR spin-trapping method following the photolysis of hydrogen peroxide. *Environmental science & technology*, 26(2), 262-265.
- [4] NienáSchuchmann, M., & Sonntag, C. (1993). Oxidation of benzene by the OH radical. A product and pulse radiolysis study in oxygenated aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, (3), 289-297.
- [5] Faust, B. C., & Allen, J. M. (1993). Aqueous-phase photochemical formation of hydroxyl radical in authentic cloudwaters and fogwaters. *Environmental science & technology*, 27(6), 1221-1224.
- [6] Joseph, J. M., Varghese, R., & Aravindakumar, C. T. (2001). Photoproduction of hydroxyl radicals from Fe (III)-hydroxy complex: a quantitative assessment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 146(1-2), 67-73.
- [7] Thomas, O., & Mazas, N. (1986). La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués. *Analisis*, 14(6), 300-02.
- [8] Wen, L., Zhao, J., Lv, K., Wu, Y., Deng, K., Leng, X., & Li, D. (2012). Visible-light-driven photocatalysts of metal-organic frameworks derived from multi-carboxylic acid and imidazole-based spacer. *Crystal growth & design*, 12(3), 1603-1612.
- [9] Dai, M., Su, X. R., Wang, X., Wu, B., Ren, Z. G., Zhou, X., & Lang, J. P. (2014). Three zinc (II) coordination polymers based on tetrakis (4-pyridyl) cyclobutane and naphthalenedicarboxylate linkers: solvothermal syntheses, structures, and photocatalytic properties. *Crystal growth & design*, 14(1), 240-248.
- [10] Lankinen, E., Sundholm, G., Talonen, P., Granö, H., & Sundholm, F. (1999). Synthesis, electropolymerization and electrochemical characterization of some new acrylate substituted thiophene derivatives. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 460(1-2), 176-187.
- [11] Lin, J. W. P., & Dudek, L. P. (1980). Synthesis and properties of poly (2, 5-thienylene). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18(9), 2869-2873.

- [12] Lifa, S. Synthèse, caractérisation et étude structurale par DRX de l'oxalate mixte de cuivre et de sodium $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2.2 \text{H}_2\text{O}$ et de l'acide oxalique.
- [13] Mahan, A. H., Carapella, J., Nelson, B. P., Crandall, R. S., & Balberg, I. (1991). Deposition of device quality, low H content amorphous silicon. *Journal of applied physics*, 69(9), 6728-6730.
- [14] Lankinen, E., Sundholm, G., Talonen, P., Granö, H., & Sundholm, F. (1999). Synthesis, electropolymerization and electrochemical characterization of some new acrylate substituted thiophene derivatives. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 460(1-2), 176-187.
- [15] Lin, J. W. P., & Dudek, L. P. (1980). Synthesis and properties of poly (2, 5-thienylene). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18(9), 2869-2873.
- [16] Inganas, O. (1994). Geometry, electronic structure and polymer-dopant interaction in conjugated polymers: Thermochromism and thermal undoping in poly (alkylthiophenes).
- [17] Zhang, G., Fu, Y., Xie, Z., & Zhang, Q. (2011). Synthesis and photovoltaic properties of new low bandgap isoindigo-based conjugated polymers. *Macromolecules*, 44(6), 1414-1420.

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. COMPORTEMENT DE L'IBUPROFENE EN SOLUTION AQUEUSE

L'ibuprofène (IBP) est un stéroïde anti-inflammatoire, non antipyrétique et analgésique non stéroïdien (AINS) qui est largement utilisé pour le traitement de troubles inflammatoires tel que la polyarthrite rhumatoïde ainsi que pour soulager la douleur. Sa une formule chimique $C_{13}H_{18}O_2$ quant à sa nomenclature par IUPAC est (2-(4-isobutylphényl)propanoïque) de plus sa formule semi développée est illustrée sur la **Figure III.1**.

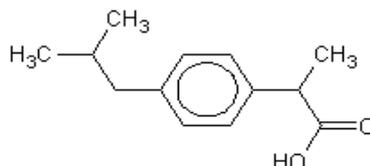


Figure III.1 : Formule chimique d'IBP [1]

III.1.1. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés chimiques et physiques de l'IBP sont regroupées dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques d'IBP [2]

Propriétés chimiques			Propriétés physiques		
Formule brute	Masse molaire (g/mol)	pKa	T _{fusion} (°C)	Solubilité (mg.L ⁻¹) 25°C	Masse volumique (g.cm ⁻³)
C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206.281	4.52	75 à 77.5	21	0, 2 à 0, 6

La solubilité de l'IBP dans l'eau est très faible. La concentration maximale d'IBP dans l'eau peut aller jusqu'à 10^{-4} mol/L après une agitation magnétique de quelques heures.

- **Propriétés spectrales**

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution contenant de l'ibuprofène 5.10^{-5} mol.L⁻¹, à pH naturel représenté sur la **figure III.2** montre une première bande dont le maximum est situé à 222 nm et une seconde bande d'intensité moindre dont le max est situé à 254 nm.

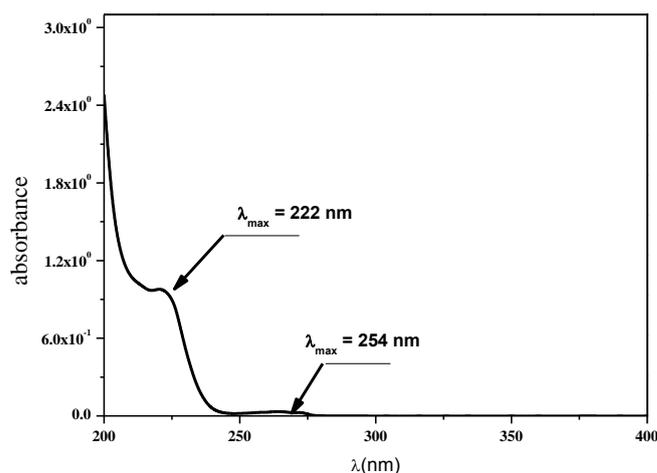


Figure III.2 : Spectre UV-Visible d'une solution d'IBP

$$[\text{IBP}] = 5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \text{ pH} = 4.5, T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Étalonnage

A partir d'une solution mère $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, nous avons préparé des solutions filles par dilution jusqu'aux concentrations désirées. Sur l'intervalle de concentration étudié une bonne linéarité est obtenue (*figure III.3*).

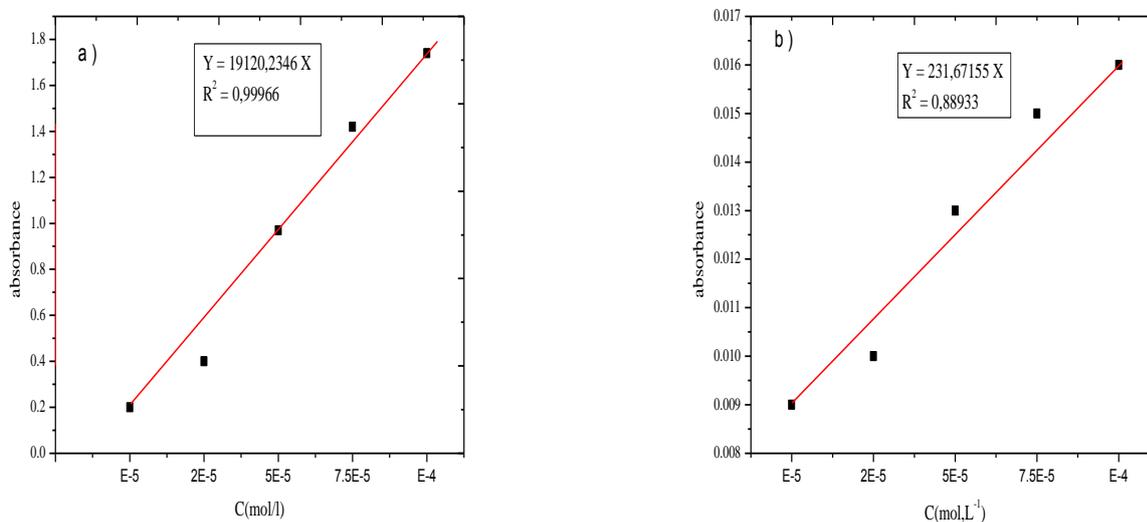


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage de l'IBP par spectrophotomètre UV-Visible

$$a) \lambda = 222 \text{ nm} \quad b) \lambda = 254 \text{ nm}$$

Le coefficient d'extinction molaire aux deux longueurs d'onde, déduit de la figure précédente, est reporté dans le *tableau III.2*.

Tableau III.2 : Caractéristiques spectrales de l'IBP

λ_{max} (nm)	ϵ expérimental ($\text{L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	ϵ théorique ($\text{L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)	R^2
222	19120±200	12600 [3]	0.999
254	231±50	256 [3]	0.889

Evolution du spectre UV-Visible en fonction pH

Le pH joue un rôle essentiel sur la forme moléculaire et anionique du substrat étudié. Il nous est donc apparu comme étape préalable et essentielle pour la suite du travail, d'étudier l'influence de ce paramètre afin de mieux comprendre son comportement sous irradiation. Nous avons suivi l'évolution du spectre UV-Visible de l'IBP en variant le pH entre 2 et 11 en ajustant le milieu aux valeurs désirées par ajout de HClO_4 ou NaOH . Le spectre de l'IBP à différents pH montre une même allure quand le pH varie de 4,5–11. Cependant à $\text{pH} = 2.8$ la bande située à 222 nm tend à disparaître pour donner lieu à un épaulement. Un effet hypochrome dépendant de la liaison $\pi-\pi^*$ de cycle benzène de substrat est alors observé (**Figure III.4**).

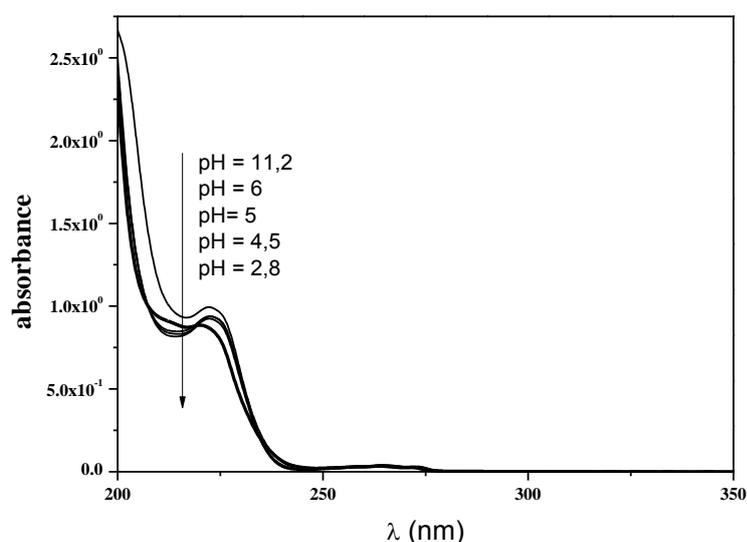


Figure III.4 : Spectre UV-Visible de l'IBP $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en solution aqueuse à différentes valeurs du pH

Nous avons reporté la variation de la densité optique en fonction du pH aux longueurs d'ondes 224 nm et 212 nm sur la **figure III.5**. D'après les résultats, la valeur du pK_a est estimée à 4,48, cette valeur est en bon accord avec le pK_a théorique (4.5).

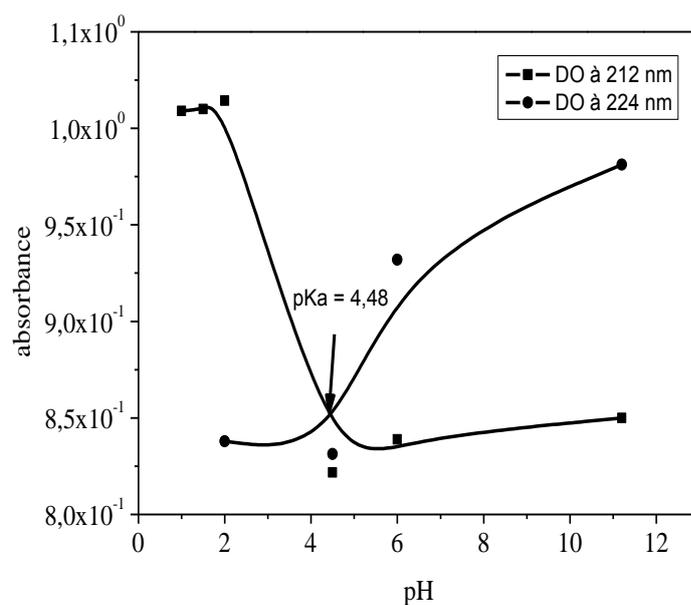


Figure III.5 : Variation de l'absorbance à 212 nm et 224 nm en fonction du pH d'une solution de l'IBP $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Caractérisation par HPLC

La **figure III.6** représente le chromatogramme d'une solution $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ de l'IBP à pH libre (pH=4,5), le pic correspondant sort à $t_r = 9,8 \text{ min}$.

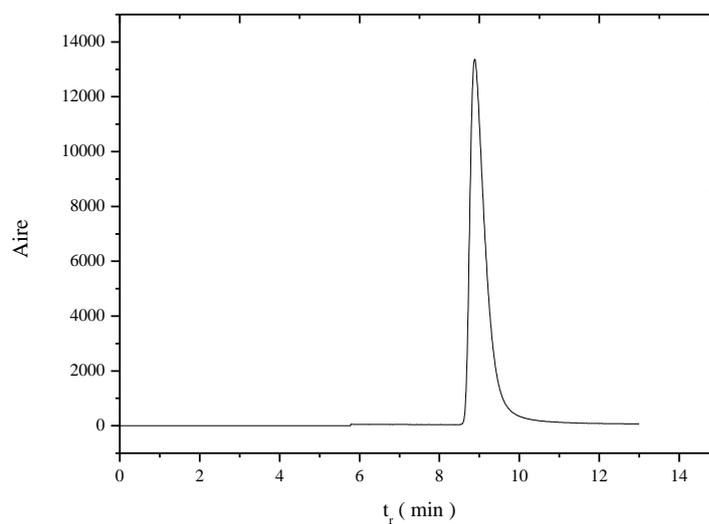


Figure III.6. Chromatogramme de l'IBP ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; pH=4,5)
ACN/H₂O 60/40 + 0,01% acide acétique ; $\lambda = 221 \text{ nm}$

Stabilité de l'IBP en solution aqueuse

Nous avons suivi par spectrophotométrie UV-Visible l'évolution d'une solution aqueuse contenant de l'IBP ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) à l'obscurité et à température ambiante pendant 1 mois.

Les résultats obtenus montrent que l'IBP est stable en solution aqueuse à l'obscurité et température ambiante.

III.1.2. Comportement de l'ibuprofène sous irradiation lumineuse

III.1.2.1. Photolyse de l'ibuprofène à $\lambda=254 \text{ nm}$

Le suivi de la solution contenant de l'IBP lors de l'irradiation à 254 nm a été réalisé par Spectrophotométrie qui permet de déceler les modifications du substrat pendant l'irradiation. Cependant l'HPLC permet de quantifier le substrat. De plus le chromatogramme donne une information sur les intermédiaires réactionnels qui apparaissent sous forme de pic en plus pic parent.

a) Etude spectroscopique

Lors de l'irradiation à 254 nm d'une solution de l'ibuprofène ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 4.5$), une diminution de l'absorbance du spectre a été observée dans le domaine 200-250 nm avec l'apparition de deux points isobestiques situés à 244 nm et 268 nm. Ce résultat est en faveur d'une transformation du substrat. Par ailleurs, il faut noter qu'au-delà de 5 min d'irradiation, l'augmentation de la bande située à 254 nm traduit la formation de sous-produits issus de la dégradation de l'IBP qui absorbent dans cette région. (**Figure III.7**).

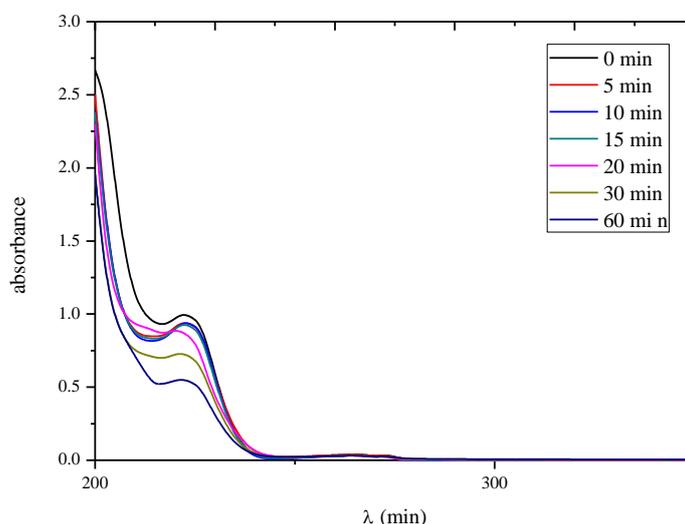


Figure III.7. Evolution du spectre d'absorption UV-Visible de la phototransformation de l'ibuprofène à $\lambda=254 \text{ nm}$ $[\text{IBP}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4.5$

b) Etude cinétique

Sur la **figure III.8**, est présentée l'évolution de la concentration de L'IBP (5.10^{-5} M) en fonction du temps d'irradiation. Une dégradation partielle du substrat est observée au bout de 60 minutes d'irradiation. La variation de $\ln C_0/C$ en fonction du temps, où C_0 et C représentent les concentrations de L'IBP à $t=0$ et à l'instant t respectivement, est bien linéaire avec un coefficient de corrélation égale à 0,983. La cinétique de dégradation est de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse de réaction apparente k de $3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Le temps de demi-vie est de l'ordre de 23 minutes.

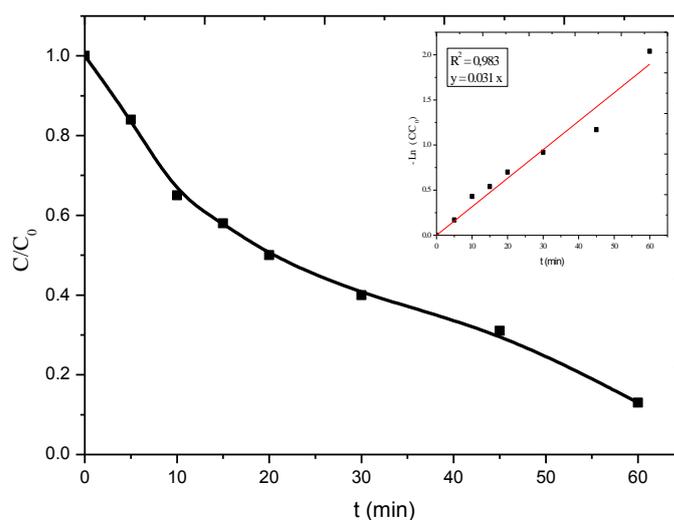


Figure III.8: Evolution de la concentration de L'IBP (5.10^{-5} M) en fonction du temps d'irradiation sous irradiation λ_{254} nm

Comparaison de l'analyse par HPLC et UV-visible

Le suivi de la disparition de la bande à 221 pour UV-Visible et HPLC montre des cinétiques ayant une allure similaire, cependant la pente obtenue par HPLC est plus prononcée. La présence de photoproduits qui absorbent dans le même domaine est à l'origine de ce fait. On peut donc conclure que l'HPLC est le moyen le plus adéquat pour le suivi cinétique de disparition de l'ibuprofène.

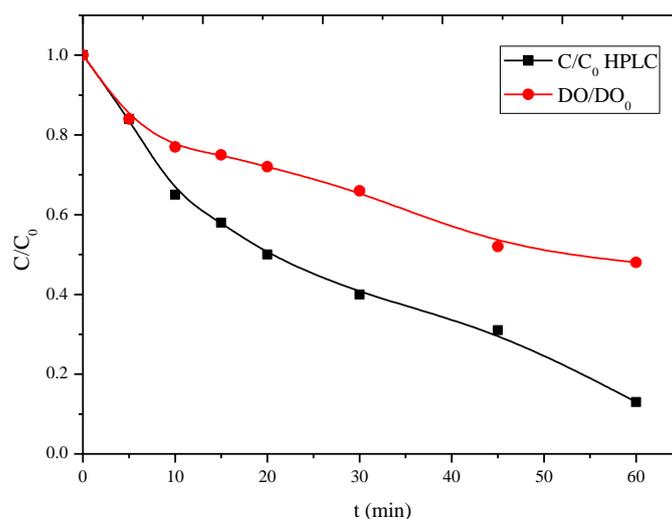


Figure III.9: Cinétique de disparition d'IBP dans une solution IBP ($5 \cdot 10^{-5} M$) à $pH = 4.5$ et $T = 18 \text{ }^{\circ}C$

c) Etude analytique

L'irradiation d'une solution de l'IBP conduit à un mélange complexe de photoproduits. Des séries de chromatogrammes obtenus au cours du traitement de l'ibuprofène sont présentées sur la **figure III.10**. Ces chromatogrammes mettent en évidence la disparition progressive de la molécule mère, accompagnée de la formation de photoproduits. Les concentrations de ces derniers augmentent jusqu'à atteindre un état stationnaire avant de subir une dégradation à leur tour. Les photoproduits ont été identifiés à partir des spectres UV-visible et par comparaison aux résultats obtenus par R.K. Szabó et al (2011) [4]. Il s'agit de quatre photoproduits issus de la photohydrolyse, c'est à dire l'hydroxylation, et de l'élimination d'un groupement méthoxy. Pour des courtes longueurs d'onde (254 nm) la déméthoxylation est favorisée, il y'a donc photohydrolyse en position méta.

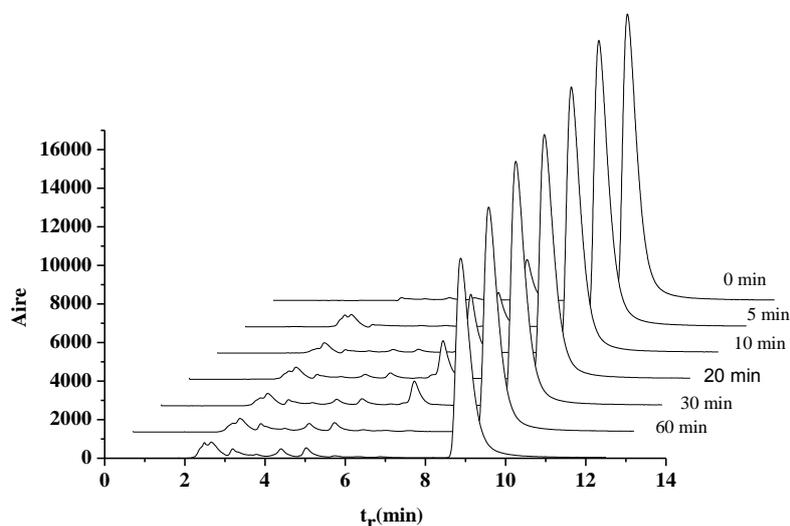


Figure III.10 : Chromatogrammes HPLC d'une solution de l'ibuprofène irradiée pendant 1h à 254nm.

Les quatre principaux photoproduits LP1-LP4 (**figure III.11**) ont été rapportés dans la littérature comme issus de la photolyse de l'ibuprofène en solution aqueuse [5].

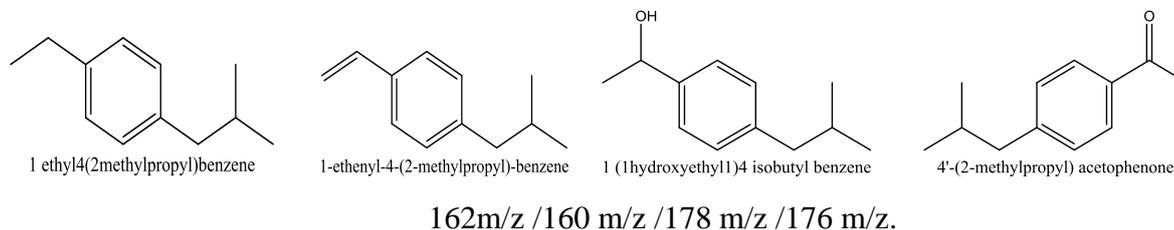


Figure III.11 : Structures des photoproduits issus de la photolyse directe de l'IBP à 254 nm.

III.1.2.2. Photolyse assistée (H₂O₂/UV) à λ=254 nm :

L'utilisation du rayonnement UV seul n'est pas toujours très efficace pour la dégradation des composés organiques. Un des moyens pour dégrader plus efficacement ces composés est de combiner le rayonnement UV et le peroxyde d'hydrogène. Cette combinaison facilite la décomposition de H₂O₂ pour donner deux radicaux hydroxyles.

La production des radicaux est affectée par les conditions du milieu tels que le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux et H₂O₂ lui-même en forte concentration.

Nous avons ajouté à la solution précédente une quantité de H₂O₂ allant de 10⁻³M et nous avons suivi la dégradation de l'IBP dans les mêmes conditions.

a) Etude spectrophotométrique

L'irradiation d'une solution contenant IBP avec une concentration initiale 5.10⁻⁵ M (pH = 4,5).

Comme attendu, on observe clairement l'effet positif du système combiné UV/H₂O₂ par rapport à la photodégradation par irradiation UV seul en terme de l'élimination du substrat, des changements spectrales sont favorables d'une accélération du processus. (**figure III.12**).

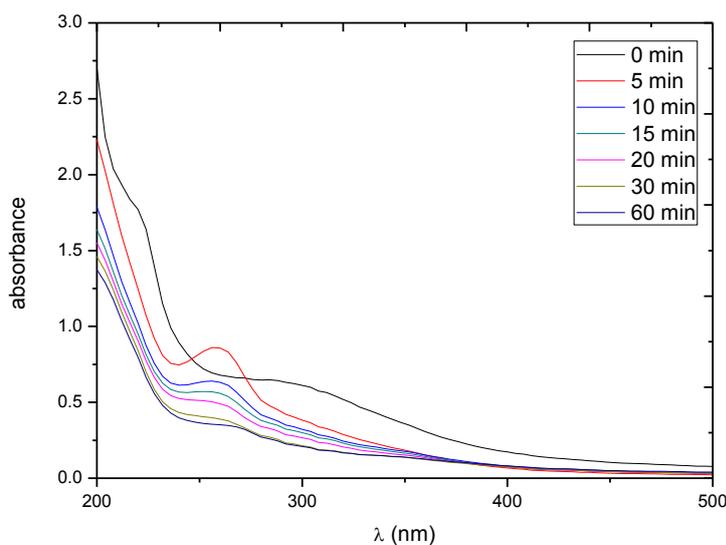


Figure 12 : Etude de la disparition de l'ibuprofène par spectrophotométrie en présence du peroxyde d'hydrogène sous irradiation λ_{254} nm. $[IBP] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $T=20^\circ\text{C}$, $pH = 4.5$

b) Etude cinétique :

Il apparaît sur la **figure III.13** que le taux d'abattement de l'IBP est de 98 % au bout de 15 minutes d'irradiation. La décroissance de la concentration présente une allure exponentielle avec des variations linéaires de $\ln C_0/C$ en fonction du temps, ce qui indique que la phototransformation suit une cinétique d'ordre 1 apparent. La constante de vitesse apparente k , qui correspond à la pente de la droite représentant les variations de $\ln C_0/C$ en fonction du temps, est égale à $0,59 \text{ min}^{-1}$.

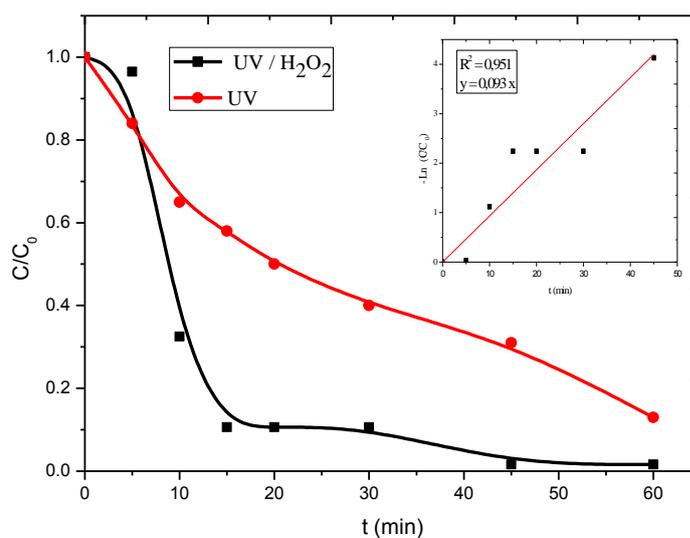


Figure III.13 : Cinétique de dégradation de l'IBP par photolyse directe UV et H_2O_2/UV $[IBP]=5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[H_2O_2]=10^{-3} \text{ M}$, $T=20^\circ\text{C}$, $pH=4,6$

En effet, comme il est repris dans la bibliographie la photolyse de H_2O_2 produit des radicaux $\cdot\text{OH}$ (Eq. III.1), ces derniers améliorent de manière considérable le processus de dégradation du produit pharmaceutique.



c) Etude analytique

L'examen du chromatogramme représenté sur la *figure III.14* révèle l'apparition de pics mal séparés qui sortent à des temps de rétentions entre 2 et 8 minutes. Ce résultat suggère que ces intermédiaires sont plus polaires que le produit de départ.

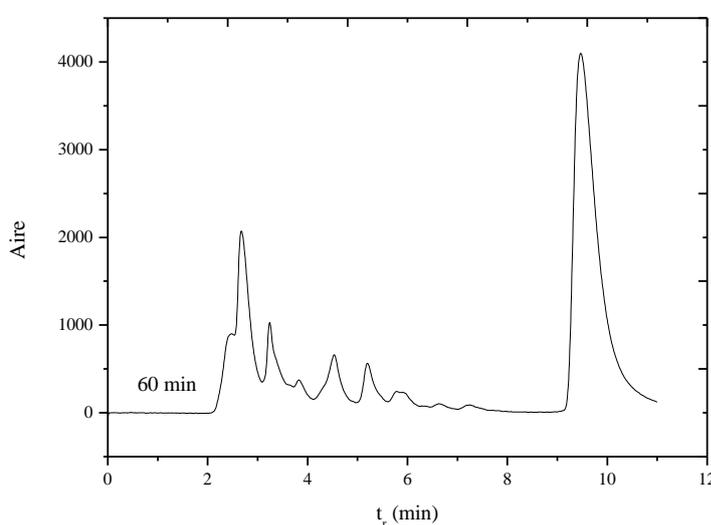


Figure III.14 : Chromatogrammes enregistrés lors de la réaction photochimique du mélange IBP- H_2O_2 ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 10^{-3} M à $\text{pH} = 4.5$; $\lambda = 221 \text{ nm}$; $\text{ACN}/\text{H}_2\text{O}$ 60/40 + 0,01% acide acétique)

➤ Influence de la concentration de peroxyde d'hydrogène

La dégradation de l'IBP ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\text{pH} 4,6$) a été suivie en fonction du temps d'irradiation pour différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène dans l'intervalle $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0 - 10 \text{ mM}$.

Comme le montre la *figure III.15*, l'IBP a subi une oxydation plus importante en présence du peroxyde d'hydrogène. En effet un maximum est atteint pour une concentration de 10^{-3} M . Le taux de dégradation de l'IBP le plus élevé a été observé au cours des premières minutes de la réaction, ce qui signifie que la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène est à l'origine de la grande vitesse (Eq. III-1). L'augmentation de la concentration en H_2O_2 conduirait à une augmentation des radicaux hydroxyle générés.

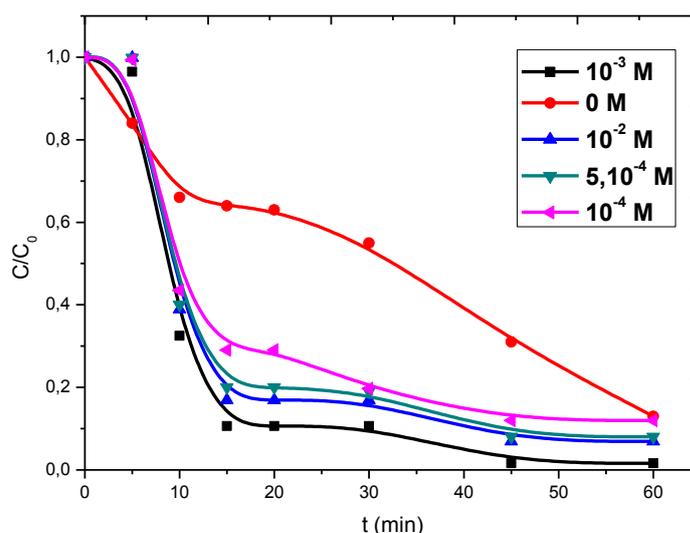


Figure III.15 : Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation du IBP par le procédé combiné UV / H_2O_2

Au-delà de la concentration 10^{-3} M, la vitesse n'est plus améliorée. Ceci peut être attribué au fait qu'une partie des radicaux générés sont captés par des molécules de H_2O_2 et ne peuvent donc participer à la dégradation de l'IBP selon la réaction (III-2) :



En d'autres termes, en agissant comme un piège à radicaux plus efficace, l'excès de H_2O_2 crée un effet d'auto-inhibition qui annule l'effet accélérateur de la concentration. Plusieurs auteurs ont rapporté l'effet auto-inhibition des concentrations élevées de H_2O_2 à la dégradation des molécules organiques [6-8].

III.1.2.3. Photolyse assistée ($S_2O_8^{2-}/UV$) à $\lambda=254$ nm

L'oxydation chimique in situ (ISCO) est une technique utilisée pour la décontamination des sols et des eaux à l'aide d'oxydants chimiques forts, comme le persulfate, le peroxyde d'hydrogène, le permanganate et l'ozone.

Récemment, on note un intérêt croissant pour le persulfate comme agent oxydant pour traiter une large gamme de contaminants environnementaux [Huang et Mabury 2000; Liang et al. 2003; Huling et Pivetz 2009]. Le persulfate (PS), connu également comme peroxydisulfate ou peroxodisulfate, est un peroxyde de sulfate avec la structure chimique $[O_3S-O-O-SO_3]_2^-$ [House 1962; Liang et al. 2004] (**Figure III.16**).

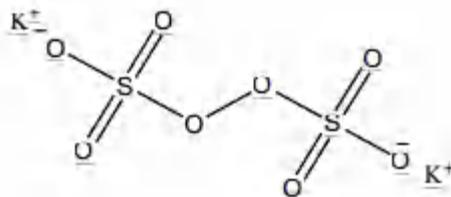


Figure III.16 : Formule développée du PS .

En solution aqueuse, le persulfate possède aussi un pouvoir oxydant très puissant, il a un potentiel standard d'oxydoréduction égal à 2,01 V. Ce fort potentiel lui confère un pouvoir oxydant voisin de celui du peroxyde d'hydrogène (1,78 V). Le spectre UV-Vis d'une solution de persulfate diluée à 10^{-3} M montre que ce dernier absorbe entre 200 et 351 nm (**figure III.17**). Par ailleurs, à 254 nm, son coefficient d'absorption molaire est égal à $(\epsilon_{S_2O_8^{2-}})_{254 \text{ nm}} = 20 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [9].

L'activation du persulfate peut se faire par les oxydants classiques mais la vitesse de leur réaction est très lente. Pour cela on cherche à les activer par plusieurs à savoir la lumière, les électrons, les métaux de transition ou la chaleur [Anipsitakis et Dionysiou 2004; Liang et al. 2007; Waldemer et al. 2007].

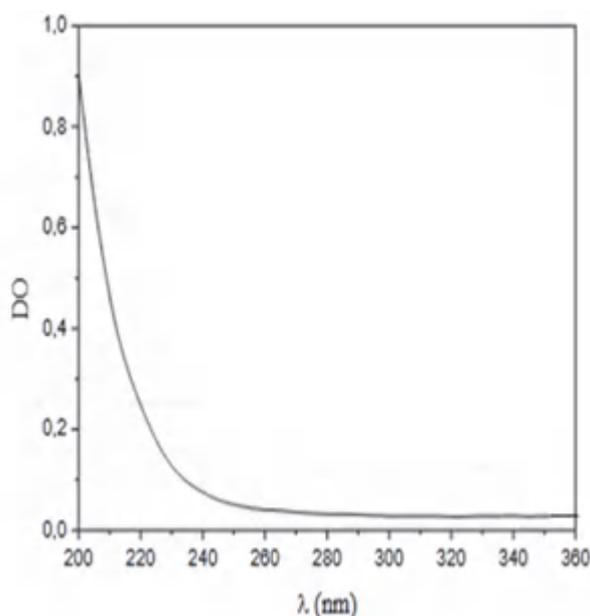


Figure III.17: Spectre du persulfate de sodium (10^{-3} M) à pH libre = 3,92

✓ Activation des persulfates par UV

En 1959, Tsao et Wilmarth ont reporté que la photolyse des ions persulfate conduit, par rupture homolytique de la liaison S-S, à la formation d'une paire de radicaux-ions sulfates ($SO_4^{\bullet-}/SO_4^-$) [3].

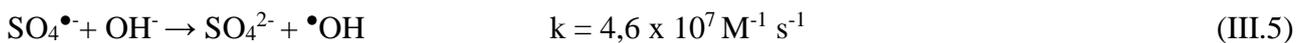
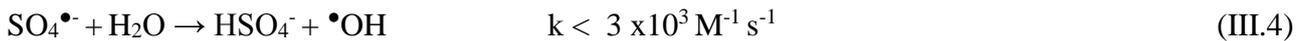


D'après Criquet et *al.*, le rendement quantique de la formation des radicaux sulfates est égal à 0,52 [4].

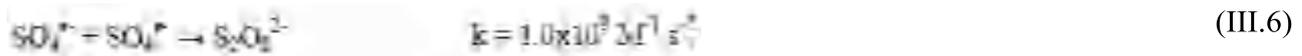
Ces radicaux présentent un maximum d'absorption entre 440-450 nm avec un coefficient d'absorption molaire d'environ $1600 \text{ mol.L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ avec un potentiel redox égale à 2,6 V voisin à celui des radicaux

hydroxyles (2,8 V) mais avec une sélectivité un peu plus importante que le radical $\bullet\text{OH}$. Il a été montré que ces radicaux sont plus efficaces à dégrader certaines molécules comme 2,4-dichlorophénol, atrazine et naphthalène par rapport aux radicaux hydroxyles [5].

L'implication de l'une ou l'autre de ces deux espèces radicalaires dans telle ou telle réaction n'est pas encore totalement clarifiée. Cependant, une étude réalisée en 1967 par Dogliotti montre que les radicaux sulfates prédominent dans la photolyse des persulfates en milieu neutre ou acide (réaction II-9), alors qu'à $\text{pH} > 8,5$ les radicaux sulfates se convertissent en $\bullet\text{OH}$ (réaction III.4 –III.5) [6] :



Ces radicaux hautement réactifs sont capables d'amorcer l'oxydation et la minéralisation de substrats organiques (P) par différents mécanismes tels que le transfert d'électron ($\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{P} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{P}^{\bullet+}$), l'arrachement d'un atome d'hydrogène ($\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{PH} \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{P}^{\bullet}$) ou encore des mécanismes d'addition, conduisant à l'élimination totale ou partielle du composé organique [7]. Ainsi, la recombinaison des radicaux sulfates est aussi envisageable ce qui peut ralentir la vitesse de dégradation du composé selon la réaction suivante :



Le radical sulfate peut exister sous une forme protonnée (HSO_4^{\bullet}) mais uniquement en milieu très acide. L'avantage d'utiliser l'ion persulfate est qu'il est soluble dans l'eau, un oxydant non sélectif et stable à température ambiante [8], et aussi son indépendance au pH.

Le persulfate se dissocie dans l'eau sous forme d'anion persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), qui malgré le potentiel d'oxydation élevé ($E^0 = 2,01 \text{ V/ENH}$), il ne réagira pas rapidement avec de nombreux composés organiques. En revanche, l'activation du persulfate provoque la génération de radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ qui sont des oxydants plus puissants, pouvant dégrader davantage de composés ($E^0 = 2,6 \text{ V/ENH}$) [Watts et Teel 2006; Liang et al. 2007].

La photolyse de l'ion persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) à 254 nm conduit à la formation du radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ Eq.(III-3)). Le radical obtenu est un oxydant puissant ($E^0 \text{ SO}_4^{\bullet-} / \text{SO}_4^{2-} = 2.6 \text{ V}$) comparable à celui des radicaux hydroxyle (2.7 V) . Il est donc capable d'oxyder la plupart des composés organiques. Il peut également arracher un électron à une molécule de H_2O pour donner un radical hydroxyle (Eq. (III-4)) :

Dans cette partie nous allons vérifier l'influence du persulfate sur la transformation de l'IBP en absence et en présence de la lumière.

- **Etude à l'obscurité**

Comme avec le peroxyde d'hydrogène (en absence de rayonnement UV), nous avons mené des études thermique de mélange contenant l'ibuprofène ($5 \cdot 10^{-5}$ M) et du persulfate de sodium à 10^{-3} M.

a) Etude spectrophotométrique

L'évolution de la concentration de l'ibuprofène obtenue par spectrophotométrie UV-Visible en présence du persulfate (10^{-3} mol.L⁻¹) est présentée sur la **figure III.18**. D'après les résultats obtenus, aucune modification n'a été observée au niveau du spectre surtout au niveau des bandes caractéristiques de l'ibuprofène (221 et 254nm). Ceci semble indiquer que le mélange IBP/S₂O₈²⁻ est stable sur cette échelle de temps et dans nos conditions opératoires.

b) Etude cinétique

Les résultats obtenus par spectrophotométrie UV-Visible ont été confirmés par la chromatographie liquide (**figure.III.18 insert**). Les résultats montrent que la concentration de l'ibuprofène est presque stable avec une faible évolution de l'ordre de 10% pendant 1 heure de contact, ce qui écarte l'hypothèse de réaction d'oxydoréduction entre les deux molécules.

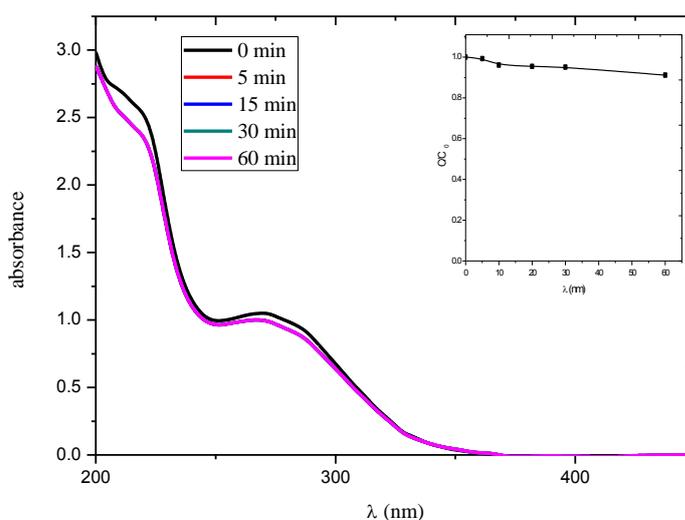


Figure III.18 : Suivi thermique du mélange IBP /S₂O₈²⁻ à l'obscurité. Insert : Evolution de la concentration de l'ibuprofène à l'obscurité. IBP ($5 \cdot 10^{-5}$ M), S₂O₈²⁻ (10^{-3} M), T=20°C, pH=4,5

• Etude sous irradiation

Une approche similaire à celle décrite à l'obscurité a été mise en œuvre sous irradiation lumineuse. L'oxydation de l'ibuprofène par le persulfate en présence de la lumière UVA a été suivie par spectrophotométrie d'absorption UV-Visible pour une concentration en S₂O₈²⁻ égale à 10^{-3} M et par chromatographie liquide.

a) Etude par spectrophotométrie UV-Visible

Les spectres obtenus et reportés dans la **figure III.19** montrent des allures différentes au cours de l'irradiation. La présence d'un point isobestique à 335 nm durant les premiers 5 minutes est en faveur d'une transformation différente ayant lieu entre les constituants du mélange IBP-PS. Plusieurs points isobestiques apparaissent au fur et à mesure que la réaction évolue. Notons également la baisse de la densité optique au niveau de la bande caractéristique de l'IBP située à 221 nm.

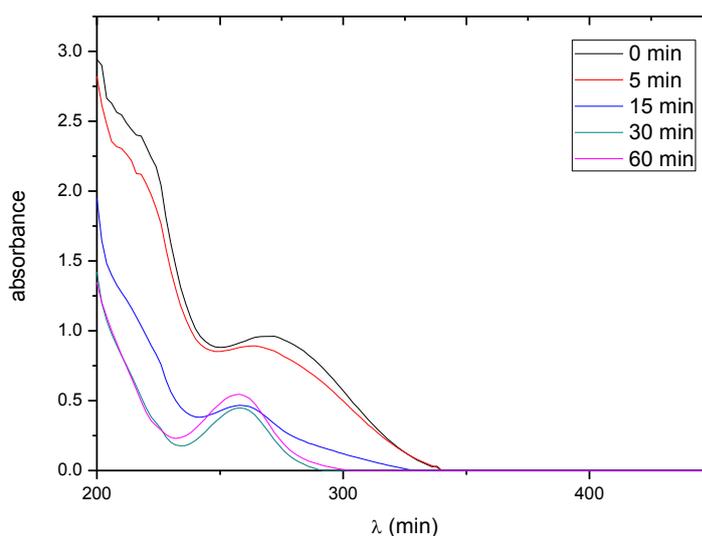


Figure 19 : Evolution du spectre UV-Visible du mélange IBP- $S_2O_8^{2-} = [5.10^{-5}M, 10^{-3} M]$ sous irradiation à $\lambda = 254$

b) Etude cinétique

Pour quantifier la disparition du substrat et montrer l'efficacité du système $S_2O_8^{2-}/UV_{254}$ nm dans le processus photocatalytique, une solution, contenant initialement IBP (5.10^{-5} M) et $S_2O_8^{2-}$ à 10^{-3} M, a été irradiée et les prélèvements effectués après différents temps d'irradiation ont été analysés par chromatographie liquide. La cinétique de disparition de l'ibuprofène présentée sur la **figure.III.20** est en parfait accord avec les résultats obtenus par spectrophotométrie. En effet, 99,8 % d'IBP disparaît au bout de 15 min .

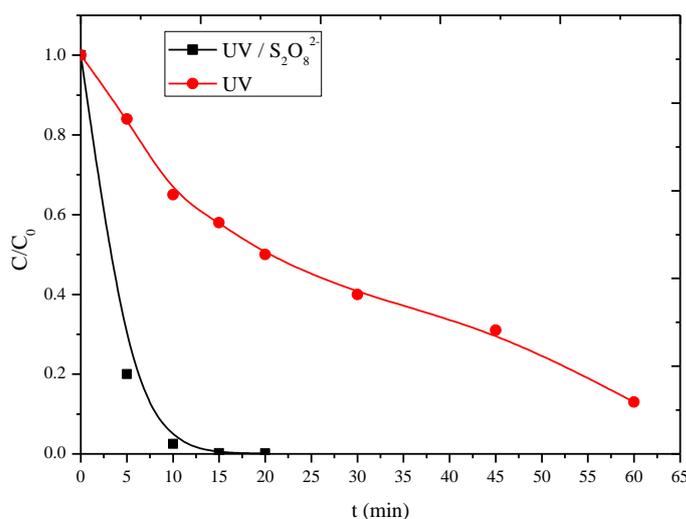


Figure III.20 : Cinétique de dégradation de l'IBP par photolyse directe UV et $S_2O_8^{2-}/UV$ ($[IBP]=5 \times 10^{-5} M$, $[S_2O_8^{2-}]=10^{-3} M$, $T=20^\circ C$, $pH=4,6$)

c) Etude analytique

L'examen du chromatogramme représenté sur la **figure III.21** révèle que le pic caractéristique de l'IBP qui sort à un temps de rétention 10,3 minutes diminue au cours de l'irradiation. Par ailleurs, les l'apparition de nouveaux pics qui sortent à des temps de rétentions entre 3 et 7 minutes sont en faveur de la formation intermédiaires réactionnels formés sont plus polaires que le produit de départ. Ces intermédiaires évoluent à leurs tours cours de l'irradiation ayant pour conséquence la minéralisation du substrat.

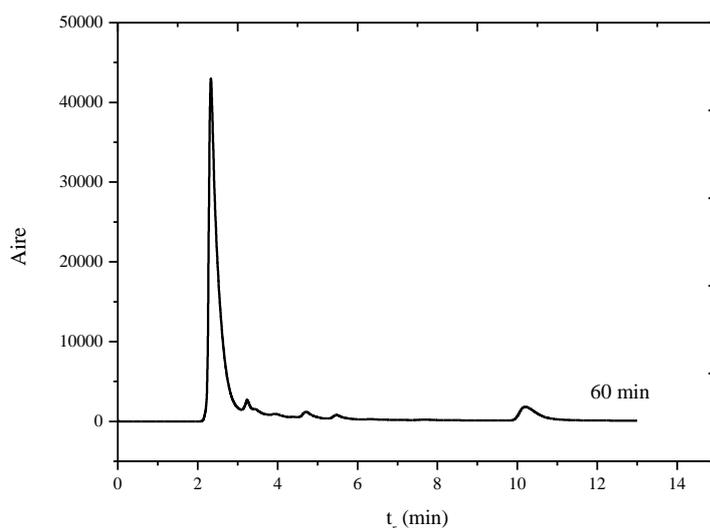


Figure III.21: Chromatogramme enregistrés lors de la réaction photochimique du mélange IBP-PS ($5 \cdot 10^{-5} M$; $10^{-3} M$ à $pH=4,5$; $\lambda=221 nm$; ACN/H₂O 60/40 + 0,01% acide acétique)

➤ Effet de la concentration du PS

Des essais de photo-oxydation par association du persulfate à la lumière UV à 254 nm ont été effectués à diverses concentrations en persulfates comprises entre 10^{-4} M et 10^{-2} M en maintenant la concentration de l'IBP constante et égale à $5 \cdot 10^{-5}$ M. La *figure III.22* montre que la dégradation dépend de la dose de persulfate utilisée, puisque la vitesse de cette dégradation, s'accroît avec l'augmentation de la concentration de ce réactif.

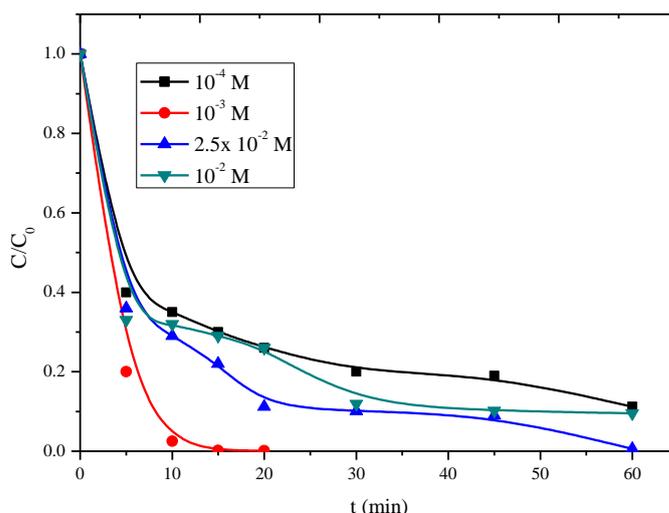


Figure III.22 : Influence de la concentration de $S_2O_8^{2-}$ sur la dégradation du IBP par le procédé combiné UV / $S_2O_8^{2-}$. [IBP] = 5×10^{-5} M, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4,6$

Un effet d'auto-inhibition comparable à celui de H_2O_2 est aussi observé à une concentration de 10^{-2} mol.L⁻¹. Cette auto-inhibition peut s'expliquer par une importance accrue des réactions de piégeage du radical anion $SO_4^{\cdot-}$.

Hori et al.(2005) [10], étudiant la décomposition des acides perfluorocarboxyliques par le couple $S_2O_8^{2-}$ / UV ont observé un phénomène similaire pour des concentrations initiales de $S_2O_8^{2-}$ supérieures à $26.8 \cdot 10^{-3}$ M. Ils attribuèrent cette inhibition à la réaction de $SO_4^{\cdot-}$ avec $S_2O_8^{2-}$ caractérisée par une constante de vitesse de $5.5 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à $\text{pH} = 2$ [11].



III.1.2.4. Photolyse de l'ibuprofène à $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$

a) Etude spectroscopique

Vu que l'IBP n'absorbe pratiquement pas à cet intervalle de longueur d'onde (voir son spectre d'absorption), il est tout à fait normal de déduire que cette lumière n'aura pas un effet significatif sur la disparition du substrat, il reste cependant indispensable de vérifier cette lampe polychromatique

($300\text{nm} < \lambda < 450\text{ nm}$) pour entamer la suite de ce travail. La **figure III.23** confirme notre hypothèse ou une variation très faible a été observée.

b) Etude cinétique

Sur la **figure (III.23 insert)** est représentée l'évolution de la concentration de IBP (5.10^{-5}M) déterminée par HPLC en fonction du temps d'irradiation. On observe très peu de dégradation après une heure d'irradiation. En effet le taux d'abattement observé est inférieur à 11 % montrant de ce fait que la contribution de la photolyse directe est négligeable à $\lambda > 290\text{ nm}$. Ceci est dû à l'absorbance quasi-nulle de la molécule au-delà de 300 nm.

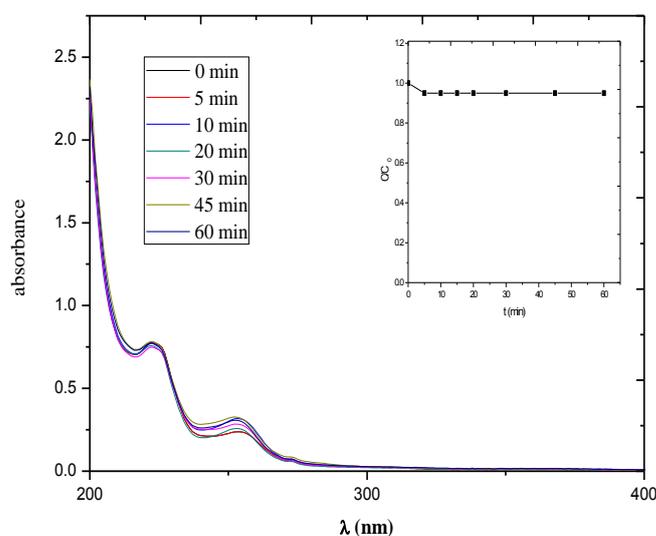


Figure III.23 : Evolution du spectre UV-visible d'une solution IBP sous irradiation $\lambda_{365}\text{ nm}$. $[\text{IBP}] = 5.10^{-5}\text{mol.L}^{-1}$, $T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 4.5$. Insert : Photolyse de l'IBP UV à 365 nm.

c) Etude analytique

Sur les chromatogrammes de la solution de l'IBP irradiée à 365 nm, on n'observe pas d'évolution considérable en termes d'intermédiaires réactionnels. Des photoproduits à l'état de trace ont été détectés par HPLC (**figure.III.24**) au cours du temps d'irradiation.

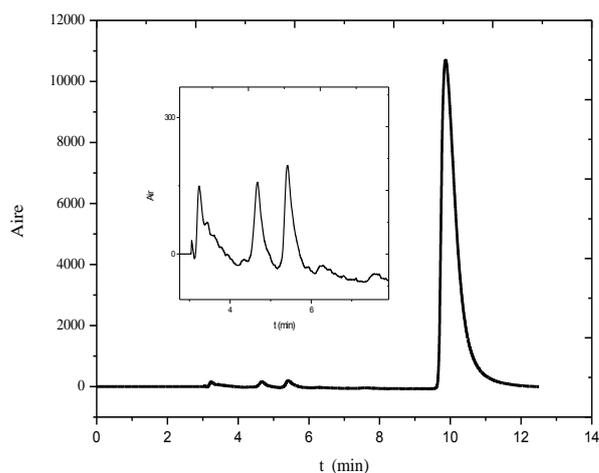


Figure III.24 : Chromatogramme d'une solution de l'ibuprofène irradiée pendant 1 heure à 365 nm ($\lambda_{\text{detec}} = 221 \text{ nm}$, éluant: Acétonitrile/Eau: 60/40). Insert : Zoom chromatogramme de l'ibuprofène irradié à 365 nm

Selon Faure et al. 1997, le rapport des produits dépend de la longueur d'onde d'irradiation. Les longues longueurs d'onde favorisent la para-hydroxylation, comme cela a été rapporté pour les polluants organiques [12]. Cette constatation est principalement importante à la limite de la bande d'absorption, c'est à-dire à $\lambda > 300 \text{ nm}$. Dans le cas du IBP, la photohydrolyse en position para est la réaction principale observée avec de l'irradiation, à savoir les longueurs d'onde supérieures à 330 nm [13].

III.1.2.5. Influence du peroxyde d'hydrogène

Comme expérience préliminaire, nous avons testé la contribution de la présence de peroxyde d'hydrogène dans photolyse UV_{365} . Pour cela, une solution de l'IBP à $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ (pH libre=4.5) a été suivie en présence de H_2O_2 à 10^{-3} M en fonction du temps d'irradiation. Les résultats montrent un taux de dégradation de 11% au bout de 60 minutes d'irradiation.

Le peroxyde d'hydrogène n'a pas d'influence considérable sur la photolyse à 365 nm. Le procédé H_2O_2/UV nécessite une longue période, en raison de la faible absorption du produit pharmaceutique et du peroxyde d'hydrogène.

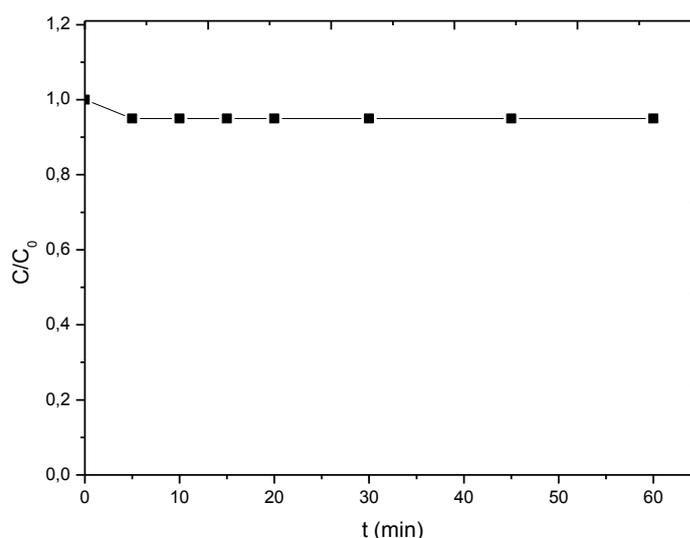


Figure III.25 : Photolyse de l'ibuprofène par le système H_2O_2 /UV365.
 $[H_2O_2] = 10^{-3} M$, $[IBP] = 5 \times 10^{-5} M$, $pH = 4,5$

1.2.6. Influence des persulfates à λ irradiation = 365 nm

L'oxydation de l'ibuprofène par les ions persulfate en présence de la lumière UVA a été étudiée en appliquant la même démarche expérimentale décrite précédemment. La disparition de l'ibuprofène ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) en présence des ions persulfate sous irradiation 365 nm a été suivie pour une concentration en $S_2O_8^{2-}$ égale à $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à un pH ajusté à 4.5. La **figure.III.26** illustre les résultats obtenus pour une concentration initiale en ions persulfate, concentrations à $10^{-3} M$.

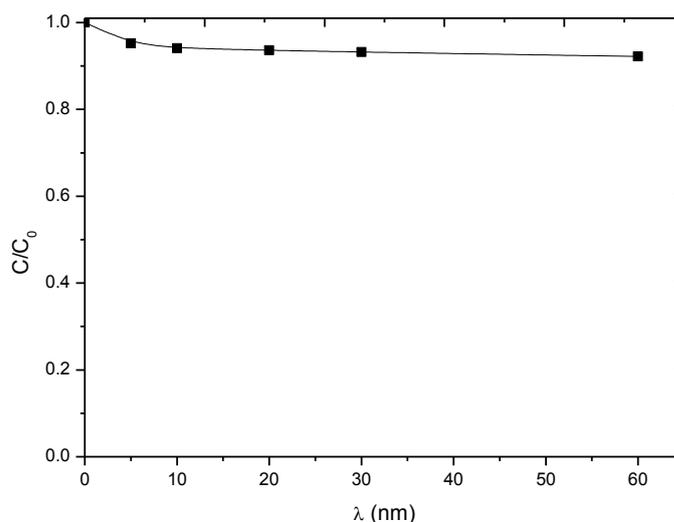


Figure III.26 : Photolyse de l'ibuprofène par le système $S_2O_8^{2-}$ /UV365.
 $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-3} M$, $[IBP] = 5 \times 10^{-5} M$, $pH = 4,5$

Il est à noter que le persulfate peut être activé par des photons dont les longueurs d'onde sont comprises entre 193 et 351 nm. Par conséquent, même si la principale longueur d'onde émise par la lampe à 365 nm ne peut pas activer le persulfate, celui à 312 nm avec une intensité plus faible peut efficacement l'activer avec un rendement quantique suffisamment élevé ($\Phi = 1,1$). [14]

d) Comparaison des systèmes utilisés dans cette étude :

La comparaison de la performance des différents procédés étudiés pour la dégradation de l'IBP en milieu homogène a été réalisée en fixant le taux de dégradation à 30 minutes. Les conditions expérimentales ont été décrites précédemment. Les résultats obtenus sont présentés sur la **figure III.27**.

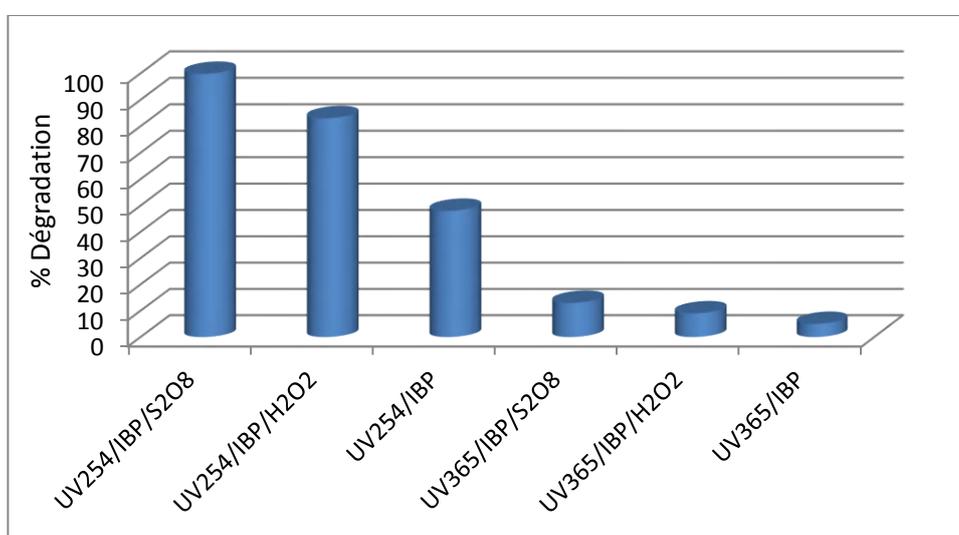


Figure. III.27 : Comparaison des performances des différents procédés en milieu homogène.

Il ressort de cet histogramme que le taux de dégradation de l'IBP est très élevé par photolyse directe à 254 nm et les procédés H_2O_2/UV_{254} dans les conditions de nos expériences, la comparaison de performances des différents procédés semble favoriser le procédé H_2O_2/UV_{254} ainsi que le procédé $UV_{254}/S_2O_8^{2-}$. Un taux de dégradation de 99.9% est atteint au bout de 30 minutes de réaction.

Conclusion :

La photolyse de l'IBP en solution aqueuse dépend de la longueur d'onde d'irradiation. Les résultats ont montré que le processus de dégradation d'une solution aqueuse de IBP ($5.10^{-5}M$) est meilleur en présence des rayonnements UV_{254} qu'avec UV_{365} .

A 254 nm : Dans les systèmes $IBP/H_2O_2/UV$ la vitesse de dégradation est plus importante que le système IBP/UV . Ceci est attribué à une production supplémentaire des radicaux $\cdot OH$. Cependant l'excès de H_2O_2 a un effet inhibiteur par effet de dismutation de H_2O_2 .

Le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ opère par les radicaux $SO_4^{\cdot-}$ et $\cdot OH$ et donne une efficacité meilleur que le système précédent.

A 365 nm : la dégradation de l'IBP a montré que le processus de dégradation est négligeable à cette longueur d'onde dans les trois systèmes IBP/UV, IBP/H₂O₂/UV et IBP/S₂O₈²⁻/UV ceci dû à la faible absorption du produit pharmaceutique et du peroxyde d'hydrogène ainsi que les persulfates.

Références :

- [1] Y. Tsume, P. Langguth, A. Garcia-Arieta, et G. L. Amidon, « In silico prediction of drug dissolution and absorption with variation in intestinal pH for BCS class II weak acid drugs: ibuprofen and ketoprofen », *Biopharm. Drug Dispos.*, vol. 33, no 7, p. 366–377, 2012.
- [2] C., Ràfols, M., Rosés, & E., Bosch, (1997). A comparison between different approaches to estimate the aqueous pKa values of several non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Analytica Chimica Acta*, 338(1-2), 127-134.
- [3] F., Yuan, C., Hu, X., Hu, J., Qu, & M., Yang, (2009). Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂. *Water research*, 43(6), 1766-1774.
- [4] R. K. Szabó, C. Megyeri, E. Illés, K. Gajda-Schrantz, P. Mazellier, et A. Dombi, « Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions », *Chemosphere*, vol. 84, no 11, p. 1658–1663, 2011.
- [5] J. C. C., da Silva, J. A. R., Teodoro, R. J. D. C. F., Afonso, S. F., Aquino, & R. Augusti, (2014). Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina*. *Journal of Mass Spectrometry*, 49(2), 145-153.
- [6] E. E. Mitsika, C. Christophoridis, and K. Fytianos, “Fenton and Fenton-like oxidation of pesticide acetamiprid in water samples: Kinetic study of the degradation and optimization using response surface methodology,” *Chemosphere*, vol. 93, no. 9, pp. 1818–1825, Nov 2013.
- [7] A. Boulkamh, T. Sehili, and P. Boule, “Main pathways in the photochemical transformation of 3-(4-bromophenyl)-1-methoxy-1-methylurea (metobromuron) in aqueous solution,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 143, no. 2–3, pp. 191–199, Oct. 2001.
- [8] K. E. Djebbar, A. Zertal, N. Debbache, and T. Sehili, “Comparison of Diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes,” *J. Environ. Manage.*, vol. 88, no. 4, pp. 1505–1512, Sep. 2008.
- [9] G., Mark, M.N., Schuchmann, H.P. Schuchmann, C., Von Sonntag The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence of *tert*-butanol: a simple actinometer for 254 nm radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. 55; 1990: 157-168.
- [10] H., Hori, Yamamoto, A., Hayakawa, E., Taniyasu, S., Yamashita, N., Kutsuna, S., ... & Arakawa, R. (2005). Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical oxidant. *Environmental Science & Technology*, 39(7), 2383-2388.
- [11] Yu, X. Y., Bao, Z. C., & Barker, J. R. (2004). Free radical reactions involving Cl[•], Cl₂^{•-}, and SO₄^{•-} in the 248 nm photolysis of aqueous solutions containing S₂O₈²⁻ and Cl. *The Journal of Physical Chemistry A*, 108(2), 295-308.

-
- [12] J. Jirkovský, V. Faure, and P. Boule, "Photolysis of Diuron," *Pestic. Sci.*, vol. 50, no. 1, pp. 42–52, May 1997.
- [13] B. A., Dekkiche, N., Debbache, I., Ghoul, N., Seraghni, T., Sehili, Z., Marin,... & M., Canle, (2019). Evidence of non-photo-Fenton degradation of ibuprofen upon UVA irradiation in the presence of Fe (III)/malonate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 382, 111976.
- [14] R.Hazime, (2012). *Les espèces actives durant la dégradation photocatalytique: application aux pesticides* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).

III. 2. PRESENTATION DES COMPOSES DE COORDINATION « CPS »

Dans cette partie de notre travail, nous allons en premier lieu procéder à la caractérisation des deux supports synthétisés (CP1 et CP2) et dont le protocole a été décrit dans le chapitre expérimental.

Rappelons que ces deux supports sont des solides (CP1 sont des cristaux incolores et CP2 des cristaux jaune) qui ont subi un lavage préalable et séché à température ambiante.

Le premier catalyseur utilisé a été synthétisé au niveau du laboratoire LSTE. Ce support nommé CP1, a été synthétisé par méthode hydrothermale en utilisant deux ligands à savoir le 4,4' bipyridine et l'acide téréphtalique.

De la même manière le deuxième photocatalyseur nommé CP2, utilisé dans notre étude a été synthétisé au niveau du laboratoire LSTE. Ce matériau a été obtenu par la méthode hydrothermale en utilisant deux ligands organiques à savoir l'acide téréphtalique et 8-hydroxyquinoline.

La seconde étape a été consacrée à leurs caractérisations par différentes techniques spectroscopiques afin de connaître leurs propriétés avant qu'ils soient dans le mélange.

Diverses techniques ont été déployées pour analyser la composition et la détermination de leur structure (la spectrophotométrie IR, diffraction des rayons X, et d'autres techniques analytiques) alors d'autres ont concernés certaines de leurs propriétés physico-chimiques (ATG, PZC).

D'autres techniques analytiques lors de la mise en suspension de ces supports ont été mise en œuvre pour déterminer leur stabilité en solution aqueuse.

III.2.1 Caractérisation des CPs

III.2.1.1. Caractérisation du CP1

➤ Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges surviennent à la suite d'interactions des polymères de coordination avec un rayonnement électromagnétique (photons) dans la gamme de longueurs d'onde 1-300 μm (ou le nombre d'onde 10.000-33 cm^{-1}). Ces interactions impliquent une excitation des niveaux vibrationnels et rotationnels d'une molécule, entraînant ainsi des mouvements de vibration et de rotation au sein de la molécule même. Les différentes fréquences des groupements caractéristiques du CP1 sont résumées dans le tableau suivant (*tableau III.3*).

Tableau III.3 : Fréquences des groupements caractéristiques du CP1

Liaisons	Nombres d'ondes (cm^{-1})
Zn-O	730
O-H	3014.24 cm^{-1} et 3612.71
C-H aromatique et aliphatique	3100 et 2850
O=C-O- de carboxylate dans le plan	1504.77 et 1600
O=C-O- vibration de valence symétrique	1399.76

La **figure III.28** représente le spectre infrarouge de support CP1. Le spectre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) a été enregistré en réflectance dans une fenêtre spectrale de 400 à 4000 cm^{-1} . La bande située à 730 cm^{-1} est associée au groupe Zn-O. Les deux bandes qui se situent à 3014.24 cm^{-1} et 3612.71 cm^{-1} pour la fonction OH sont probablement dues à la présence de l'eau. [1] Comparés par le travail du « Corinne Allen et al 2014 » [2]. Dans la région entre 3100 et 2850 cm^{-1} , plusieurs bandes peuvent être assignées à la vibration de valence du C-H aromatique et aliphatique de benzène. Les bandes qui se situent à 1504.77 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} pour CP1 sont attribuées à la vibration de valence asymétrique de O=C-O- de carboxylate dans la structure, Tandis que la crête à 1399.76 cm^{-1} pour le composé est dues à la vibration de valence symétrique du groupement O=C-O- de carboxylate. L'absorption caractéristique du groupement C-N est observée à 1064.33 cm^{-1} due à la présence de condensation du l'atome N dans les pores du cycle aromatique. Dans la région entre 1300 et 700 cm^{-1} , on observe plusieurs bandes qui peuvent être assignées aux vibrations de C-H dehors de la maille cubique.

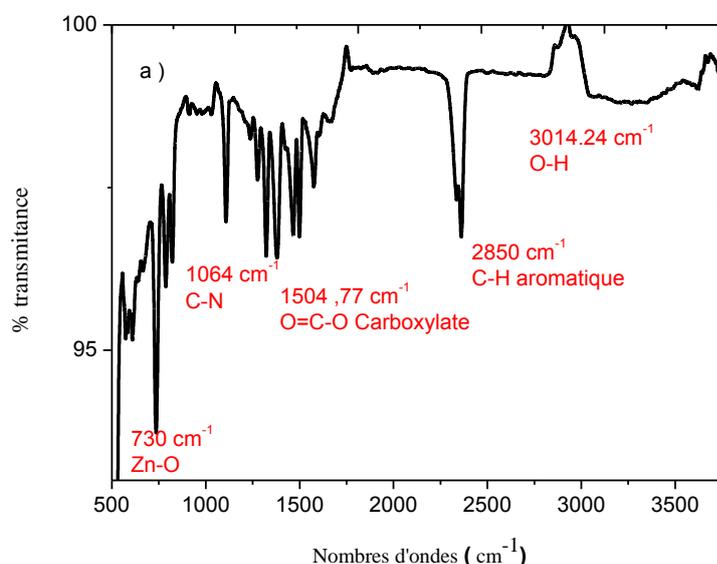


Figure III.28: Spectre FTIR du polymère de coordination synthétisé CP1.

➤ Diffraction des rayons X : Spectre sur poudre

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique. Le diffractogramme de rayons X de la poudre synthétisée est représenté sur la **figure III.29**.

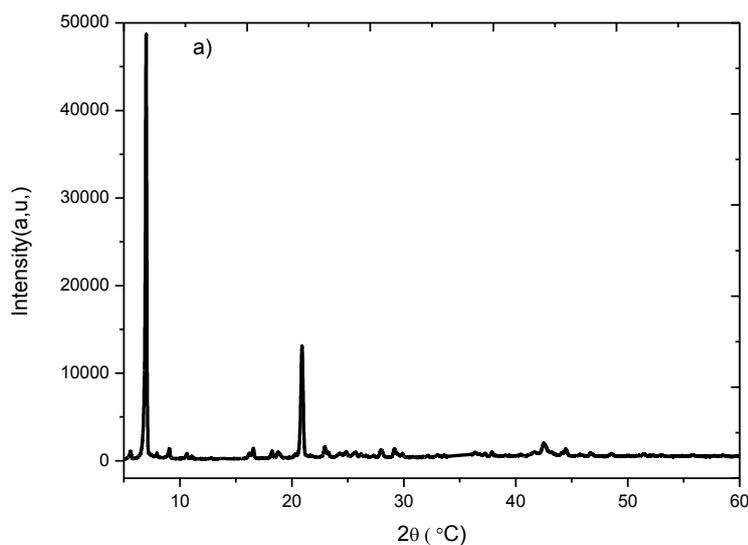


Figure III.29: Diagramme de diffraction de CP1

(($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, de $2\theta_{\text{initiale}}$ à $2\theta_{\text{finale}}$, avec un pas de 2θ , et un temps de comptage de $0.25 \text{ s}/0.02\text{pas}$)

Sur le diagramme de diffraction des rayons X (fig III.29) de la poudre obtenue, nous constatons l'apparition des raies caractéristiques situées à : $6.99^\circ (2\theta)$, $31.4^\circ (2\theta)$, $9.063^\circ (2\theta)$, $10.62^\circ (2\theta)$, $11.099^\circ (2\theta)$, et à $20.90^\circ (2\theta)$, ces pics sont attribués aux plans cristallographiques (100), (101), (200), (201), (211), et (101) de la structure cubique de la phase cristalline α -CP1. Les paramètres de maille calculés de la poudre sont égaux à : $a = b = c = 25.51930 \text{ \AA}$. La netteté et l'intensité des pics de diffraction indiquent une bonne cristallinité du produit. La moyenne des tailles des cristallites calculée par la formule de Scherrer pour le pic le plus intense (100), est de l'ordre de 91.13 nm et la surface spécifique du CP1 est de l'ordre de $1.13 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

➤ Analyse thermogravimétrique (TGA)

La courbe d'analyse thermogravimétrique (TGA) a montré que le composé CP1 était stable vis-à-vis de l'humidité de l'oxygène et presque insoluble dans les solvants organiques courants, tels que CHCl_3 , MeOH, MeCN et DMF. CP1 a été chauffé dans une plage de température de 20 à $800 \text{ }^\circ\text{C}$ dans un circuit d'azote gazeux. **Figure III.30** montre une perte de masse de ce matériau a été observée, à partir de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ et jusqu'à $500 \text{ }^\circ\text{C}$, attribuée à la minéralisation progressive qui atteint un taux $79,83 \%$ par rapport à la valeur calculée, (82%). Les masses restantes ($11,20 \%$ pour CP1) sont attribuées au résidu de ZnO. Cette observation dénote la stabilité thermique élevée du CP1, jusqu'à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Au-dessus de cette température, une décomposition progressive du composant organique commence. Ce résultat rend confortable son utilisation prévue, ainsi que leur conservation à température ambiante, même en saison chaude.

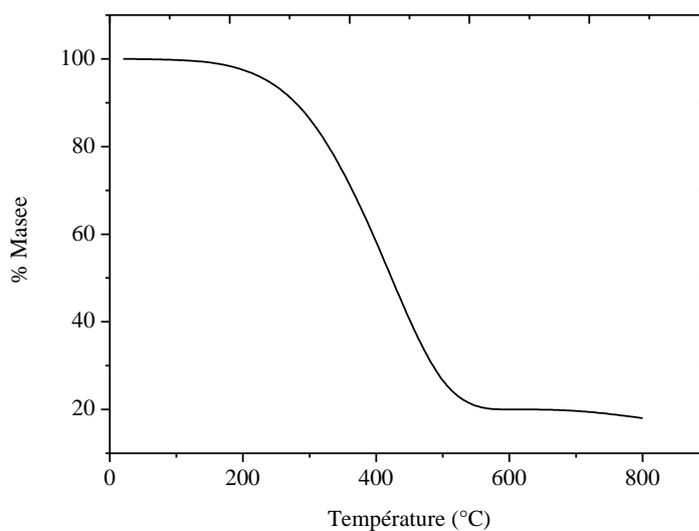


Figure III.30: Courbe thermogravimétrique (TGA) du polymère de coordination synthétisé CP1

➤ **Etude électrochimique par voltamétrie cyclique**

L'étude électrochimique du CP1 en concentration 10^{-2} M est effectuée dans un milieu d'acétonitrile contenant LiClO_4 (0,1 M) comme sel de fond. L'enregistrement effectué entre -0.4 et 1.4 V/ ECS dans le milieu électrolytique désaéré à une vitesse de 50 mV/s .

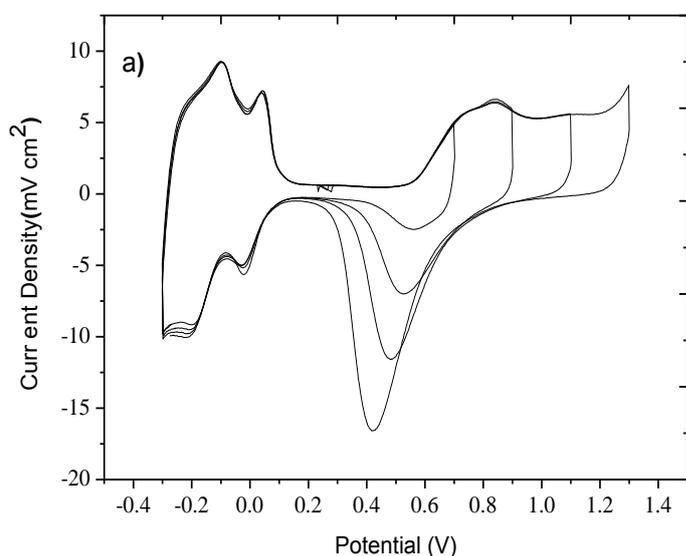


Figure III.31 : Comportement électrochimique du polymère de coordination synthétisé CP1

Le voltammogramme représenté sur la **figure III.31** montre un large pic d'oxydation réversible à 0.4 V et deux pic de réduction à -0.1 et 0.1 V lors du balayage retour.

Le potentiel de crête moyen $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ est de 0,2 V pour CP 1 ce qui pourrait être attribué au couple redox ZnO / Zn , Ce phénomène pourrait attribuer à CP1 la capacité d'accepter des électrons

des fragments de ligands vers l'unité ZnO pendant le processus oxydatif. [5]. On note cependant l'apparition d'un nouveau système redox, enregistré à des potentiels moins anodiques que le premier cycle pour le CP1. Ceci indique la formation d'un film électroactif sur la surface active de l'électrode. Lors du balayage négatif du CP1, deux nouveaux pics de réduction, montrant une très bonne réversibilité. L'observation préliminaire de cette étude nous a montré que ce composé a le caractère d'un matériau électro-attracteur.

➤ Spectroscopie UV-Visible

Le spectre d'absorption UV-Visible a été enregistré à partir d'une solution 5×10^{-4} mol.L⁻¹ dans le DMSO. CP 1 présente une forte absorption de 300 à 450 nm dont le maximum est situé à 400 nm et une seconde moins importante dans l'intervalle 550-650 nm et dont le maximum est situé à 600 nm (*figure III.32*).

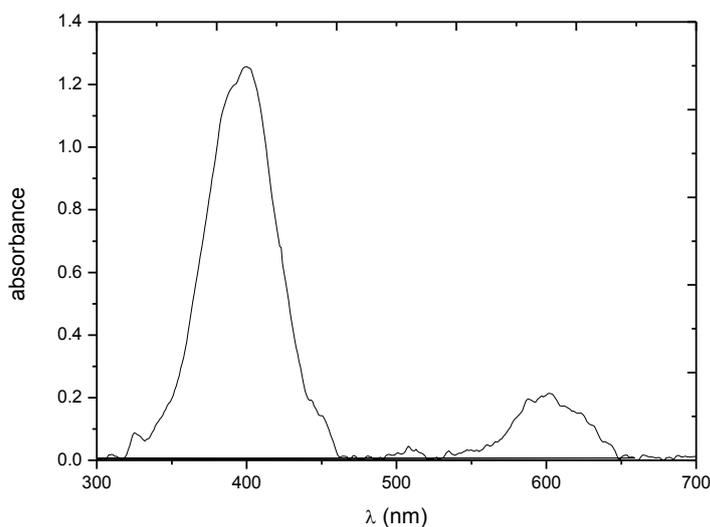


Figure III.32 : Spectre d'absorption UV-visible de 5.10^{-4} M du CP1 enregistré dans le DMSO.

Les caractéristiques du spectre d'absorption sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III.4 : Caractéristiques d'absorption UV-visible du CP1

	Absorbance	λ_{max} (nm)	λ_{seuil} (nm)	$E_{g\text{-op}}$ (ev)
CP1	1.26	400	460	2.69

L'énergie de gap (E_g) définir des CPs a été étudié à travers les mesures de leur λ_{seuil} défini à partir de l'intersection entre la ligne horizontale des spectres UV et la ligne extrapolée de la bande plus intense : $E_g = 1240 / \lambda \text{ début}$ [6].

La taille de bande interdite de CP1 a indiqué qu'elle peut montrer des réponses d'absorption à la lumière UV et peut donc offrir des propriétés intéressantes pour la photodégradation catalytique des polluants organiques.

➤ Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire a été réalisée en utilisant une configuration thermo-finnigan EA 1112 (CHNO/S CRAPC Algérie) pour C et H, et par pyrolyse oxydante pour la détermination de Métal [dans l'air de 20°C à 700°C à 5°C /min, 30 min à 700°C et refroidissement à 20°C à 10°C/min]. Pour les espèces hétérométalliques, la formule a été proposée sur la base de la résolution structurale sur monocristal et le rapport entre les ions métalliques a été déterminé au moyen de la spectroscopie d'émission atomique à plasma couplé inductif (ICP-AES, Liberty 220 Varian Spectrometer, LCAM, ECPM, CRAPC) (*tableau III.5*).

Tableau III.5: Analyse élémentaire pour CP1

Compound	Formula		% C	% N	% O	% H	% Zn
CP1	[Zn(II)(BIPY)(Ph _t)] _n	calcd	53.29	6.90	19.72	3.97	16.12
		found	53.12	6.75	19.65	3.92	16.06

➤ Détermination du point de charge nulle

Le point de charge nulle PZC est un paramètre correspondant au pH, pour lequel la surface du solide, présente une charge nulle. Nous nous sommes inspirés de la méthode décrite par Ferro-Garcia et alet Sontheimer et al. [7] pour la détermination du pH_{PZC} des polymères synthétisés. Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à 50 ml d'une solution de NaCl (0,01 M), contenue dans une cellule thermostatée maintenue à 25°C. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,05g de polymères. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 6 heures, et le pH final est alors noté. Sur la *figure III.33*, nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition des CPs) en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout du polymère correspond au pH_{PZC} de notre matériau. De la figure sus citée, sa valeur est ainsi déterminée expérimentalement et vaut 8,3. En termes de charge on peut dire donc la surface est chargée positivement pour les pH inférieurs à 8,3, alors que, pour des pH supérieurs à 8,3 la surface est chargée négativement.

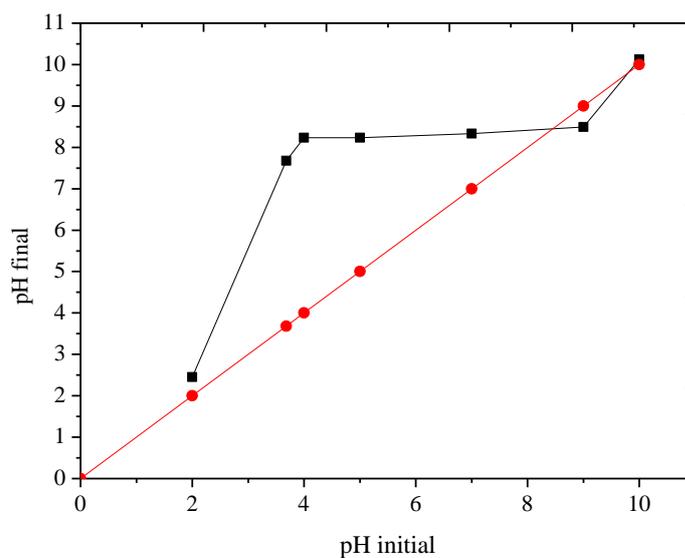


Figure III.33 : Détermination du point de charge nulle du CP

- NaCl
- Polymère CP1

III.2.2 Caractérisation du CP2

➤ Spectroscopie infrarouge

Les différentes fréquences des groupements caractéristiques du CP2 sont résumées dans le tableau suivant (*tableau III.6*).

Tableau III.6 : Les fréquences des groupements caractéristiques du CP2

Liaisons	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)
Zn-O	775
C-O	1102,84 cm ⁻¹
C-H dehors le plan	1300 et 700
O=C-O- de carboxylate dans le plan	1504,33 cm ⁻¹ et 1612,73 cm ⁻¹
O=C-O- vibration de valence symétrique	1394,25
C-N	1200

La *figure III.34* représente le spectre infrarouge de support CP2. Le spectre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) a été enregistré en réflectance dans une fenêtre spectrale de 400 à 4000 cm⁻¹.

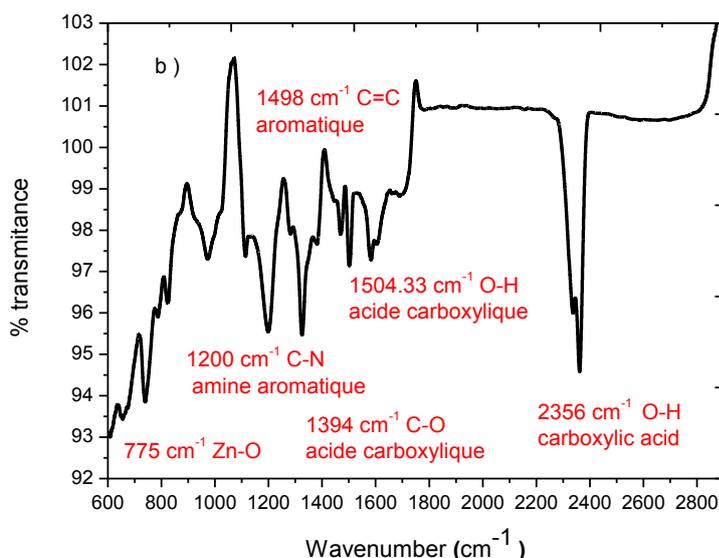


Figure III.34: Spectre FTIR du polymère de coordination synthétisé CP2

Comme pour le composé précédent, la bande située à 775 cm^{-1} est attribuée à la formation du ZnO. On note la présence d'une bande intense d'adsorption à $1394,25\text{ cm}^{-1}$ pour le CP 2. Cette bande due à l'élongation symétrique du groupe carboxylate dans la structure. Les bandes qui se situent à $1504,33\text{ cm}^{-1}$ et $1612,73\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à la vibration de valence asymétrique de O=C-O- de carboxylate. La bande qui se situe à $1102,84\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration de valence de C-O du groupement carboxylate. L'absorption caractéristique du groupement C-N est observée à 1200 cm^{-1} due à la présence du cycle pyridine. Dans la région entre 1300 et 700 cm^{-1} , on observe plusieurs bandes qui peuvent être assignées aux vibrations du groupement C-H dehors de plan de la structure.

➤ Diffraction des rayons X : spectre sur poudre

L'analyse DRX du CP2 a été réalisée sur un diffractomètre à rayons X en utilisant le rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54059\text{ \AA}$). Le diagramme de diffraction des rayons X est illustré dans la *figure III.35*.

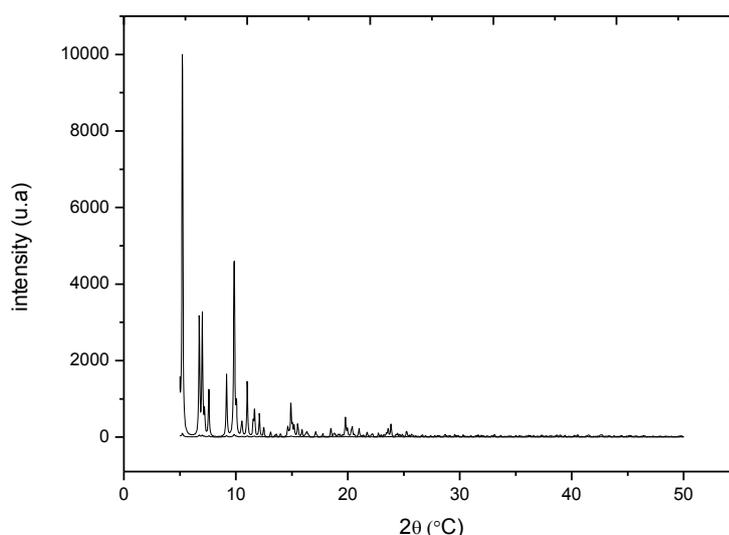


Figure III.35 : Diagramme de diffraction de CP2

(($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, de $2\theta_{\text{initiale}}$ à $2\theta_{\text{finale}}^\circ$, avec un pas de 2θ , et un temps de comptage de $0.25 \text{ s}/0.02\text{pas}$)

Les résultats obtenues montrent que tous les pics de diffraction sont affectés aux pics à 2θ de 3.5° , 4.917° , 5.227° , $10,62^\circ$, 6.729° et 7.003° , 9.171° , 9.860° , 10.052° , 11.045° , et correspondent aux plans (002), (011), (110), (013), (004), (103), (112), (020) et (211). Ceci indique la formation d'une structure CP2 qui cristallise dans un système moins symétrique que CP1 (orthorhombique). Les paramètres de maille calculés de la poudre ont été évalués à : $a = 17.92690 \text{ \AA}$, $b = 19.26990$ et $c = 50.45000 \text{ \AA}$. La surface spécifique du CP2 est égal à $2.33 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

➤ Analyse thermogravimétrique (ATG)

Des expériences thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées pour étudier la stabilité thermique du CP2. Comme le montre la **figure III.36**, la courbe ATG du CP2 montre un profil similaire à CP1. Ils sont stables jusqu'à 100°C , suivi de l'effondrement lors de calcination supplémentaire. Le dernier résidu de $14,55 \%$ pour CP2 est en accord avec le pourcentage de ZnO (calculé $16,97 \%$), indiquant que ZnO est le produit final.

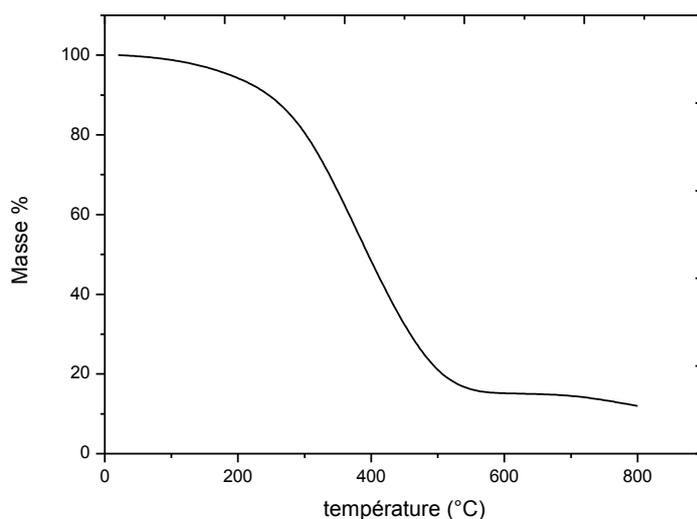


Figure III.36: Courbe thermogravimétrique (ATG) du polymère de coordination synthétisé CP2

➤ **Etude électrochimique par voltamétrie cyclique**

L'étude électrochimique du CP2 en concentration 10^{-2} M est effectuée dans un milieu d'acétonitrile contenant LiClO_4 (0,1 M) comme sel de fond. L'enregistrement effectué entre 0.4 et 1.4 V dans le milieu électrolytique désaéré à une vitesse de 50 mV/s est représenté sur la *figure III.37*.

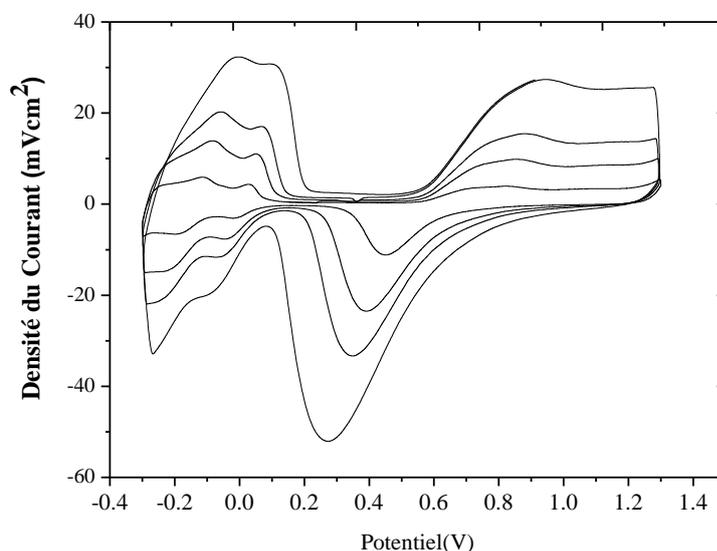


Figure III.37 : Comportement électrochimique du polymère de coordination synthétisé CP2

Le voltammogramme obtenu montre l'apparition d'une large vague d'oxydation du côté anodique lors du balayage aller à $E_{pa1} = 0,9$ V/ECS, que l'on peut probablement assigner à l'oxydation de groupement amine (NH). Au balayage retour, nous avons observé deux vagues de réduction successives correspondant à $E_{pc1} = 0,1$ et $E_{pc2} = -0,1$ V/ECS. La première vague E_{pc1} et la deuxième E_{pc2} peuvent être assignées aux réductions successives du zinc Zn(II) en Zn(I) et Zn(I) en Zn(0) .

Le potentiel de crête moyen $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ est de 0,45 V pour CP 2 ce qui pourrait être attribué au couple redox ZnO / Zn , Ce phénomène pourrait être attribué à CP2 ayant la capacité d'accepter des électrons des fragments de ligands vers l'unité ZnO pendant le processus oxydatif pareille que CP1.

➤ UV-Visible

Le spectre électronique UV-visible de ce complexe présente une bande caractéristique à la longueur d'onde $\lambda_{max1} = 295$ nm ou l'absorbance est de 0.48(u.a). Cette bande est attribuée, aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ (C=C). Une deuxième bande caractéristique à la longueur d'onde $\lambda_{max2} = 417$ nm est attribuable à un transfert de charge ligand (TCLM) [8].

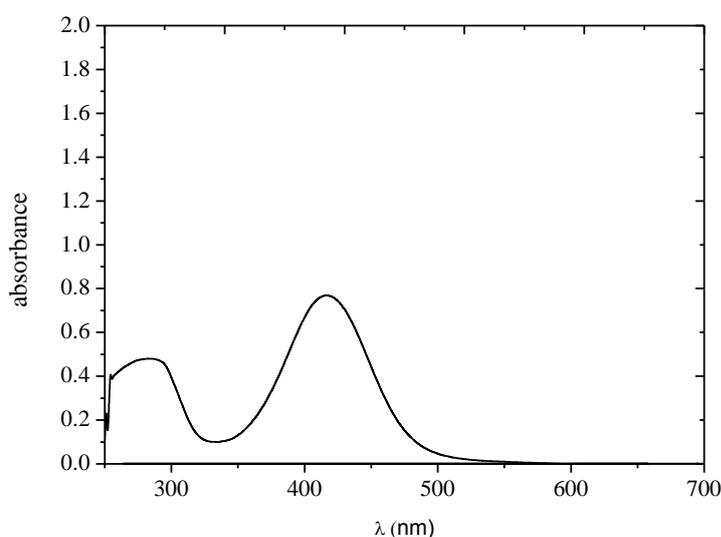


Figure III.38 : Spectres UV-Visibles du CP2.

Les caractéristiques d'absorption sont données dans le tableau suivant :

Tableau III.7: Caractéristiques d'absorption UV-visible du CP2.

	Absorbance	$\lambda_{max}(nm)$	$\lambda_{seuil} (nm)$	$E_{g-op} (ev)$
CP2	0.77	417	483,6	2,56

➤ Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire de CP2 a été réalisé dans les mêmes conditions que CP1 (*cf page 3*).

Le **tableau III.8** regroupe les résultats obtenus.

Tableau III.8 : Analyse élémentaire pour CP2.

Compound	Formula		% C	% N	% O	% H	% Zn
CP2	$\{[Zn (HYD)(Pht)]_n\}$	calcd	54.85	4.22	19.26	2.33	19.68
		found	54.83	3.15	19.22	2.12	19.50

En comparant les deux CP il s'avère que leurs compositions sont presque similaires avec une légère différence au niveau du métal 3% et l'azote 2%.

➤ **Détermination du point de charge nulle**

La *figure III.39* illustre le point de charge nulle de CP2, déterminé de la même manière que CP1, la valeur trouvée est 7,4. Ainsi pour les pH inférieurs à 7,4 la surface est chargée positivement alors que, pour des pH supérieurs à 7.4 la surface est chargée négativement.

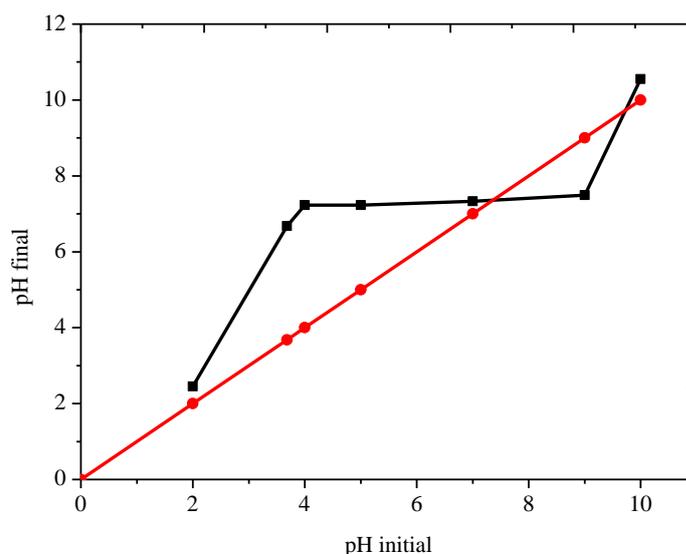


Figure III.39 : Détermination du point de charge nulle du CP2

- NaCl
- Polymère CP2

III.2.3 Comportement des semi-conducteurs en suspensions en solution aqueuse

Afin de comprendre le comportement des CPs en solution aqueuse, des essais préliminaires ont été entrepris en mettant en solution ces derniers dans de l'eau distillée sous agitation. L'évolution des spectres UV-Vis d'une solution contenant de CPs à pH naturel, acide ou basique a été accomplie après filtration. Dans une seconde étape l'irradiation de ces solutions a été réalisée pour vérifier leur photodissolution.

III.2.3.1 CP1

III. 2.3.1.1. Comportement du CP1 en solution aqueuse à l'obscurité

Les spectres UV-visible d'une solution contenant 1 g.L^{-1} de CP1 maintenu sous agitation–CPs agitées à 20°C et à l'obscurité pendant 7 jours sont représentés sur la *figure III.40*. Le pH naturel de la solution est de 6.9. Les solutions sont filtrées à l'aide d'un filtre millipore avant la lecture sur le spectrophotomètre UV-visible. Les résultats montrent que le matériau est stable à pH naturel pendant

les trois premiers jours. A partir du 4^{ème} jour, un changement de l'allure du spectre UV-visible est observé, traduisant par une dissolution du polymère [9].

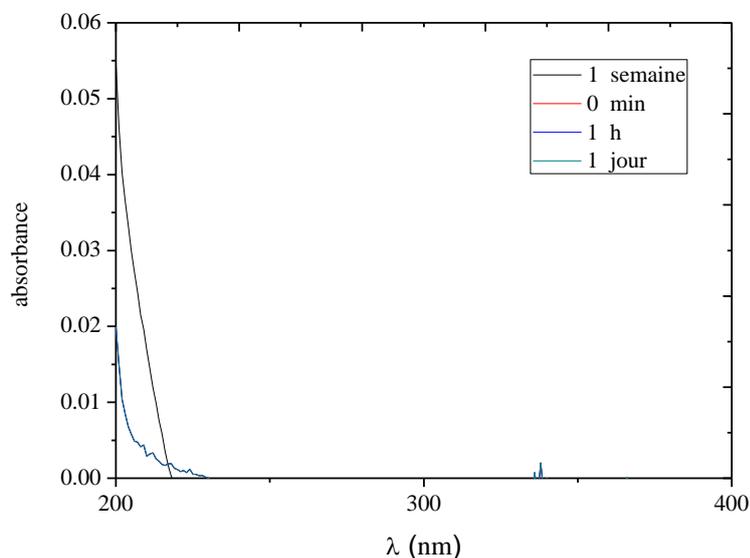


Figure III.40 : Evolution des spectres UV-visible d'une solution contenant $[CP1] = 1g.L^{-1}$,
 $T=20^{\circ}C$, $pH=6.9$

III.2.3.1.2 Dissolution du polymère de coordination CP1 en milieu acide

Pour observer l'effet du pH du milieu sur le matériau, une solution contenant $1 g.L^{-1}$ du CP1 a été suivie à l'obscurité, sous agitation, à $20^{\circ}C$ et à différents pH. Certaines modifications ont été observées à pH 2 comme le montre la **figure III.41**.

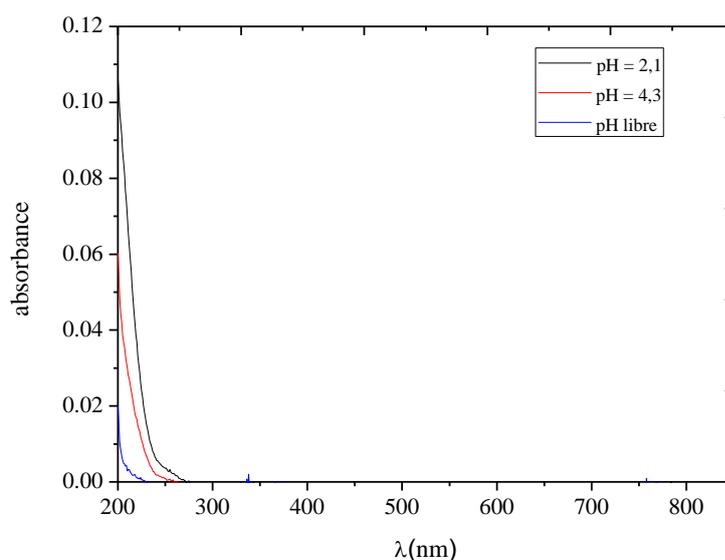


Figure III.41 : Evolution des spectres UV-visible d'une solution aqueuse contenant 1 g.L^{-1} du CP1 à différents pH

Ces résultats pourraient être interprétés par une dissolution plus rapide du polymère de coordination comparée aux résultats trouvés à pH libre.

III.2.3.2 CP2

III. 2.3.2.1 Comportement du polymère CP2 à l'obscurité

Les spectres UV-visible d'une solution contenant 1 g/L de CP2 agitée à l'obscurité et à 20°C pendant 7 jours sont représentés sur la **figure III.42**. Le pH naturel de la solution est de 5,8. Les résultats montrent que le semi-conducteur est stable à pH naturel pendant un jour seulement . La concentration de Zn(II) mesurée au cours de l'expérience est $< 10^{-6} \text{ M}$. pour les deux composés.

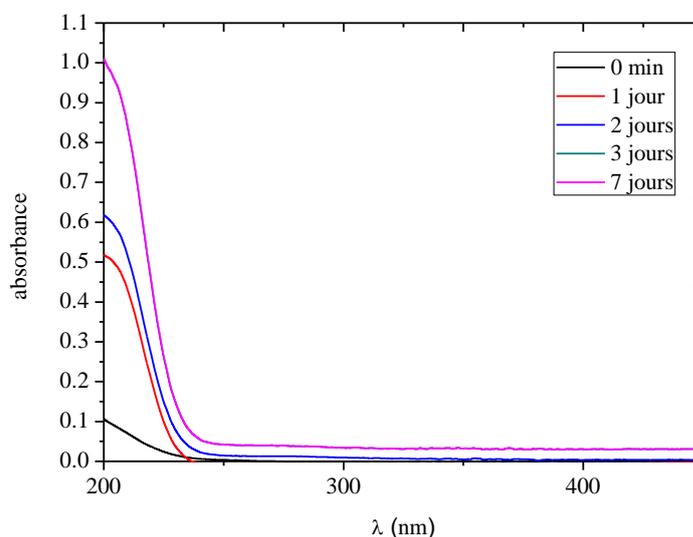


Figure III.42 : Evolution des spectres UV-visible d'une solution contenant $[\text{CP2}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$; $T=20^\circ\text{C}$; $\text{pH}=5,8$

III. 2.3.2.2 Dissolution du polymère de coordination CP2 en milieu acide

Pour observer l'effet du pH du milieu sur le CP2, une solution contenant 1 g/L a été suivie à l'obscurité, sous agitation, à 20°C et à $\text{pH} = 3$. La **figure III.43** montre une évolution des spectres UV-visible en fonction du temps d'agitation. Ces résultats pourraient être interprétés par une dissolution plus rapide de CP2 comparée aux résultats trouvés à pH libre.

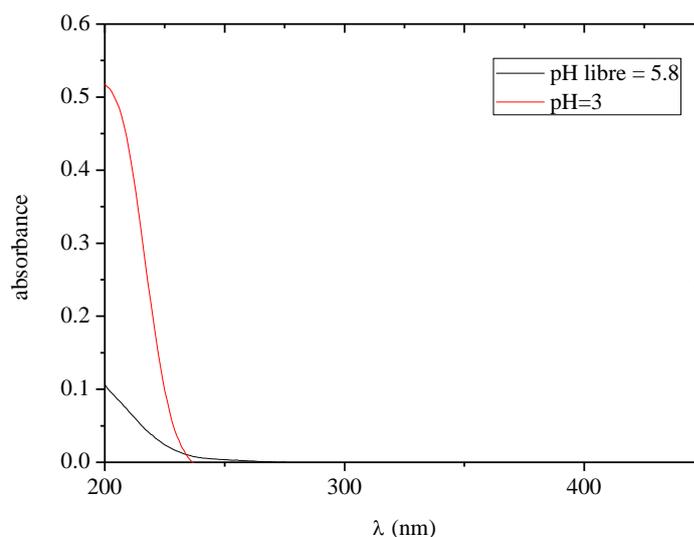


Figure III.43 : Evolution des spectres UV-visible d'une solution aqueuse contenant 1 g.L^{-1} du CP2 à différents pH

Conclusion

Deux composés de coordination ont été synthétisés au laboratoire et ont été caractérisés par différentes méthodes spectrales (IR, DRX M, DRXP, ATG / UV-Vis, VC, ...). Les résultats obtenus ont bien confirmé leurs structures. Dans une première étape, les différentes propriétés physico-chimiques de ces semiconducteurs ont été présentées. L'étude de la stabilité a montré que les semiconducteurs en solution aqueuse sont stables à pH naturel, alors qu'une dissolution a été observée à pH acide voisin de 3.

Références :

- [1] Feng, Y., Jiang, H., Chen, M., & Wang, Y. (2013). Construction of an interpenetrated MOF-5 with high mesoporosity for hydrogen storage at low pressure. *Powder technology*, 249, 38-42.
- [2] Allen, C. A. L. (2014). *Tolerance of Metal-Organic Frameworks to Functionalization* (Doctoral dissertation, UC San Diego).
- [3] Wang, C. Y., Wilseck, Z. M., & LaDuca, R. L. 1D+ 1D→ 1D polyrotaxane, 2D+ 2D→ 3D interpenetrated, and 3D self-penetrated divalent metal terephthalate bis (pyridylformyl) piperazine coordination polymers. *Inorganic chemistry* 2011 ., 50(18), 8997-9003.
- [4] (a) Cui, Y., Yue, Y., Qian, G., & Chen, B. Luminescent functional metal-organic frameworks. *Chemical reviews* 2012 ., 112(2), 1126-1162 ;(b) Chang, Y. C., & Wang, S. L. From stimuli-responsive polymorphic organic dye crystals to photoluminescent cationic open-framework metal phosphate. *Journal of the American Chemical Society* 2012 ., 134(24), 9848-9851.
- [5] (a) Pandey, S., Das, P. P., Singh, A. K., & Mukherjee, R. Cobalt (ii), nickel (ii) and copper (ii) complexes of a hexadentate pyridine amide ligand. Effect of donor atom (ether vs. thioether) on coordination geometry, spin-state of cobalt and M III–M II redox potential. *Dalton Transactions* 2011 ., 40(40), 10758-10768 .;(b) Singh, A. K., & Mukherjee, R. Structure and properties of bivalent nickel and copper complexes with pyrazine-amide-thioether coordination: stabilization of trivalent nickel. *Dalton Transactions* 2005 ., (17), 2886-2891 .; (c) Benvidi, A., Kakoolaki, P., Gorji, A. R., Mazloum-Ardakani, M., Zare, H. R., & Vafazadeh, R. Application of Co (II) complex multi-wall carbon nanotube modified carbon paste electrodes for electrocatalytic determination of hydroxylamine. *Analytical Methods* 2013 ., 5(23), 6649-6655.
- [6] Zhang, G., Fu, Y., Xie, Z., & Zhang, Q., Synthesis and photovoltaic properties of new low bandgap isoindigo-based conjugated polymers. *Macromolecules* 2011 ., 44(6), 1414-1420.
- [7] Sontheimer, H., Crittenden, J. C., & Summers, R. S. (1988). Activated Carbon for Water Treatment, DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Univ. of Karlsruhe. *Fed. Rep. of Germany*.
- [8] Karipcin, F., Dede, B., Percin-Ozkorucuklu, S., & Kabalcilar, E. (2010). Mn (II), Co (II) and Ni (II) complexes of 4-(2-thiazolylazo) resorcinol: Syntheses, characterization, catalase-like activity, thermal and electrochemical behaviour. *Dyes and Pigments*, 84(1), 14-18.
- [9] Li, L. J., Qin, C., Wang, X. L., Wang, S., Zhao, L., Yang, G. S., ... & Su, Z. M. (2012). pH variation induced construction of a series of entangled frameworks based on bi-and tri-metallic cores as nodes. *CrystEngComm*, 14(1), 124-130.

III.3. DEGRADATION DE L'IBUPROFENE PHOTOINDUITE PAR LES « CPs »

Les polymères de coordination peuvent être utilisés comme photocatalyseur dans les procédés d'oxydation avancés. Leur efficacité dans la dégradation des composés organiques a été rapportée dans la littérature [1-4]. L'utilisation de ces matériaux a pris beaucoup d'importance en raison de leurs avantages liés à leur stabilité, la possibilité de récupération et de réutilisation, et leur faible coût et leur compatibilité environnementale.

Dans ce travail on se propose de mettre en exergue leur implication dans l'élimination de polluant dans les procédés photocatalytiques en mettant l'accent sur l'aspect cinétique et dans certains cas l'aspect mécanistique a été également pris en compte.

Les expériences ont été réalisées en solution aqueuse en phase hétérogène en étudiant les mélanges substrat/CPs sous irradiation lumineuse artificielle en faisant appel à des lampes émettant 365nm .

Une étape préliminaire a concerné l'étude du mélange précédent en absence de lumière pour vérifier l'interaction substrat catalyseur quand le mélange vieillit.

Sous irradiation artificielle plusieurs systèmes ont été étudiés à savoir le système substrat/CPs/UV appelé système simples et les systèmes substrat / CPs/ H₂O₂ /UV, substrat/ CPs/S₂O₈²⁻ /UV appelés systèmes combinés pour voir l'efficacité de ces systèmes sur la dégradation de l'IBP. L'influence de certains paramètres expérimentaux sur la vitesse de dégradation tels que le pH initial , la concentration en peroxyde d'hydrogène et en persulfates a été examinée . Les intermédiaires ont été identifiés par GC/MS afin d'élucider les mécanismes de dégradation.

III.3.1. Etude du mélange substrat / CPs

Dans notre cas l'étape d'adsorption du polluant sur le matériau était une étape importante dans le processus photocatalytique, c'est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique en phase hétérogène. Il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur [5]. Par conséquent, l'estimation du taux d'adsorption du substrat étudié peut être un élément intéressant pour prévoir les cinétiques d'élimination pour une classe donnée de polluant. De plus, l'étude des processus d'adsorption nécessite des connaissances sur les constantes d'équilibre qui pourraient être utilisées dans les modèles cinétiques et de transfert de masse sur les CPs.

Les études d'adsorption de notre produit substrat ont été réalisées en batch sur les supports CP1 et CP2, sous agitation magnétique à température ambiante (22°C), et à l'obscurité.

- **Capacité d'adsorption**

A une température donnée, la capacité d'adsorption d'un substrat est définie par la quantité de celui-ci (volume ou masse) adsorbée sur un support. Elle est influencée par plusieurs paramètres, la taille des particules de l'adsorbat, sa solubilité dans l'eau, sa surface spécifique et sa composition chimique...

La capacité d'adsorption peut être déterminée par la relation suivante (Eq III.8):

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot v}{m}$$

(III.8)

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg.g^{-1}).

C_0 : concentration initiale du substrat (mol.L^{-1}).

C_t : concentration du substrat (mol.L^{-1}) à l'instant t du processus d'adsorption.

v : volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

Le rendement d'adsorption du substrat sur le catalyseur est défini par :

$$R\% = 100 \times \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right)$$

(III.9)

Où :

C_0 : concentration initiale du substrat (mol.L^{-1}).

C_e : concentration du substrat à l'équilibre du processus d'adsorption (mol.L^{-1}).

- **Détermination du temps d'équilibre :**

Le temps-nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'adsorption du substrat sur les deux CPs a été estimé en utilisant un mélange CPs-IBP dans une gamme de concentration de l'ibuprofène variant entre le 10^{-5} et 10^{-4} mol.L^{-1} à pH_{libre} sous agitation à l'obscurité.

La **figure III.44** montre que l'augmentation de la concentration initiale de l'IBP conduit à une augmentation substantielle de la quantité de l'IBP retenue pour la même quantité des CPs. La quantité de l'IBP adsorbée devient constante pour un temps d'équilibre de 20 min pour le CP1 et 15 min pour le CP2.

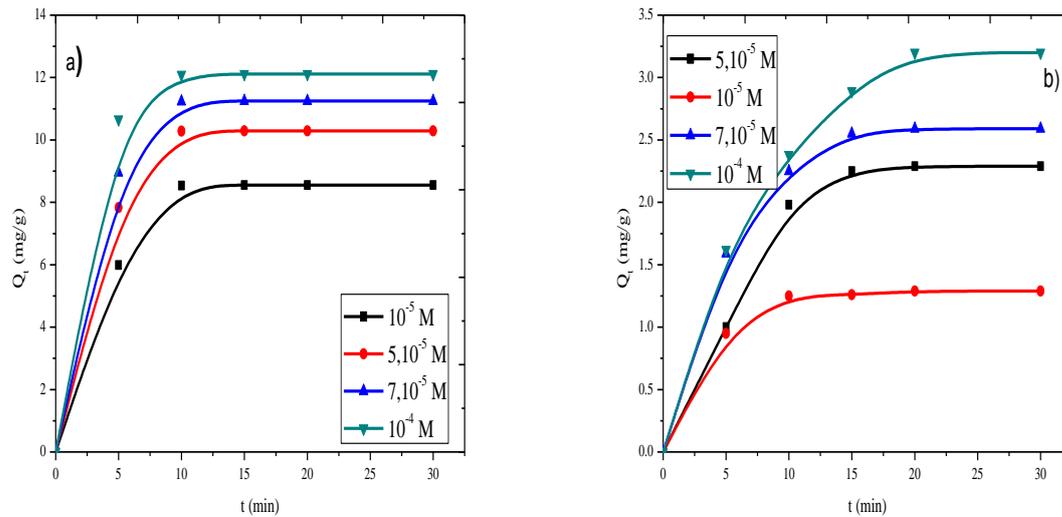


Figure III.44 : Effet de la concentration initiale en ibuprofène sur la cinétique d'adsorption sur IBP/CPs.

a) IBP-CP1 : $[IBP] = 5 \times 10^{-5} M$, $[CP1] = 1 g.l^{-1}$, $T = 20^{\circ}C$, $pH \text{ libre} = 4.5$

b) IBP-CP2 : $[IBP] = 5 \times 10^{-5} M$, $[CP1] = 1 g.l^{-1}$, $T = 20^{\circ}C$, $pH \text{ libre} = 4.5$

- **Ordre cinétique de l'adsorption**

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Ces modèles permettent de modéliser les cinétiques d'adsorption de nombreux systèmes et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre. Ainsi, comprendre les phénomènes à l'interface entre l'adsorbant et les molécules du polluant en termes de diffusion et de mécanisme d'adsorption. Dans cette étude, nous avons utilisé les lois cinétiques du pseudo-premier-ordre et du pseudo-deuxième ordre pour décrire l'adsorption de l'IBP sur CP1 et CP2.

- **Modèle du pseudo premier ordre**

La cinétique du pseudo premier ordre, comme la représente l'expression de Lagergren [6] suppose que la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité adsorbée à cet instant t (q_t) et que l'adsorption est réversible [7], c'est à dire, la rapidité de la sorption est d'autant plus importante que le système est loin de l'équilibre. La loi de la vitesse s'écrit (**Eq III.10**):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{III.10})$$

q_t : quantité d'adsorbant adsorbée au temps t ($mg.g^{-1}$),

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre ($mg.g^{-1}$);

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du modèle pseudo - premier ordre (min^{-1})

t : le temps (min).

L'ensemble des constantes caractérisant l'adsorption de l'IBP sur CP1 et CP2 calculés selon la loi cinétique du pseudo premier ordre sont réunie dans le *tableau III.12*.

- **Modèle de pseudo- deuxième ordre**

Selon la littérature, la loi cinétique du pseudo-deuxième-ordre est la plus adaptée à l'adsorption des différents polluants [8-10], ce modèle prend en considération au même temps ; le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et aussi celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La vitesse de réaction de pseudo-deuxième-ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. Le modèle de pseudo-deuxième-ordre peut être représenté sous la forme suivante (**Eq III.11**) [11]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \quad \text{(III.11)}$$

k_2 : Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-deuxième-ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Le *tableau III.9* rassemble les constantes d'adsorption de l'IBP selon les modèles cinétiques étudiés.

Tableau III.9: Paramètres de cinétiques d'adsorption (Pseudo 1^{er} ordre et pseudo 2^{ème} ordre) de l'IBP sur CP1 et CP2.

		Pseudo-premier ordre			Pseudo-deuxième ordre		
	Concentration initiale de l'ibuprofène (mol.L^{-1})	q_e (mol.g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{g.mol}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	q_e (mol.g^{-1})	R^2
CP1	[IBP]= 10^{-5}	3.01	0.69	0.80	1.27	0.94	0.83
	[IBP]= 5×10^{-5}	2.94	0.63	0.85	1.52	0.66	0.79
	[IBP]= 7×10^{-5}	2.86	0.67	0.76	1.64	0.56	0.76
	[IBP]= 10^{-4}	2.85	0.64	0.93	1.96	0.44	0.68
CP2	[IBP]= 10^{-5}	1.21	0.27	0.92	1.51	5.55	0.81
	[IBP]= 5×10^{-5}	0.15	0.15	0.92	0.23	20	0.96
	[IBP]= 7×10^{-5}	0.12	0.27	0.90	0.09	4.54	0.92
	[IBP]= 10^{-4}	0.12	0.27	0.94	0.58	6.41	0.98

Les résultats obtenus montrent que pour toutes les concentrations de l'IBP, les coefficients de corrélation calculés (*tableau III.12*) sont plus proches de l'unité pour le pseudo deuxième ordre que pour le pseudo premier ordre, cela démontre que le modèle cinétique de pseudo 2^{ème} ordre est plus

adapté pour décrire l'adsorption de polluant sur CP1 et CP2 que le modèle cinétique du pseudo 1^{er} ordre. Ce résultat est en accord avec la littérature, où l'adsorption de plusieurs polluants organiques sur différents adsorbants (montmorillonite, argile...) est bien décrite par la loi cinétique du pseudo-deuxième ordre [12-14].

• Isothermes d'adsorption

La description des isothermes d'adsorption a été faite en se basant des résultats obtenus lors de nos expériences. Ces isothermes résultent de la présentation graphique de $Q_e = f(C_e)$, où Q_e et C_e sont respectivement la quantité du IBP adsorbée par gramme d'adsorbant et la concentration de IBP à l'état d'équilibre (*figure III.45*).

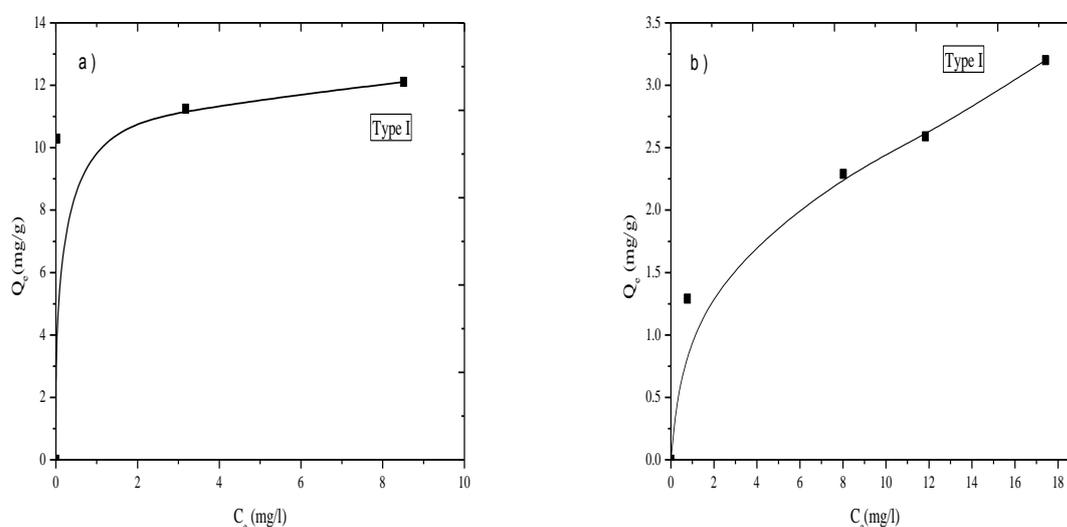


Figure III.45 : Isothermes d'adsorption de l'ibuprofène sur CP1 et CP2.

a) : $[IBP] = 5 \times 10^{-5} M$, $[CP1] = 1 g.l^{-1}$, $T = 20^\circ C$, pH libre = 4.5

b) : $[IBP] = 5 \times 10^{-5} M$, $[CP2] = 1 g.l^{-1}$, $T = 20^\circ C$, pH libre = 4.5

• Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [15]:

- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie,
- L'adsorption se produit en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface ;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption) ;
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [16]

$$Q_e = q_{\max} \cdot K \cdot C_e / (1 + K \cdot C_e) \quad (\text{III.12})$$

Avec :

Q_e : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ;

C_e : concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ;

q_{\max} : capacité d'adsorption à la saturation ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide) ;

K : coefficient d'adsorption ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), c'est également la constante d'adsorption spécifique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Cette constante est liée à la température et au système adsorbant adsorbat.

La linéarisation de l'équation (III.12) conduit à l'équation suivante [17]:

$$1/Q_e = 1/q_{\max} \cdot K \cdot C_e + 1/q_{\max} \quad (\text{III.13})$$

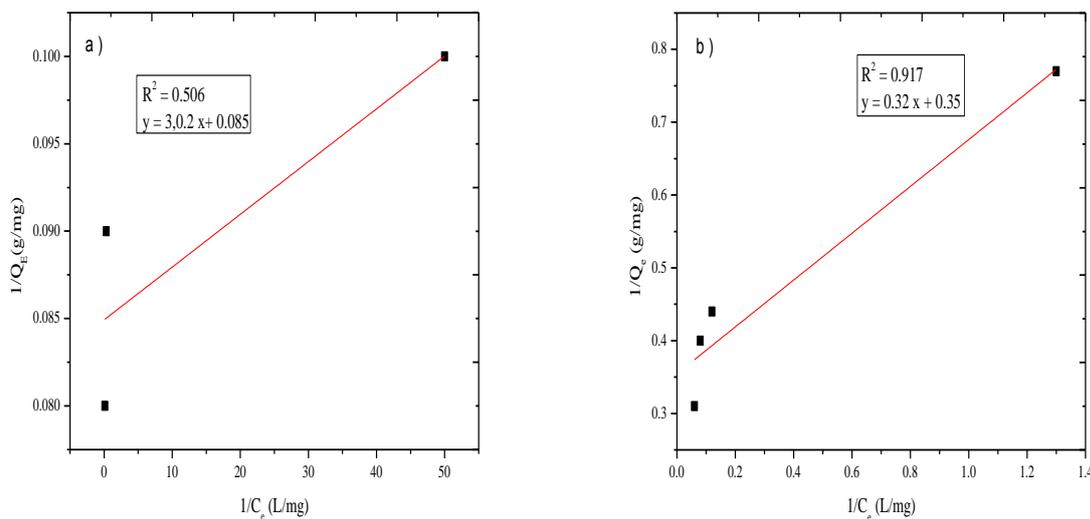


Figure III.46 : Equation de Langmuir linéarisée.

a) : $[IBP] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[CP1] = 1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, $T = 20^\circ \text{C}$, $\text{pH libre} = 4.5$

b) : $[IBP] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[CP2] = 1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, $T = 20^\circ \text{C}$, $\text{pH libre} = 4.5$

La **figure III.46** représente la linéarisation du modèle de Langmuir $1/Q_e = f(1/C_e)$. Le modèle Langmuir conduit à la détermination de deux paramètres importants avec un coefficient de corrélation pour CP2 ($R^2 = 0,599$) alors dans le cas du CP1 ($R^2 = 0.506$). D'après ces résultats les deux CPs ne semblent pas obéir au modèle de languemir. Les valeurs des constantes de Langmuir sont de $q_{\max} = 11.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ et $K = 0.03 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ pour CP1 et $q_{\max} = 2,86 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ et $K 1,09 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ pour CP2.

- **Isotherme de Freundlich**

Le modèle de Freundlich consiste à décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres (K_f et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante [18]

$$Q_e = K_f \cdot C_e^n \quad (\text{III.14})$$

Q_e et C_e étant la capacité d'adsorption en mg.g^{-1} et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ($\text{L}^{-1}.\text{mg}$) respectivement.

K_f et n , constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et la capacité d'adsorption.

Les deux paramètres de Freundlich K_f et n peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression (III.14) pour donner :

$$\text{Ln } Q_e = \text{Ln } K_f + n \text{Ln } C_e \quad (\text{III.15})$$

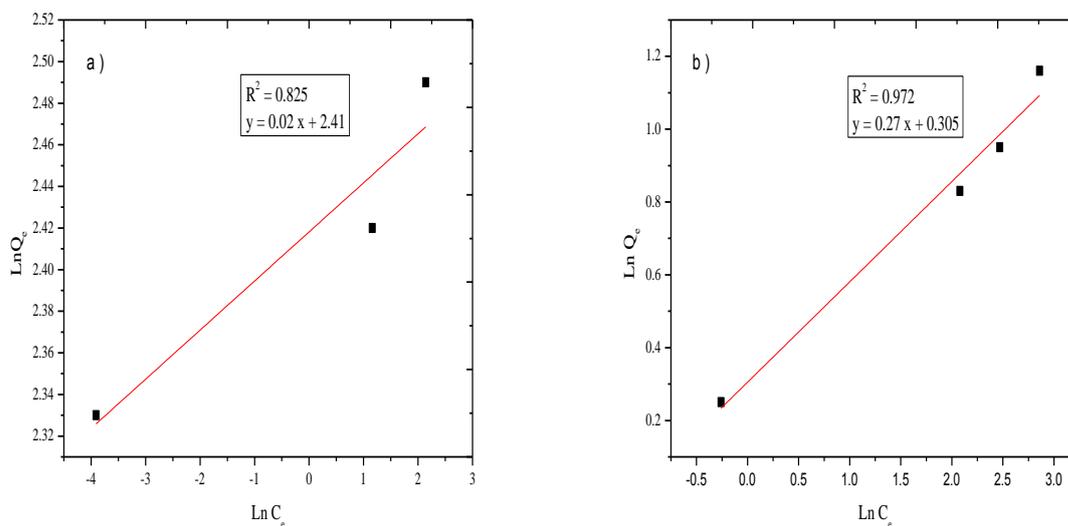


Figure III.47 : Equation de Freundlich linéarisée.

a) : $[IBP] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[CP1] = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH libre} = 4.5$

b) : $[IBP] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[CP2] = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH libre} = 4.5$

Les équations précédentes nous ont servi à déduire les valeurs des constantes les plus significatives de chaque modèle d'adsorption ; (q_{max} et K) de Langmuir et (K_f et n de Freundlich regroupées dans le **tableau III.10**.

Tableau III.10: Constantes les plus significatives de chaque modèle d'adsorption ; (q_{\max} et K) de Langmuir et (K_f et n) de Freundlich.

Adsorbants	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
	$q_{\max}(\text{mg.g}^{-1})$	$K(\text{l.mg}^{-1})$	R^2	n	K_f	R^2
CP1	11,76	0,03	0.506	0,02	11,13	0.825
CP2	2,86	1,09	0.599	0,27	1,35	0.972

En se référant d'abord aux meilleures valeurs du coefficient de régression linéaire R^2 , nous avons pu avancer les constatations suivantes : La rétention du IBP semble être décrite pareille par le modèle de Freundlich. Les isothermes d'adsorption des deux CPs ont montré que sont du type (I) qui représente la formation de monocouches pour les valeurs fortes et faibles de C_e . Pour la constante de Freundlich n , paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interactions avec le taux de recouvrement, est très faible et largement inférieur à l'unité ($n=0.02$ et $n = 0,27$) pour CP1 et CP2 respectivement ; selon la classification de Gilles et coll ; 1960, les isothermes obtenues sont de type (L) qui présentent aux faibles concentrations de la solution une concavité tournée vers le bas, ce qui reflète la diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ceci se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Ce phénomène est aussi observé quand les molécules sont adsorbées à plat ou verticalement. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

Par ailleurs, il est aussi admis que, plus la valeur de n s'approche de 1, plus la surface sera homogène, et donc la même affinité de l'adsorbat vers tous les sites d'adsorption. En revanche, nos valeurs de n sont trop loin de 1, ce qui reflète plutôt l'hétérogénéité des surfaces des adsorbants utilisés.

En se basant cette fois-ci sur les valeurs de K_f , paramètre lié essentiellement à la capacité d'adsorption maximale, selon le critère de jamet et coll ; 1974, la valeur de $K > 4$: indique que l'affinité est élevée pour CP1 et moyenne pour CP2.

A propos des résultats du modèle de Langmuir, le paramètre clef est q_{\max} , la capacité maximale d'adsorption, elle est égale à $11,76 \text{ mg.g}^{-1}$ et $2,86 \text{ mg.g}^{-1}$ pour CP1 et CP2 respectivement ce qui signifie que ces supports ont un pouvoir adsorbant très faible.

- **Détermination de la surface spécifique des CPs**

La surface spécifique d'un matériau adsorbant est un paramètre clef dans le phénomène d'adsorption. En effet cette dernière a été calculée comme ceci :

En se basant sur la quantité adsorbée la plus élevée de l'IBP en (mg/g), qui est d'ailleurs facilement déduite de l'isotherme d'adsorption et en admettant que cette valeur concorde bien avec la quantité nécessaire pour saturer au moins une monocouche, on peut écrire que :

Surface spécifique = (le nombre de molécules de IBP adsorbées à la surface d'un gramme d'adsorbant) x (Aire occupée par une molécule de IBP) [19].

Sachant que l'aire (surface occupée par une molécule de IBP = $8.36 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ [19].

D'après les calculs on trouve que la surface spécifique du CP1 est égale à $1.13 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Alors que celle du CP2 est égale à $2.33 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ce qui signifie une très grande surface spécifique de ces polymères, de ce fait ces supports contiennent un grand nombre de pores accessibles aux molécules de l'IBP.

III.3.2 Etude du mélange IBP-CPs en présence de lumière

L'irradiation du mélange est réalisée à l'aide d'une lampe polychromatique émettant à 365 nm. Cette lampe a été choisie dans le but de travailler à des longueurs d'onde plus proches de celles du spectre solaire qui dans la suite sera vérifiée dans des conditions environnementales.

Un mélange IBP-CPs ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; 1 g/L ; $\text{pH} = 4,5$) a été soumis directement à une irradiation à 365 nm après le phénomène d'adsorption. Ceci est réalisé par l'exposition du mélange à la lumière immédiatement après mélange.

Le suivi des mélanges lors de l'irradiation a été accompli par spectrophotométrie et la quantification de la disparition du substrat a été réalisée par HPLC.

✓ Etude par spectrophotométrie UV-Visible

Le spectre du mélange IBP-CPs ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, 1 g.L^{-1} , pH libre) enregistré lors de l'irradiation à 365 nm montre une évolution spectrale très importante en fonction du temps (*figure III.47*). En effet, nous observons une diminution importante de la densité optique entre 200 et 300 nm correspondant à la fois aux transformations induites par les photocatalyseurs CP1 et CP2. Outre cela, la présence d'un point isobestique situé à 248 nm pour le mélange IBP-CP1 et deux points isobestiques pour le mélange IBP/CP2 situés à 245 nm et 310 nm respectivement traduisent une modification des constituants des mélanges .

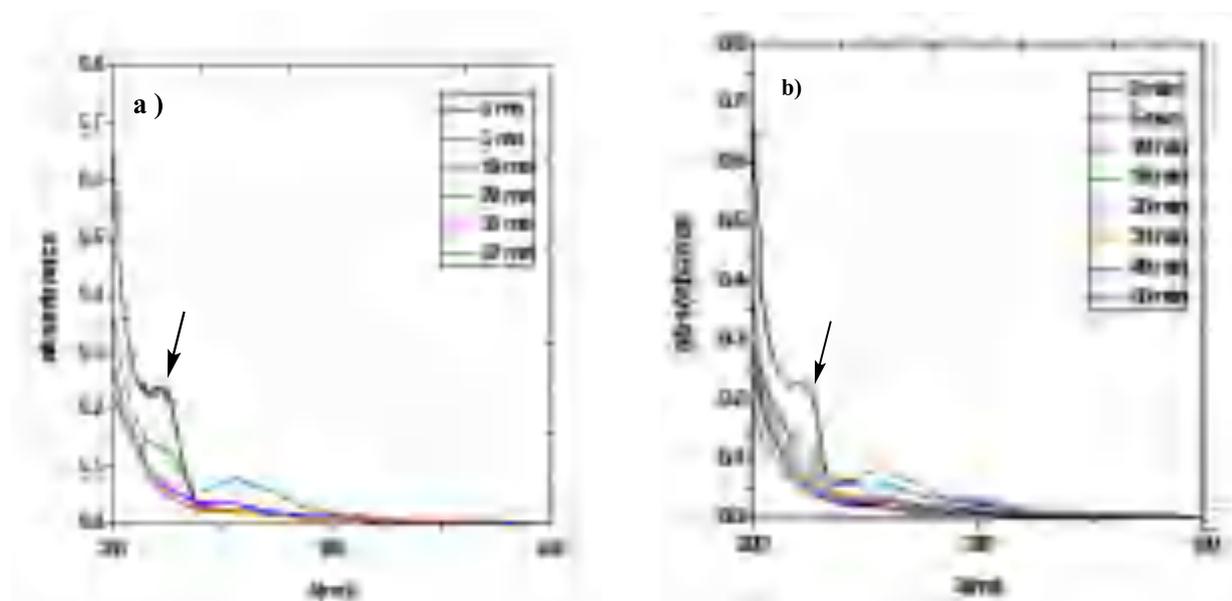


Figure III.47 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange IBP-CPs lors d'irradiation à 365 nm (a) : IBP/CP1 ($5 \cdot 10^{-5} M$; 1 g/L ; pH= 4,5) ; (b) : IBP/CP2 ($5 \cdot 10^{-5} M$; 1 g/L ; pH=4,5)

✓ Etude cinétique

La quantification de la disparition du substrat dans le mélange IBP-CPs ($5 \cdot 10^{-5} M$; 1 g/L ; pH = 4,5) a été réalisée par HPLC.

La cinétique de disparition de l'IBP en présence et en absence des CPs est représentée sur la **figure III.48**. L'irradiation du mélange IBP/CPs, a entraîné une dégradation de 84 % après 60 minutes d'irradiation pour le système IBP/CP1 et 70,6 % pour IBP/CP2. Cependant, en absence des CPs la photolyse directe de l'IBP à 365nm a montré une élimination quasi nulle qui peut être attribuée à l'absorbance insignifiante de l'IBP à cette longueur d'onde.

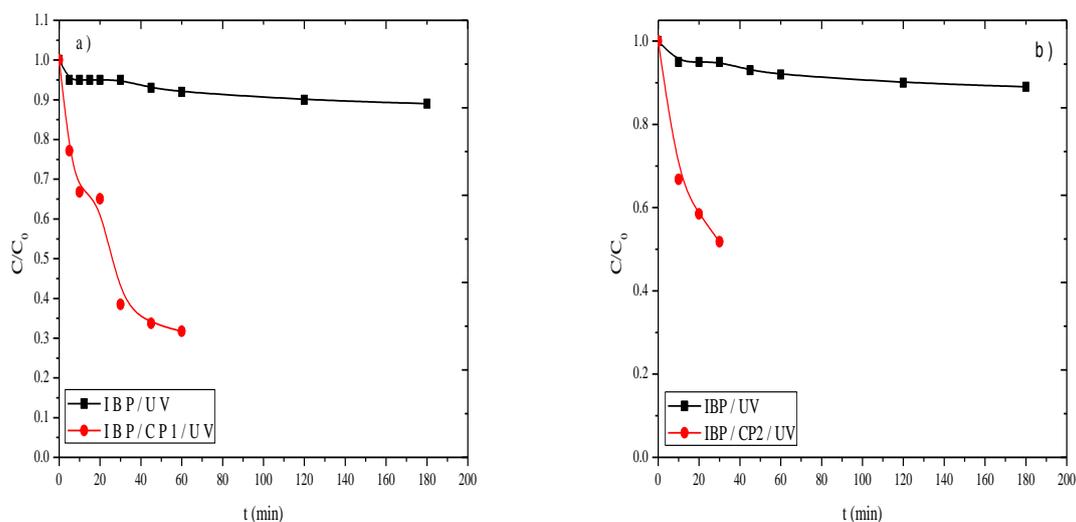


Figure III.48 : cinétique de disparition de l'IBP lors de l'irradiation à 365nm du mélange IBP-CPs
 (a) : IBP/CP1 ($5.10^{-5}M$; 1 g/L ; pH=4,5), (b) : IBP/CP2 ($5.10^{-5}M$; 1 g/L ; pH=4,5)

Tableau III.11: Constante de vitesse et temps de demi-vie de disparition de l'IBP dans le mélange
 (a) : CP1/IBP , (b) : CP2/IBP

	% Dégradation	K (min^{-1})	R ²	t _{1/2} (min)
CP1	84	$2,3 \times 10^{-3}$	0,95	30,13
CP2	70,6	$1,2 \times 10^{-3}$	0,94	57,76

La comparaison entre les résultats révèle que l'efficacité photocatalytique du catalyseur 1 est meilleure que celle observé pour le catalyseur 2 pour la photodégradation de l'IBP.

III.3.2.1 Etude paramétrique

✓ Effet de la concentration des CPs

L'influence de la concentration initiale des deux CPs a été étudiée dans la gamme de concentration de 0,5 à 2 g.L⁻¹, avec une concentration d'IBP de $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les résultats expérimentaux reportés sur la (figure III.49) montrent que l'augmentation de la concentration des CPs a donné des cinétiques ayant la même allure avec une cadence plus accentuée de 0,5 à 1 g/L. Toutefois une dose de 2 g/L a régressé la vitesse de dégradation.

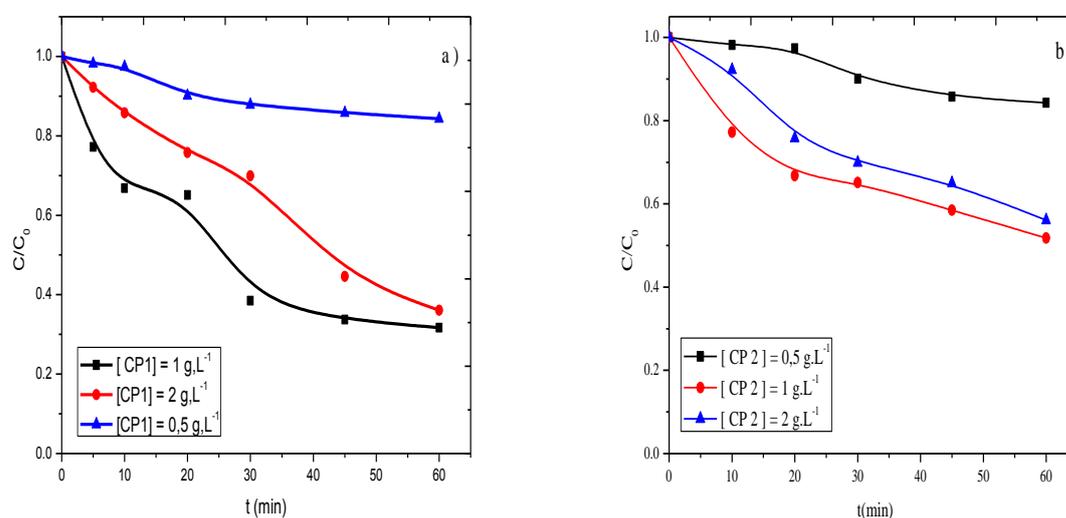


Figure III.49 : Cinétique de disparition de l'IBP lors de l'irradiation à 365nm du mélange IBP-CPs en fonction de la concentration initiale des CPs .

- a) IBP-CP1 : $[IBP] = 5 \times 10^{-5} M$, $[CP1] = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, pH libre = 4.5
 b) IBP-CP2 : $[IBP] = 5 \times 10^{-5} M$, $[CP2] = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, pH libre = 4.5

Cette observation, peut s'expliquer par le fait qu'à forte concentration, la masse du catalyseur peut favoriser l'agrégation des particules ce qui diminue la surface spécifique. De plus les particules des CPs gênent la diffusion de la lumière. Ces différents résultats nous ont amené à utiliser dans la suite une suspension de 1 g/L des CPs pour l'étude de la transformation photocatalytique de l'IBP.

✓ Effet de la valeur initiale du pH

Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux usées. Dans les systèmes de dégradation photocatalytique, la valeur du pH est aussi un des facteurs qui influence le taux de dégradation. D'une façon générale, lorsqu'un composé est partiellement ionisé ou porteur de charges, il faut considérer les interactions électrostatiques qui peuvent avoir lieu entre les CPs et le composé. Elles sont fonction du pH de la solution à traiter, du PZC (point de charge zéro), du matériau adsorbant et du (ou des) pKa du composé étudié (*figure III.50*).

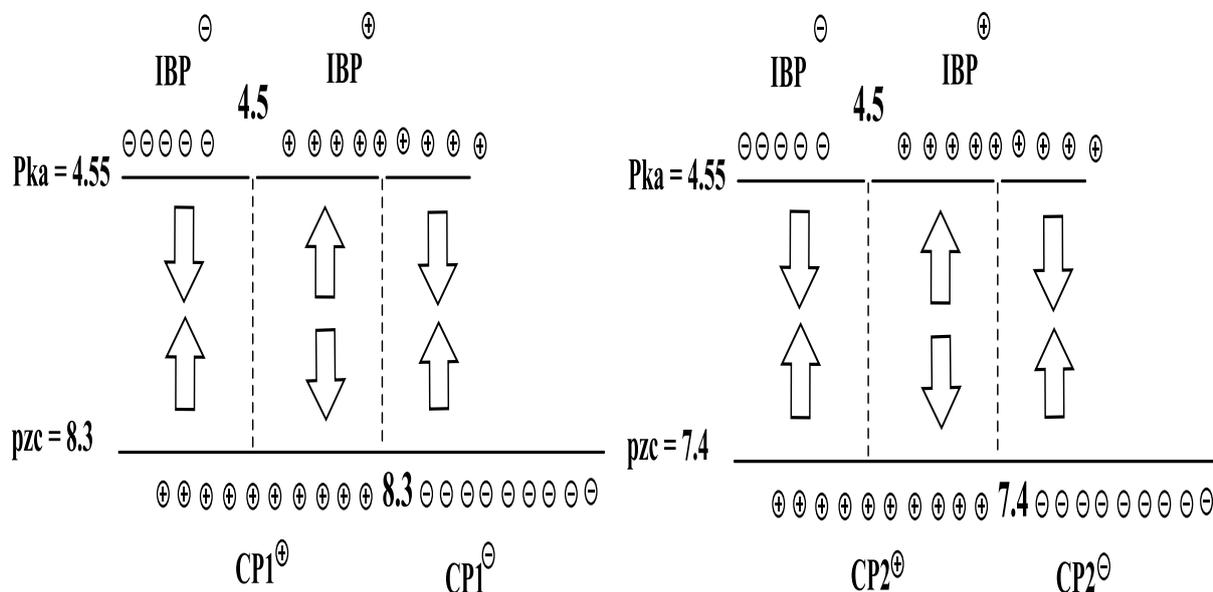


Figure III.51 : Charge de la surface des CPs en fonction du pH, pKa de L'IBP = 4,5, PzC CP1 = 8,3, PzC CP2 = 7,4

L'influence du pH sur les cinétiques de dégradation de l'ibuprofène par photocatalyse a été étudiée dans des milieux de pH différents : 4,5 à 9,6 unités. Le pH a été ajusté par addition d'acide perchlorique pour les milieux acides et par addition de soude pour les milieux basiques. Les irradiations ont été réalisées pour des solutions de concentration initiale en IBP de 5×10^{-5} mol. L $^{-1}$ et en présence de CPs a 1 g. L $^{-1}$ avec une température $T = 20 \pm 0,5$ °C. les résultats reportés *figure III.52* ont indiqué une constante de vitesse plus élevée c'est le milieu qui est alcalin, l'efficacité de dégradation photocatalytique de l'IBP a été observée comme étant plus élevée dans la plage de pH alcalin en effet k_{app} augmente avec l'augmentation du pH où la valeur maximale de la cinétique considérée de pseudo premier ordre observée a été évaluée à $8,53 \times 10^{-5}$ M $^{-1}$ s $^{-1}$ ($R^2 = 0,908$) pour un pH = 9,6 dans le cas de

CP1 et de $5,68 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$) à pH = 8,9 pour CP 2 . Ceci fait peut s'expliquer par la présence de quantités considérables d'ions OH^- sur la surface de ZnO favorisant ainsi la formation de radicaux $\cdot\text{OH}$, connus pour leur haut potentiel oxydant de l'IBP. Inversement, la dégradation photocatalytique à pH acide est moins importante. Ceci pourrait être due à la dissolution de ZnO à faible pH ($\text{pH} \leq 3$) (Behnajady, Modirshahla et Hamzavi 2006).

Selon la **figure III.51**, les intervalles de 4,5-8,3 est moins important pour la dégradation de l'IBP.

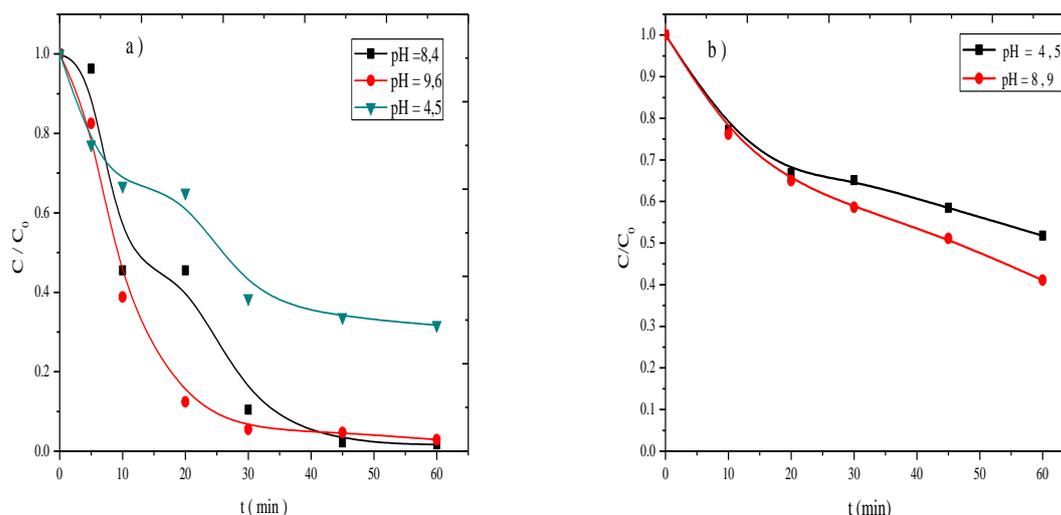


Figure III.52 : Effet du pH sur la dégradation de l'IBP sous irradiation artificielle (365 nm) dans les mélanges.

- a) IBP-CP1: $[\text{IBP}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{CP1}] = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, à différents valeurs de pH
 b) IBP-CP2: $[\text{IBP}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{CP2}] = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, à différents valeurs de pH

✓ Effet de la concentration du substrat

Pour vérifier l'influence de la concentration initiale du substrat sur l'efficacité de la réaction nous avons fait varier sa concentration de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ à $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ en gardant la concentration du polymère constante (1 g.L^{-1}).

En examinant le taux de disparition de l'IBP dans le cas du CP1 il ressort que pour la concentration $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ la dégradation atteint 78 % au bout de 60 min, 55% pour la concentration $7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, 65,3% pour $5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ par contre elle se réduit lors de l'augmentation de la concentration jusqu'à 26.6 % pour une concentration en IBP $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le même temps. La même remarque dans le cas du CP2 ou une dégradation de 45 % pour une concentration du $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, 41 % pour une concentration de $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, 38,8 % pour une concentration de $7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ et 21,9 % pour la concentration $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ alors les résultats montrent une cadence plus rapide pour la concentration la plus faible en substrat **figure III.53**.

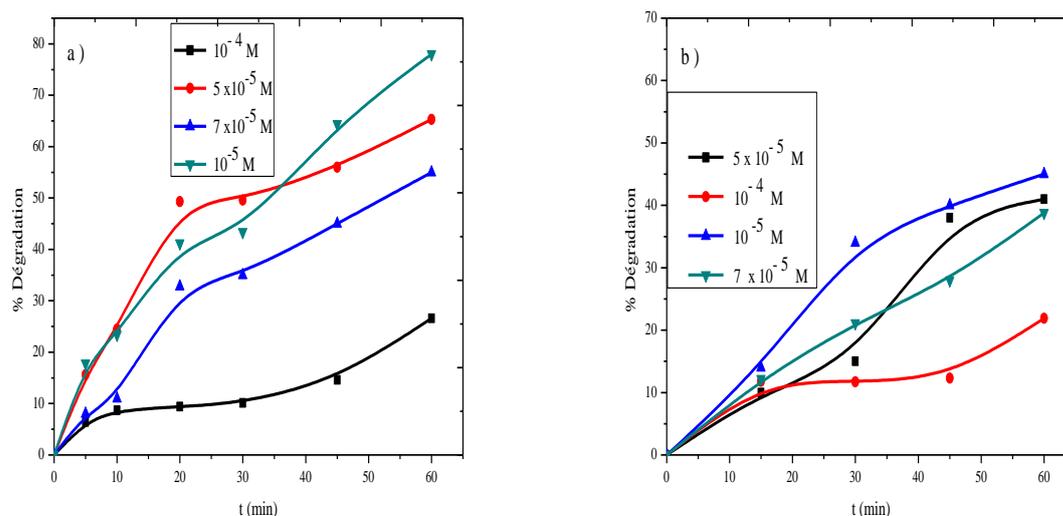


Figure III.53 : Disparition de l'IBP lors de l'irradiation à 365 nm du système IBP/ CPs pour différentes concentrations de l'IBP.

a) IBP-CP1 : $[IBP] = 5 \times 10^{-5} M$, $[CP1] = 1 g.l^{-1}$, $T = 20^{\circ}C$, $pH \text{ libre} = 4,5$

b) IBP-CP2 : $[IBP] = 5 \times 10^{-5} M$, $[CP2] = 1 g.l^{-1}$, $T = 20^{\circ}C$, $pH \text{ libre} = 4,5$

Ces résultats s'expliquent simplement par le fait que lorsque les molécules du substrat sont en petit nombre, la concurrence entre elles est naturellement plus faible.

Les valeurs des $t_{1/2}$ sont respectivement de 19 ; 17 ; 13,75 ; et 35 minutes pour les concentrations $10^{-5} M$, 7×10^{-5} , 5×10^{-5} et $10^{-4} M$ pour le mélange IBP/CP1 et 18 ; 30 ; 22,5 ; 25 minutes pour les concentrations 10^{-4} ; 5×10^{-5} ; 10^{-5} et $7 \times 10^{-5} M$ respectivement .

III.3.2.2. Etude analytique

L'examen du chromatogramme du mélange IBP/CPs irradié à temps à 365 nm révèle que le pic caractéristique de l'IBP qui sort à un temps de rétention 9,8 minutes diminue au cours de l'irradiation *figure III.54* au fur et à mesure que la réaction évolue. Les intermédiaires réactionnels formés se traduisent par l'apparition de nouveaux pics qui sortent à des temps de rétentions entre 2 et 7 minutes. Ceci montre que ces derniers sont plus polaires que le produit de départ hotons que les intermédiaires évoluent à leurs tours ayant pour conséquence la minéralisation du substrat .

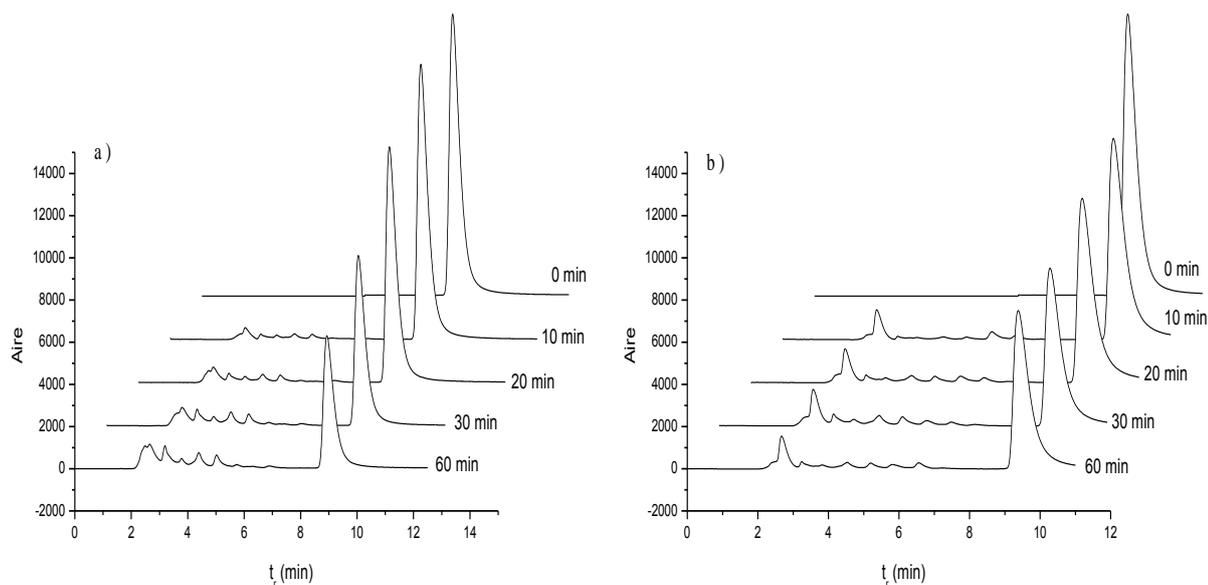


Figure III.54 : Chromatogrammes du mélange IBP-CPs lors de l'irradiation à 365 nm
 : IBP/CP1 (5×10^{-5} M ; 1g/L , pH = 4,5 ;
 (a) phase ACN/H₂O 60/40 + 0,01% acide acétique, $\lambda_{\text{detection}} = 221$ nm)
 (b) : IBP/CP2 (5×10^{-5} M ; 1g/L , pH = 4,5 ; phase ACN/H₂O 60/40 + 0,01% CH₃COOH, $\lambda_{\text{detection}} = 221$ nm)

✓ Identification des sous-produits :

Afin de mieux comprendre la dégradation de l'ibuprofène par le procédé UV/CP1, les principaux photoproduits ont été analysés [20]. Sept intermédiaires ont été identifiés dans une solution irradiée de 30 min. Les résultats trouvés ont été regroupés dans le **tableau III.12** :

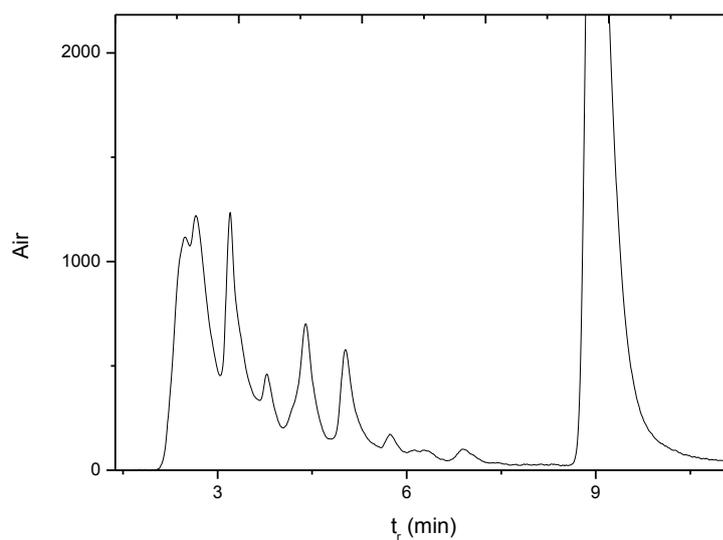


Figure III.55 : Zoom du chromatogramme enregistré après 30 min d'irradiation du mélange IBP/CP1 (5×10^{-5} M ; 1g.L⁻¹ ; pH= 4,5)

Tableau III.12 : Principaux produits observés avec le système IBP/CP1 /UV₃₆₅ après 60 min d'irradiation (365 nm) par GC-SM.

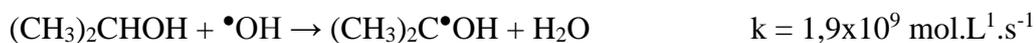
Nom	Structure	m/z	Références
Ibuprofène (IBP) 2-(4 isobutylphenyl) propanoic acid		205,17	
2-(4-isobutylphenyl)acetic acid		191,16	[21-23]
Isobutylbenzene		133,11	[24-25]
4-isobutylphenol		149,10	[26]
2-(4-(2-hydroxy-2-methylpropyl)phenyl)propanoic acid		221,17	[25],[30-32], [33-34]
1-(4-isobutylphenyl)ethanol		177,14	[25],[35],[30],[36],[33], [36-40]
1-(4-ethylphenyl)-2-methylpropan-1-ol		177,14	[35],[31],[36],[33],[40]
1-(4-isobutylphenyl)ethanone		175,12	[29],[30],[33],[37-38]

III.3.2.3. Etude mécanistique

En photocatalyse, il est connu que les radicaux hydroxyles sont les plus impliqués dans l'oxydation du polluant. Ils proviennent essentiellement de l'oxydation de l'eau par les trous positifs h^+ et des électrons quand le photocatalyseur est un semiconducteur.

Dans le but de caractériser les espèces réactives mises en jeu lors de la photodégradation du polluant pharmaceutique par les différents procédés photochimiques, des pièges chimiques spécifiques ont été ajoutés au milieu réactionnel.

Le tert-butanol est utilisé comme pièges à radicaux hydroxyle ($\text{HO}\cdot$) présents dans le milieu selon les réactions ci-dessous :



Il apparaît sur la **figure III.56** que l'inhibition induite par le ter-butanol est presque totale pour le CP1 pour des temps d'irradiation prolongés. Pour le CP2 l'ajout de TBA a fortement diminué l'efficacité photocatalytique pour la dégradation de l'IBP.

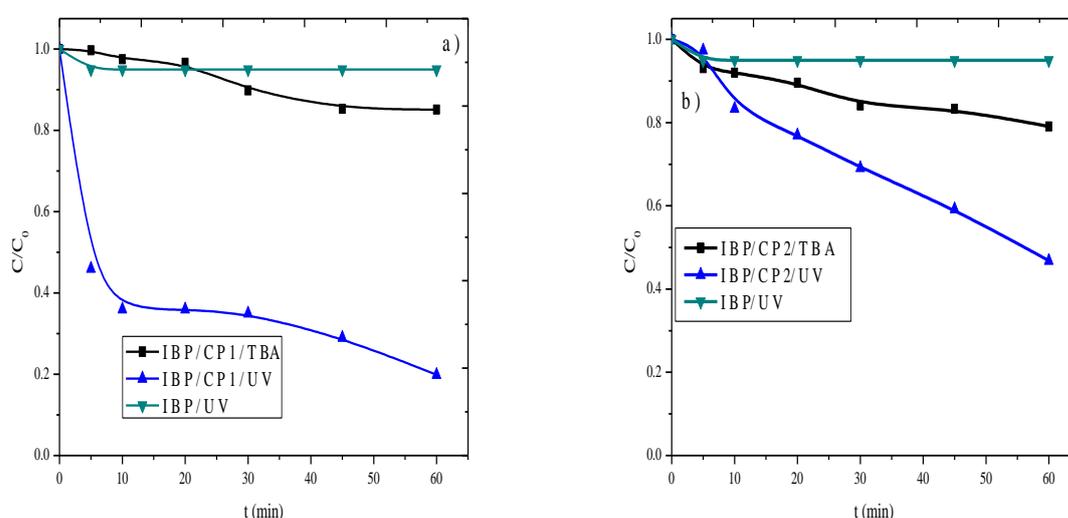


Figure III.56 : Cinétique de disparition de l'IBP lors de l'irradiation de mélange IBP- CPs CP1 en présence et en absence du ter-butanol.

a) IBP-CP1 : $[\text{IBP}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{CP1}] = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH libre} = 4.5$

b) IBP-CP2 : $[\text{IBP}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{CP2}] = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH libre} = 4.5$

Ceci confirme que la dégradation de l'IBP est principalement due à la réactivité des $\cdot\text{OH}$ dans le cas de CP1, cependant un autre processus photochimique dans le cas de CP2 est venu s'ajouter de façon minoritaire aux radicaux hydroxyles.

Dans une tentative d'élucider le mécanisme par lequel les $\cdot\text{OH}$ sont générés, on fait appel à des inhibiteurs réactionnels nommés couramment scavengers pour mettre en évidence une voie réactionnelle par rapport à une autre. Pour cerner ce problème nous avons énuméré les principales possibilités.

En effet, il est connu en photocatalyse hétérogène que les $\cdot\text{OH}$ peuvent provenir de plusieurs voies réactionnelles à savoir :

a) Les trous, b) les électrons, c) les réactions de like fenton et d) le transfert de charge dans le cas des complexes de métaux.

1) Contribution des trous

L'inhibition de l'activité des trous positifs (h^+) a été effectuée par introduction de la triéthanolamine dans le milieu réactionnel qui, par transfert d'électron, conduit à la formation très efficace du radical cation de la triéthanolamine $TEOA^+$ ($E^\bullet TEOA/TEAO^+ = 0,82 \text{ V}$) [37].

On constate que l'ajout d' TEA dans le mélange IBP-CP1 provoque une inhibition de la réaction de 50%. Ceci révèle donc que les trous contribuent avec 50% dans la formation des $\bullet OH$. cependant pour CP2 deux phases ont été observées dont la première montre clairement que les trous ne sont impliqués dans le début de réaction mais au de la de 30 min leur contribution devient importante. Ceci confirme une fois de plus que les voies réactionnelles empruntés sont caractérisées par des dissimilarités ayant une conséquence tant sur le plan cinétique que mécanistique.

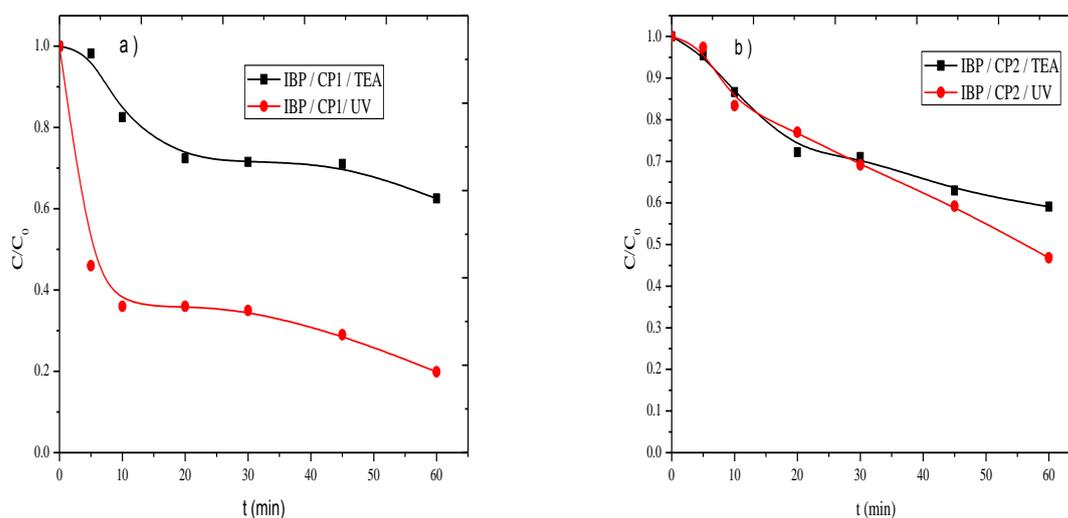


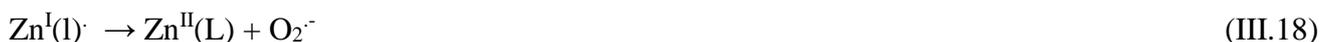
Figure III.57 : Cinétique de disparition de l'IBP lors de l'irradiation de mélange IBP- CPs en présence et en absence du triéthanolamine.

a) IBP-CP1 : $[IBP] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[CP1] = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH libre} = 4.5$

b) IBP-CP2 : $[IBP] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[CP2] = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH libre} = 4.5$

2) Contribution des complexes organométalliques

Lors de l'irradiation d'un complexe organométallique l'absorption de photon provoque une séparation charge métal ligand ayant pour conséquence un ligand oxydé et un métal réduit. Les métaux de transitions sont les plus populaires dans la bibliographie.





L'évolution de ces intermédiaires réactionnelles va engendrer la formation H_2O_2 qui en présence de l'ion métal Zn va former le fenton.

- **Dosage du H_2O_2 et Zn^{2+}**

Il est rapporté dans la littérature que la réaction de dégradation du substrat par les semi-conducteurs nécessite la coexistence de sources telles H_2O_2 pour la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$.

la réaction de fenton ainsi que le like fenton homogène et hétérogène se produisent par la concomitance de H_2O_2 et Zn^{2+} génèrent des radicaux $\text{OH}\cdot$. Leurs quantification est un élément important dans la compréhension du mécanisme d'action de ces espèces dans le processus de la photodégradation.

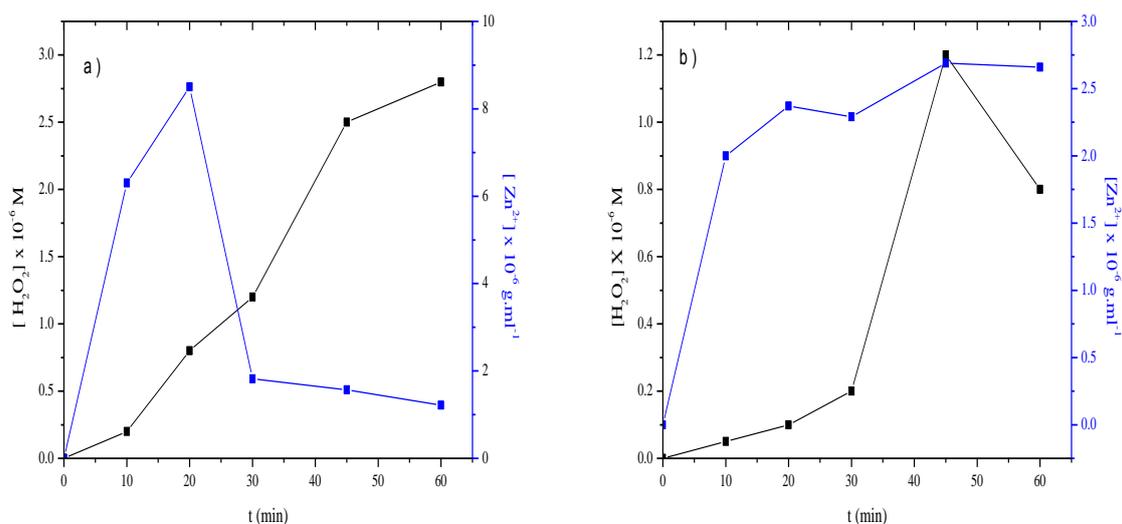


Figure III.58 : Formation du Zn(II) et H_2O_2 lors de l'irradiation à 365 nm du mélange

a) IBP-CP1 : $[\text{IBP}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{CP1}] = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH libre} = 4.5$.

b) IBP-CP2 : $[\text{IBP}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{CP2}] = 1 \text{ g.l}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH libre} = 4.5$.

Le Zn^{2+} qui se forme à partir de cette réaction peut être suivi par dosage à l'absorption atomique. Comme nous pouvons le voir sur la **figure III.58**, la formation du Zn(II) est caractérisée par deux étapes : une étape de formation progressive de Zn(II) jusqu'à atteindre un maximum où la concentration égale à $8 \times 10^{-6} \text{ g.ml}^{-1}$. Une seconde étape dans laquelle la concentration en Zn(II) diminue. Ce phénomène peut être expliqué par la ré-oxydation du Zn(I) en Zn(II) pour le cas de l'IBP/CP1. Dans le cas de CP2 une augmentation rapide est observé jusqu'à arriver à une concentration maximale de $2,35 \times 10^{-6} \text{ g.ml}^{-1}$ au plateau.

La détermination de H_2O_2 produite dans le milieu réactionnel est réalisée par la méthode de Frew au chlorure de titane ($TiCl_4$) qui se trouve la plus adaptée à notre cas en terme d'échelle de concentration [38].

La concentration de H_2O_2 formée lors de l'irradiation du mélange IBP-CPs ($5 \cdot 10^{-5}$ M, $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ pH libre) en fonction du temps d'irradiation atteint aussi un pseudo plateau au bout de 45 min avec une concentration maximale d'environ $1,2 \cdot 10^{-5}$ M ceci pour le cas (IBP-CP2). Cependant pour des temps plus long celle-ci diminue pour atteindre la valeur $0,8 \cdot 10^{-5}$ M. Pour le cas du IBP/CP1 une augmentation rapide a été obtenu jusqu'à atteindre une valeur maximale $2,8 \cdot 10^{-5}$ M au bout du 60 min. Ce fait est en parfaite corrélation avec le maximum de disparition de l'IBP dans les deux cas.

En comparant les valeurs trouvés pour CP1 ($2,8 \cdot 10^{-5}$, $8 \cdot 10^{-6}$) et CP2 ($1,2 \cdot 10^{-5}$, $2,35 \cdot 10^{-6}$), il s'avère que le premier semiconducteur est le plus efficace en terme de génération des $\cdot OH$.

✓ Mécanisme de dégradation proposé :

En se basant sur des travaux antérieurs qui ont traité les photocatalyseurs de type cps on a retenu que : Mercedes Alvaro et al [39] ont étudié la photolyse flash laser d'un MOF-5 à base de zinc et d'un ligand téréphtalate. Les résultats ont montré que la structure cristalline du MOF-5 peut être considérée comme une répétition périodique de l'unité Zn_4O ou chaque cation de Zn lié par des atomes d'oxygènes des groupements téréphtalates carboxylates.

L'irradiation de ce dernier a montré une interaction métal-carboxylate qui est en solution conduit à un transfert d'électrons photoinduit du téréphtalate dans son état excité au Zn^{2+} .

Dans un précédent connexe, Zecchina et al [40] ont proposé que ce transfert d'électron photoinduit à partir de l'antenne téréphtalate à l'unité de Zn_4O est à l'origine de la photoluminescence de ce dernier et que les électrons étant situés à l'unité de Zn_4O^{6+} ou dans l'espace vide intra cristallin du matériau sont transférés à un cluster métallique Zn_4O ou encore à la bande de conduction du solide, se comportant ainsi comme un semi-conducteur.

Mercedes Alvaro [39] a étudié la dégradation du phénol par l'effet photocatalytique du MOF-5, le remarquable de l'activité photocatalytique du MOF-5 comparé à celle du ZnO exclut qu'il dérive de clusters mineurs de ZnO adventices qui aurait pu se former lors du test de la photocatalyse.

Comme dans le cas du dioxyde de titane, elle suppose que la photodégradation du phénol peut se produire à travers un réseau de réactions y compris la formation initiale de cation radicalaire par transfert d'électron du phénol au trou du MOF-5 ou génération des espèces actives d'oxygène par réaction des électrons photoéjectés avec de l'oxygène. Le *schéma 3* résume une proposition de mécanisme possible. On peut facilement prévoir que la relative activité photocatalytique du MOF-5 par rapport aux autres photocatalyseurs variera très probablement en fonction de la source de lumière. En particulier, l'irradiation visible à l'aide des filtres de la lumière (filtre de coupure $\lambda > 380 \text{ nm}$)

défavoriserait fortement la l'activité de TiO₂ et ZnO en raison de leur manque d'absorption à longueur d'onde > 350 nm tandis que MOF-5 absorbe au-dessus de 350 nm.

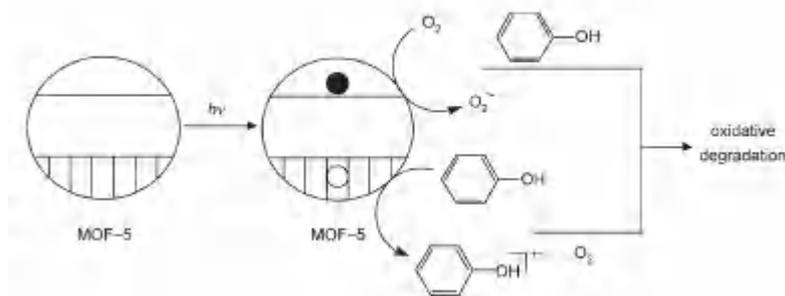


Schéma III.3 : Schéma réactionnelle de la photodégradation du phénol par le MOF-5 [39]

L'étude précédente a montré que la dégradation se fait principalement par les radicaux $\cdot\text{OH}$, pour cela nous avons proposé un mécanisme de dégradation utilisant ce radical pour ce phénomène.

En se basant sur ces photoproduits et des preuves expérimentales prouvant que $\cdot\text{OH}$ est le radical principal. Nous proposons un mécanisme réactionnel pour la photodégradation de l'IBP en présence du CP1 a été proposé selon les photoproduits obtenus. En effet , Au début, les molécules d'IBP sont adsorbées à la surface du CP1 et initient le processus de photo-excitation. Sous l'irradiation de la lumière UV, les électrons (e^-) du catalyseur pourraient être excités de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB), produisant une quantité équivalente de trous (h^+). Les trous résultants (h^+) peuvent réagir avec H₂O pour donner des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) au milieu de la décharge de H⁺. A l'opposé, un électron (e^-) se lie à au moins une molécule d'O₂ pour fournir $\cdot\text{O}_2^-$, qui réagit successivement avec H⁺ pour former HO₂ \cdot [41]. Ce dernier forme ensuite H₂O₂, qui se divise ensuite en $\cdot\text{OH}$. Avec l'augmentation du chargement du catalyseur, la génération de radicaux a amélioré le processus de dégradation.

Produit parent a été clairement observé avec $m/z = 207$. La déméthylation directe de l'IBP en position α conduit au produit (1), $m/z = 191$, attribué à 2-(4-isobutylphényl)acetic acid , précédemment rapporté par **I. Michael et al** [22]. et **Y. Wang et al.** [23] . La scission de la liaison C-C dans le groupe carboxylate du produit (1) conduit au produit (2≡ 2-méthylphénylpropane, $m/z = 133$), rapporté précédemment par **Mendez-Arriaga et al.** [24] .Une autre scission de la liaison C-C peut conduire à la désalkylation du bras isobutyle de l'IBP, avec clivage du fragment isobutyle conduisant au photoproduit (3), avec $m/z = 149$, précédemment observée par **I. Michael et al** [22]. Le produit avec $m/z = 221$ (4) correspond au produit d'addition d'hydroxylé sur l'IBP, où certaines formes isomères sont possibles ; l'attaque des radicaux HO \cdot étant plus favorable sur le carbone benzylique, comme il est rapporté par

L. He *et al.* [26]. La décarboxylation de ce produit peut conduire à la formation de deux produits différents, avec $m/z = 177$ (5 & 6), en fonction de la position initiale d'attaque de $\text{HO}\cdot$ sur l'IBP. L'oxydation de l'alcool (5) à la cétone correspondante produit le photoproduit (7), avec $m/z = 175$; étonnamment, un processus similaire n'a pas été observé pour le produit (6). Le produit (3) pourrait résulter de l'hydroxylation du photoproduit (2). Enfin, un produit non identifié (8), avec un $m/z = 277$, non rapporté auparavant dans la littérature, a été trouvé; cela correspond probablement aux produits d'agrégation proposés par *Jakimska et al* [31], qui ont trouvé des produits avec un m/z similaire.

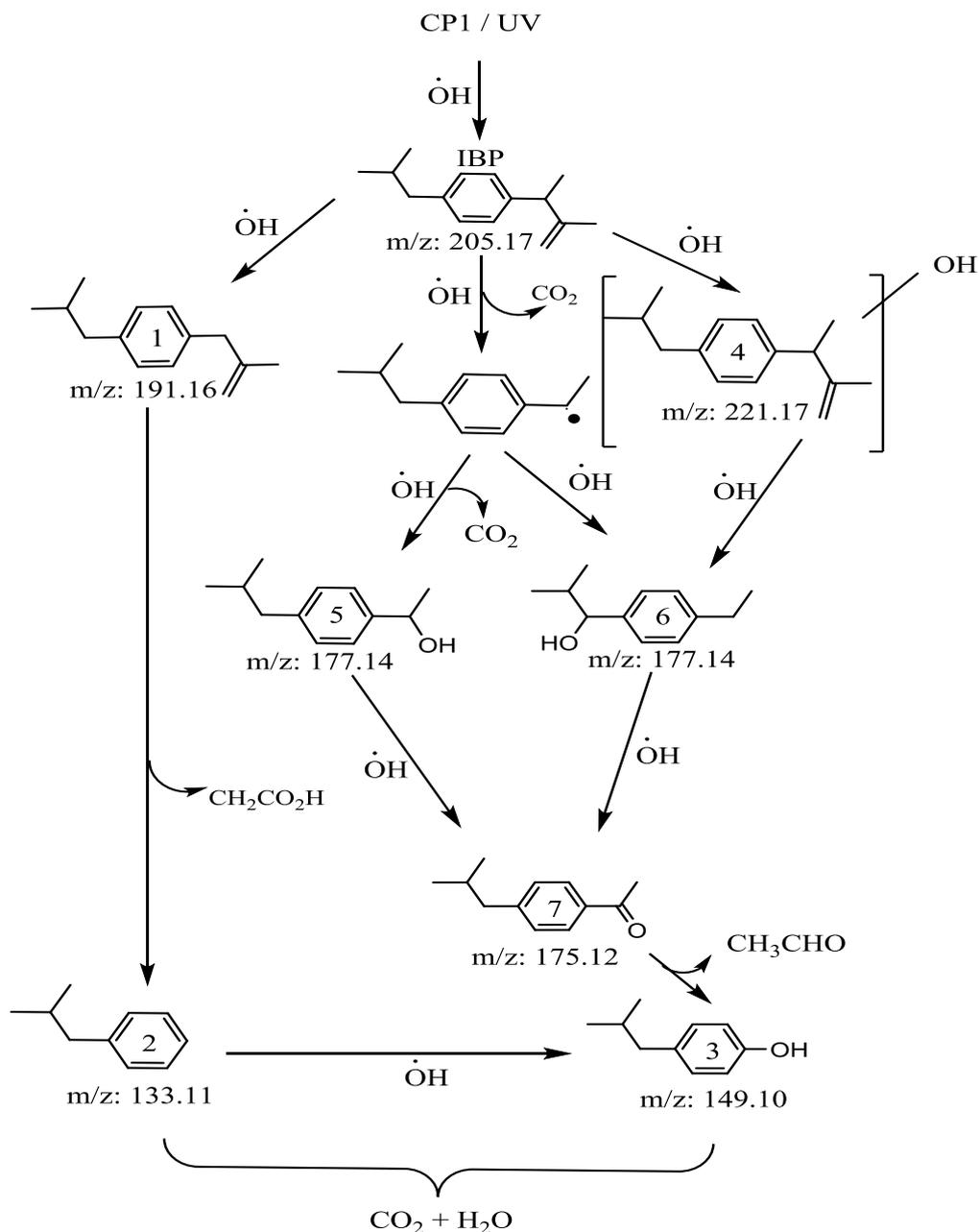


Figure III.59 : Mécanisme proposé de la dégradation de l'IBP par le CPI

III.3.3. Minéralisation :

La minéralisation signifie que le polluant s'est totalement transformé en carbone minérale. Nous avons suivi la minéralisation de l'IBP par le biais de la demande chimique en oxygène (DCO) du mélange IBP-CPs ($5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, 1g.L^{-1}) en fonction du temps d'irradiation pendant 12 heures.

Nous avons choisi de travailler à pH libre qui est acide. La *figure III.60* montre que la DCO évolue de façon plus lente, les pourcentages d'abattement de la DCO sous irradiation artificielle sont 92 % et 77 % pour CP1 et CP2 respectivement au bout de 12 heures. Ceci les intermédiaires mettent plus de temps que le produit parent.

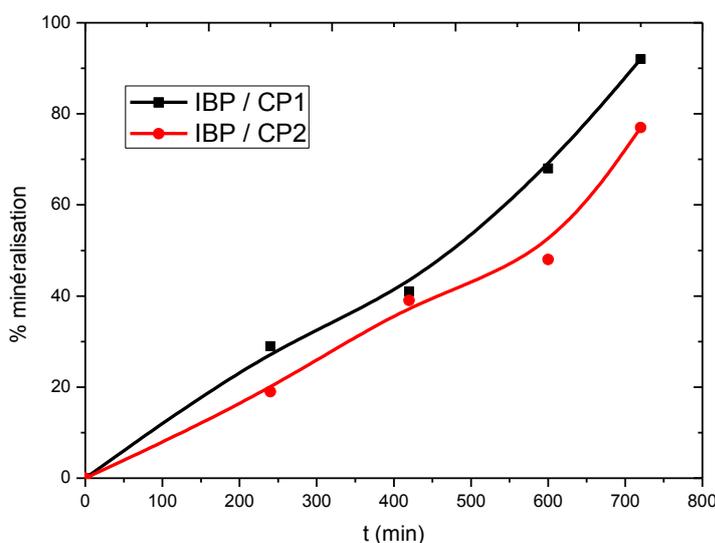


Figure III.60 : Evolution de la DCO lors de l'irradiation artificielle du mélange ($[IBP] = 5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[CP1] = [CP2] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $pH = 4.5$ et $T = 46 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

III.3.4. Réutilisation

La recyclabilité des deux polymères a été évaluée avec une série d'expériences successives de dégradation du IBP dans le système CPs/IBP à l'obscurité, vue l'efficacité de ce procédé pour la dégradation du IBP. La réutilisation du solide a été évaluée dans des conditions d'oxydation identiques. En effet, à la fin du processus d'oxydation, le solide est récupéré du réacteur par filtration et séché à l'étuve à une température modérée (50°C). Le CP récupéré est ajouté à une nouvelle solution de (ibuprofène – CPs) ($5.10^{-5} \text{ M} - 1\text{g.L}^{-1}$) et le pourcentage de dégradation a été obtenu après 60 min de réaction. Le procédé est répété de la même manière pour l'essai suivant.

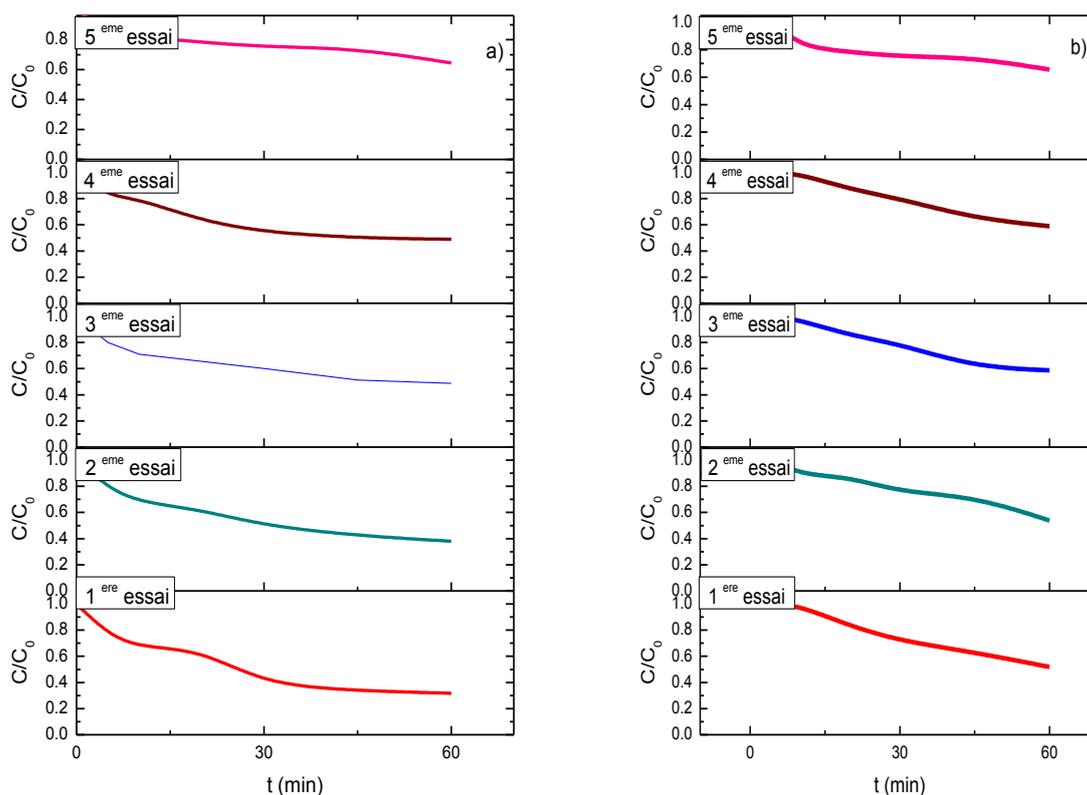


Figure III.61 : Réutilisation et stabilité des deux polymères.

- c) IBP-CP1 : $[IBP] = 5 \times 10^{-5} M$, $[CP1] = 1 g.l^{-1}$, $T = 20^{\circ}C$, $pH \text{ libre} = 4.5$
 d) IBP-CP2 : $[IBP] = 5 \times 10^{-5} M$, $[CP2] = 1 g.l^{-1}$, $T = 20^{\circ}C$, $pH \text{ libre} = 4.5$

Les résultats présentés sur la **figures III.61** montrent que le solide a pu être réutilisé pendant quatre cycles, et le pourcentage de dégradation du IBP a été estimé à 68.3% , 62% , 51.2% , 51% , 35.5% pour les cinq cycles pour CP1 et 48.2% , 46.2% , 41.2% , 41% , 34.5% pour CP2 respectivement . Pour le dernier essai la quantité du solide a beaucoup diminué de provoquant un ainsi une baisse de son efficacité. A travers ces résultats , on remarque que le catalyseur réutilisé a conservé une activité catalytique presque aussi efficace que le matériau initial. L'excellente stabilité de l'activité catalytique pourrait être attribuée à la faible perte de la teneur en produit au cours des cycles d'oxydation montrant ainsi de la stabilité de la structure du semi conducteur.

Conclusion

Dans cette étude, deux polymères de coordination ont été utilisé comme photocatalyseur pour la dégradation d'un produit pharmaceutique en solution aqueuse.

Les résultats qui découlent de cette étude montrent:

En absence de lumière , l'adsorption de l'IBP sur CP1 et CP2 montre que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus puis elle devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour

atteindre l'équilibre à 20 minutes pour CP1 et 15 minutes pour CP2. Le mécanisme d'adsorption peut être décrit par une cinétique du pseudo-second-ordre. Et les isothermes d'adsorption sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich pour les deux CPs. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'activité photocatalytique de notre CPs sur l'ibuprofène.

Sous irradiation lumineuse utilisant une lampe émettant principalement à 365nm, la photodégradation de l'IBP dans le mélange IBP-CPs en solution aqueuse en phase hétérogène a été suivie par spectrophotométrie pour mettre en évidence l'évolution du mélange au cours de l'irradiation, et par HPLC pour la quantification du substrat. Les résultats révèlent que ce processus est relativement lent à pH libre, et le processus est activé en milieu basique.

L'influence des principaux paramètres réactionnels, comme la quantité de catalyseur et la concentration du IBP montre que :

- La concentration des CPs a été optimisée à 1 g/L.
- L'augmentation de la concentration de l'IBP diminue l'efficacité de la réaction.

Par ailleurs l'aspect mécanistique du processus photocatalytique gouvernant la disparition de l'IBP a été également pris en compte.

Des expériences réalisées en présence du ter-butanol ont montré que la réaction photochimique se fait majoritairement par les radicaux hydroxyles. Les trous contribuent de 50 % dans la génération des $\cdot\text{OH}$. Le Fenton est également impliqué dans la génération de $\cdot\text{OH}$ et ceci est mis en évidence par la formation de H_2O_2 et de la présence de l'ion métal Zn^{2+} dans le mélange. Le reste est la contribution des électrons qui malheureusement n'a pas été confirmée par défaut de moyen.

Le suivie de la minéralisation de l'IBP par les deux systèmes IBP/CP1 et IBP/CP2 montre l'efficacité de ces procédés vis-à-vis la photodégradation du polluant.

L'excellente stabilité de l'activité catalytique pourrait être attribuée à la faible perte de la teneur en produit au cours des cycles d'oxydation montrant ainsi la possibilité de recyclage de ces supports.

Références

- [1] Hussain, N., & Bhardwaj, V. K. (2016). The influence of different coordination environments on one-dimensional Cu (II) coordination polymers for the photo-degradation of organic dyes. *Dalton Transactions*, 45(18), 7697-7707.
- [2] Wen, L., Zhao, J., Lv, K., Wu, Y., Deng, K., Leng, X., & Li, D. (2012). Visible-light-driven photocatalysts of metal–organic frameworks derived from multi-carboxylic acid and imidazole-based spacer. *Crystal growth & design*, 12(3), 1603-1612.
- [3] Li, M., Liu, L., Zhang, L., Lv, X., Ding, J., Hou, H., & Fan, Y. (2014). Novel coordination polymers of Zn (II) and Cd (II) tuned by different aromatic polycarboxylates: synthesis, structures and photocatalytic properties. *CrystEngComm*, 16(28), 6408-6416.
- [4] Wang, X. L., Luan, J., Lin, H. Y., Lu, Q. L., Le, M., Liu, G. C., & Shao, J. Y. (2014). Metal (II)–Organic Coordination Polymers Modulated by Two Isomeric Semirigid Bis-Pyridyl–Bis-Amide Ligands: Structures, Fluorescent Sensing Behavior, and Selective Photocatalysis. *ChemPlusChem*, 79(12), 1691-1702.
- [5] Mu, B., & Huang, R. D. (2016). A series of coordination polymers with tuned terphenyl tetracarboxylates and bis-pyridyl ligands with different flexibilities manifesting fluorescence properties and photocatalytic activities. *CrystEngComm*, 18(6), 986-999.
- [6] Ahmad, A. A., Hameed, B. H., & Aziz, N. (2007). Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling. *Journal of hazardous materials*, 141(1), 70-76.
- [7] Feng, D., Aldrich, C., & Tan, H. (2000). Removal of heavy metal ions by carrier magnetic separation of adsorptive particulates. *Hydrometallurgy*, 56(3), 359-368.
- [8] Wang, L., & Li, J. (2013). Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto crofton weed stalk. *BioResources*, 8(2), 2521-2536.
- [9] Chiou, M. S., Ho, P. Y., & Li, H. Y. (2004). Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and pigments*, 60(1), 69-84.
- [10] Eren, Z., & Acar, F. N. (2006). Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. *Desalination*, 194(1-3), 1-10.
- [11] G. McKay, YS. Ho, The sorption of lead (II) on peat. *Water Research*. 33; 1999: 578–84.
- [12] Gürses, A., Doğar, Ç., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., & Karaca, S. (2006). The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials*, 131(1-3), 217-228.
- [13] Eren, E., & Afsin, B. (2009). Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 830-835.

- [14] Eftekhari, S., Habibi-Yangjeh, A., & Sohrabnezhad, S. (2010). Application of AIMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: thermodynamic and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 349-355.
- [15] Posner, A. M., & Bowden, J. W. (1980). Adsorption isotherms: should they be split?. *Journal of Soil Science*, 31(1), 1-10.
- [16] Brunauer, S., Emmett, P. H., & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American chemical society*, 60(2), 309-319.
- [17] Arslan, I., Balcioglu, I. A., & Bahnemann, D. W. (2000). Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 26(3), 193-206.
- [18] Yao, C. (2000). Extended and improved Langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data. *Separation and Purification Technology*, 19(3), 237-242.
- [19] Mellah, A., Harik, D., & Haouchine, O. (2014). Etude de l'effet de la concentration sur l'adsorption de deux produits pharmaceutiques (le phenobarbital et l'ibuprofene) sur le charbon actif en poudre le F400 (Study of the effect of concentration on the adsorption of two drugs (phenobarbital and ibuprofen) on powdered activated carbon F400). *J Mater Environ Sci*, 5, 2413-7.
- [20] Hou, Y. L., Sun, R. W. Y., Zhou, X. P., Wang, J. H., & Li, D. A copper (I)/copper (II)-salen coordination polymer as a bimetallic catalyst for three-component Strecker reactions and degradation of organic dyes. *Chemical Communications* 2014., 50(18), 2295-2297.
- [21] Arthur, R. B., Bonin, J. L., Ardill, L. P., Rourk, E. J., Patterson, H. H., & Stemmler, E. A. (2018). Photocatalytic degradation of ibuprofen over BiOCl nanosheets with identification of intermediates. *Journal of hazardous materials*, 358, 1-9.
- [22] Michael, I., Achilleos, A., Lambropoulou, D., Torrens, V. O., Pérez, S., Petrović, M., ... & Fatta-Kassinos, D. (2014). Proposed transformation pathway and evolution profile of diclofenac and ibuprofen transformation products during (sono) photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147, 1015-1027.
- [23] Wang, Y., Shen, C., Li, L., Li, H., & Zhang, M. (2016). Electrocatalytic degradation of ibuprofen in aqueous solution by a cobalt-doped modified lead dioxide electrode: influencing factors and energy demand. *RSC advances*, 6(36), 30598-30610.
- [24] Huang, W., Jing, C., Zhang, X., Tang, M., Tang, L., Wu, M., & Liu, N. (2018). Integration of plasmonic effect into spindle-shaped MIL-88A (Fe): Steering charge flow for enhanced visible-light photocatalytic degradation of ibuprofen. *Chemical Engineering Journal*, 349, 603-612.
- [25] Mendez-Arriaga, F., Esplugas, S., & Gimenez, J. (2010). Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. *Water research*, 44(2), 589-595.

- [26] He, L., Sun, X., Sun, X., Gao, J., Zhang, C., Cao, H., & Wang, S. (2014). OH-initiated AOPs degradation mechanism of ibuprofen in aqueous environments. *Canadian Journal of Chemistry*, 92(9), 831-837.
- [27] Jallouli, N., Pastrana-Martínez, L. M., Ribeiro, A. R., Moreira, N. F., Faria, J. L., Hentati, O., ... & Ksibi, M. (2018). Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system. *Chemical Engineering Journal*, 334, 976-984.
- [28] Luo, S., Wei, Z., Spinney, R., Zhang, Z., Dionysiou, D. D., Gao, L., ... & Xiao, R. (2018). UV direct photolysis of sulfamethoxazole and ibuprofen: an experimental and modelling study. *Journal of Hazardous Materials*, 343, 132-139.
- [29] Caviglioli, G., Valeria, P., Brunella, P., Sergio, C., Attilia, A., & Gaetano, B. (2002). Identification of degradation products of ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 30(3), 499-509.
- [30] Choina, J., Fischer, C., Flechsig, G. U., Kosslick, H., Tuan, V. A., Tuyen, N. D., ... & Schulz, A. (2014). Photocatalytic properties of Zr-doped titania in the degradation of the pharmaceutical ibuprofen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 274, 108-116.
- [31] da Silva, J. C. C., Teodoro, J. A. R., Afonso, R. J. D. C. F., Aquino, S. F., & Augusti, R. (2014). Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina*. *Journal of Mass Spectrometry*, 49(2), 145-153.
- [32] Ray, S. K., Kshetri, Y. K., Dhakal, D., Regmi, C., & Lee, S. W. (2017). Photocatalytic degradation of Rhodamine B and Ibuprofen with upconversion luminescence in Ag-BaMoO₄: Er³⁺/Yb³⁺/K⁺ microcrystals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 339, 36-48.
- [33] Iovino, P., Chianese, S., Canzano, S., Prisciandaro, M., & Musmarra, D. (2016). Ibuprofen photodegradation in aqueous solutions. *Environmental science and pollution research*, 23(22), 22993-23004.
- [34] Tian, H., Fan, Y., Zhao, Y., & Liu, L. (2014). Elimination of ibuprofen and its relative photo-induced toxicity by mesoporous BiOBr under simulated solar light irradiation. *RSC Advances*, 4(25), 13061-13070.
- [35] Szabó, R. K., Megyeri, C. S., Illés, E., Gajda-Schranz, K., Mazellier, P., & Dombi, A. (2011). Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions. *Chemosphere*, 84(11), 1658-1663.

- [36] Wang, J., Tang, L., Zeng, G., Deng, Y., Liu, Y., Wang, L., ... & Zhang, C. (2017). Atomic scale g-C₃N₄/Bi₂WO₆ 2D/2D heterojunction with enhanced photocatalytic degradation of ibuprofen under visible light irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 209, 285-294.
- [37] Yu, H., Nie, E., Xu, J., Yan, S., Cooper, W. J., & Song, W. (2013). Degradation of diclofenac by advanced oxidation and reduction processes: kinetic studies, degradation pathways and toxicity assessments. *Water research*, 47(5), 1909-1918.
- [38] Frew, J. E., Jones, P., & Scholes, G. (1983). Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide and organic hydroperoxides at low concentrations in aqueous solution. *Analytica Chimica Acta*, 155, 139-150.
- [39] Alvaro, M., Carbonell, E., Ferrer, B., Llabrés i Xamena, F. X., & Garcia, H. (2007). Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF). *Chemistry—A European Journal*, 13(18), 5106-5112.
- [40] Bordiga, S., Lamberti, C., Ricchiardi, G., Regli, L., Bonino, F., Damin, A., ... & Zecchina, A. Electronic and vibrational properties of a MOF-5 metal–organic framework: ZnO quantum dot behaviour. *Chemical communications* 2004 ., (20), 2300-2301.
- [41] Shanavas, S., Priyadharsan, A., Gkanas, E. I., Acevedo, R., & Anbarasan, P. M. (2019). High efficient catalytic degradation of tetracycline and ibuprofen using visible light driven novel Cu/Bi₂Ti₂O₇/rGO nanocomposite: kinetics, intermediates and mechanism. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 72, 512-528.

III.4 Dégradation de l'IBP dans les systèmes combinés

III.4.1. Photodégradation de l'Ibuprofène dans le système CPs/H₂O₂/UV

Nous avons constaté que sous irradiation à 365 nm, la vitesse de dégradation de l'IBP dans le système simple est lente. Pour accélérer la cinétique de disparition du substrat par les polymères de coordination CPs, des activateurs (H₂O₂, S₂O₈²⁻) ont été utilisés.

- **Activation par H₂O₂**

L'utilisation des polymères de coordination avec le peroxyde d'hydrogène a prouvé une efficacité à oxyder des composés organiques en raison de la catalyse à la surface des CPs selon le procédé du fenton like hétérogène.

Plusieurs chercheurs rapportent pas mal des travaux concernant l'élimination d'une vaste gamme des micropolluants par le procédé de Fenton-like hétérogène en utilisant des matériaux à base des métaux de transition tels que le fer et le cuivre, et le zinc.[1,2]

Contrairement au mécanisme de Fenton homogène qui est bien clair, la réaction de Fenton hétérogène reste encore moins connue à cause des interactions complexes entre le solide, l'H₂O₂, les composés organiques, les espèces d'oxygène, les sous-produits de dégradation, et plusieurs substrats co-existants [3]. La compréhension du mécanisme de la réaction en phase hétérogène est un point critique dans le développement et l'application du procédé Fenton hétérogène puisqu'il nécessite des techniques analytiques très développées comme l'XPS [4].

La plupart des mécanismes proposés par les auteurs ont considéré que les réactions catalytiques de décomposition de l'H₂O₂ se font à la surface, notamment dans les sites actifs, et que la génération des radicaux libres OH• est similaire à celle observé dans le procédé homogène [5].

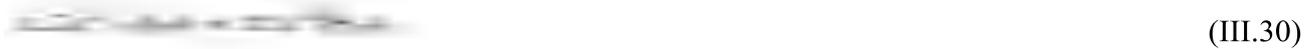
La réaction dans ce cas est basée sur la décomposition radicalaire de l'oxydant (exp H₂O₂) sur les sites actifs du catalyseur (CP) pour générer les radicaux libres OH• selon les réactions [6]: (III.24-III.25)



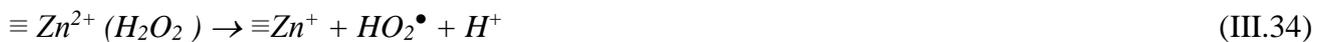
Le radicale libre OH• est responsable de la dégradation de la molécule organique polluante. Une excitation par une lumière UV ou visible peut causer des transferts des électrons entre les métaux qui construisent la couche brucitique. Par exemple le fer Fe³⁺ peut être réduit en Fe²⁺. De la même manière, Cu²⁺ peut également être réduit en Cu⁺ et le Zn²⁺ peut réduire en Zn⁺. Plusieurs propositions de mécanisme réactionnel du procédé de Fenton hétérogène ont été rapportées dans la littérature, en utilisant les CPs comme catalyseurs. Xu et al [7] proposent une chaîne de réactions pour la dégradation de Bisphénol (BP) par l'interaction entre le H₂O₂ et le catalyseur Fe₃O₄-Sep comme suit :(III-26 ,III-29)



Yan et al [8], rapportent que la décomposition du H_2O_2 est initié par la formation des complexes entre les sites actifs sur la surface du catalyseur CuMgFe-HDL selon les réactions III-30, III-31 et III-32. Ils montrent que l'effet du $\equiv\text{Fe}$ est négligeable devant le $\equiv\text{Cu}$.



Rimi Sharma et al [9] ont montré la complexation entre le peroxyde d'hydrogène et du zinc insaturés du polymère de coordination présentent une bonne dégradation photocatalytique selon les réactions suivantes : (Eq. III.33 - III.35).



Sachant que les CPs peuvent subir une dissolution de leurs ions métalliques, notamment à pH acide, et le phénomène de catalyse homogène prend leur place et contribue à la réaction d'oxydation du polluant cible. Le mécanisme de ce système est bien détaillé au-dessous.

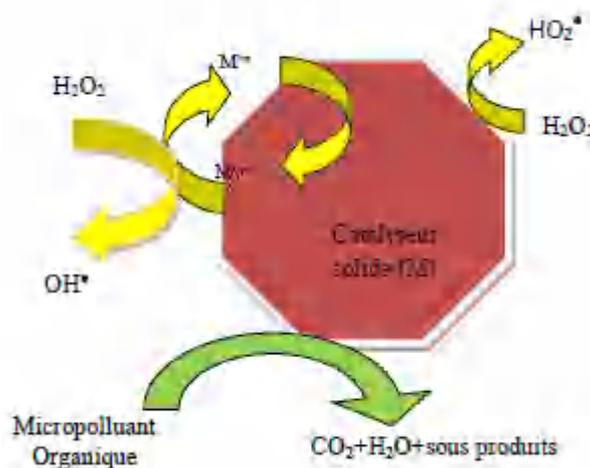


Figure III.62 : Mécanisme réactionnel de Fenton hétérogène

III.4.1.1. Etude du mélange IBP-CPs-H₂O₂

Dans cette partie, la dégradation de l'ibuprofène par système CPs /H₂O₂ en solution aqueuse en phase hétérogène a été étudiée en utilisant les deux supports CP1 et CP2 sous irradiation UV.

L'influence du pH, de la quantité de catalyseur et des concentrations initiales de H₂O₂ sur le processus de dégradation a été évaluée. L'évolution de la minéralisation de l'IBP a été suivie par la demande chimique en oxygène (DCO). Dans une tentative d'élucider le mécanisme de dégradation de l'IBP par le procédé, les intermédiaires réactionnels issus du processus photocatalytique ont été identifiés par Chromatographie gaz couplée à la spectrométrie de masse haute résolution (GC-MS).

Avant d'entamer l'étude photochimique du système CPs/IBP/H₂O₂, il est nécessaire de vérifier la stabilité du mélange à l'obscurité et à température ambiante.

III.4.1.1.1. Etude du système Substrat-CPs-H₂O₂ en absence de lumière

Pour faire apparaître l'interaction entre les différents constituants du mélange, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la contribution de H₂O₂ dans la dégradation du substrat étudié dans nos conditions expérimentales. Pour cela nous avons suivi l'évolution de mélange Substrat -H₂O₂-CPs ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$; 10^{-3} M) à l'obscurité et à température ambiante à pH = 4,5 où la quantification du substrat a été accomplie (*figures III.63 (a, b)*).

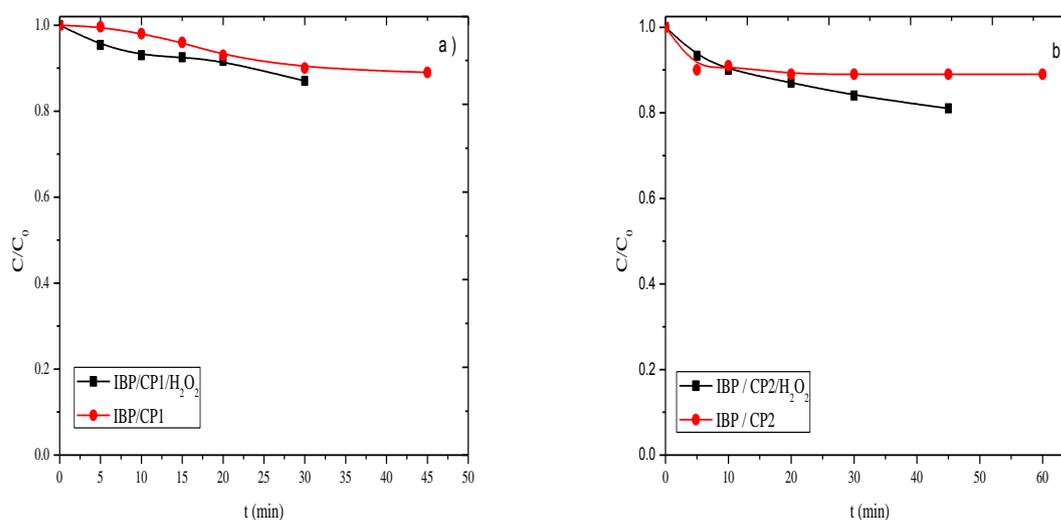


Figure III.63 : Cinétique de disparition de l'IBP dans les mélanges IBP-CPs-H₂O₂ à l'obscurité
 (a) IBP/CP1/H₂O₂ ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$; 1 g/L ; 10^{-3} M , pH = 4,5)
 (b) IBP/CP2/H₂O₂ ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$; 1 g/L ; 10^{-3} M , pH = 4,5)

Le suivi montre que la réaction en absence de lumière contribue à l'élimination de 11 % en 60 minutes pour CP1 et 8% pour CP2 en présence de H₂O₂ moins important que le système IBP/CPs. La diminution de l'adsorption de l'IBP est expliquée par une compétition de H₂O₂ et IBP sur la surface

du semiconducteur, il est connu que l' H_2O_2 agit selon compte dissolution qui conduit à la réaction de fenton qui évolue selon les séquences cités **III.33 - III.35**.

Par ailleurs l'examen des chromatogrammes obtenus au cours de cette réaction montre une formation de produits intermédiaires pour les deux CPs IBP/CP1/ H_2O_2 et IBP/CP2/ H_2O_2 (**figure III.64**) contrairement à ce qui a été obtenu dans le système simple ou on (**cf III.3.1**). Ces résultats concordants sont en faveur d'une formation des complexes entre les sites actifs sur la surface du catalyseur et H_2O_2 selon la réaction suivante :

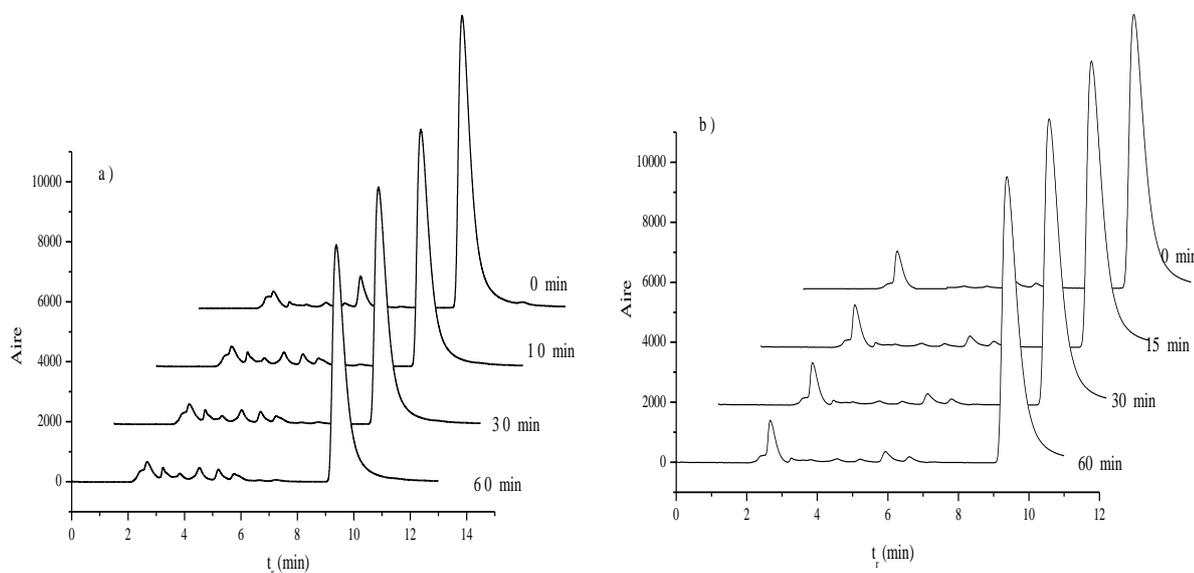


Figure III.64 : Chromatogrammes enregistrés à l'obscurité du mélange IBP-CPs- H_2O_2
 (a) : IBP/CP1/ H_2O_2 ($5 \times 10^{-5} M$; 1g/L ; pH = 4,5 ; $\lambda = 221 \text{ nm}$; ACN/ H_2O 60/40 + 0,01% acide acétique) ;
 (b) : IBP/CP1/ H_2O_2 ($5 \times 10^{-5} M$; 1g/L ; pH = 4,5 ; $\lambda = 221 \text{ nm}$; ACN/ H_2O 60/40 + 0,01% acide acétique)

III.4.1.1.2. Etude du mélange CPs/IBP/ H_2O_2 sous irradiation

L'étude du mélange CPs/IBP/ H_2O_2 (1 g.L^{-1} ; $5 \times 10^{-5} \text{ M}$; 10^{-3} M) sous irradiation à 365nm a été également suivi de la même manière que le système précédent. La quantification de la disparition de l'IBP par HPLC montre que le pouvoir photocatalytique de CP1 et CP2 en présence de H_2O_2 est plus important et conduit à une diminution significative de la concentration en ibuprofène. Un taux d'élimination de 97,1% et 77,1% respectivement pour CP1 et CP2 a été obtenu après 60 min de réaction. Sous irradiation, l'effet de synergie est assuré par le complexe organique qui va s'associer avec le processus thermique pour une nette amélioration du polluant (**figure III.65**).

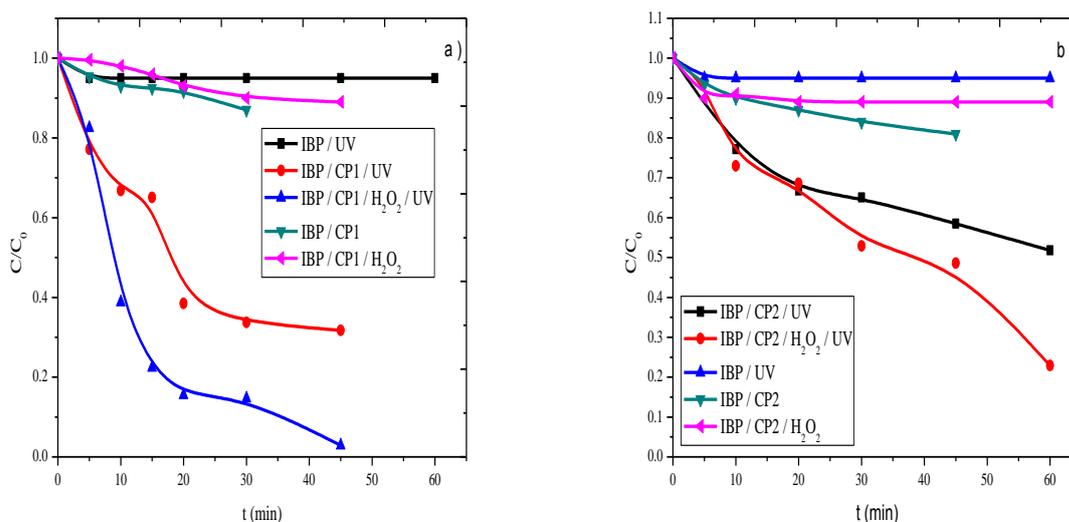


Figure III.65 : Disparition de l'IBP lors de l'irradiation à 365 nm des mélanges IBP – CPs-H₂O₂. (a) : IBP-CP1-H₂O₂(5×10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M ; pH = 4,5) ; (b) : IBP-CP2-H₂O₂(5×10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M ; pH = 4,5)

Tableau III.13: Constante de vitesse et temps de demi-vie de disparition de l'IBP dans le mélange (a) :CP1/IBP/H₂O₂ , (b) : CP2/IBP/H₂O₂

	IBP/CP/H ₂ O ₂			IBP/CP/UV			IBP/CP/H ₂ O ₂ /UV		
	R ²	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
CP1	0,97	$2,9 \times 10^{-3}$	20	0,95	$3,1 \times 10^{-2}$	13,75	0,97	$7,8 \times 10^{-2}$	10
CP2	0,86	$7,2 \times 10^{-3}$	5	0,94	$1,2 \times 10^{-2}$	13	0,96	$2,1 \times 10^{-2}$	23,85

Selon les constantes de vitesse pseudo-premier ordre (**tableau III.13**) ($k_{MSH} = 7,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ pour CP1/UV /H₂O₂ ; $k_{MS} = 3,1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ pour CP1/UV ; $k_{MH} = 2,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ pour CP1/H₂O₂). De plus, la comparaison entre les constantes du taux d'élimination de l'IBP de CP1 /UV et CP1 /H₂O₂/UV des systèmes catalytiques a montré que le système CP1/UV était beaucoup inférieure à celle du système CP1 / H₂O₂/ UV ($7,8 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), ce qui confirme que l'effet de la synergie du catalyseur CP1, H₂O₂ et de la lumière UV dans la procédure photocatalytique pourrait fournir en collaboration à l'activité catalytique pour la décomposition de l'IBP.

Aussi, nous calculons l'indice synergétique (SI) : $SI = k_{MSH} / (k_{MH} + k_{MS})$ pour le CP1 /UV/ Système H₂O₂. La magnitude de SI a été atteinte pour être 2,52 ; suggérant que cet effet synergétique pourrait augmenter l'efficacité catalytique de CP1 de l'ordre de 290 %.

Pour le CP2 l'indice synergétique (SI) est de l'ordre de 1,09 pourrait rendre une amélioration de 84 % de l'efficacité catalytique pour la dégradation de l'IBP.

Cette amélioration peut être expliquée par une production supplémentaire des radicaux $\cdot\text{OH}$ qui proviennent probablement via la réaction de Like-photo-Fenton suite au couplage des CPs avec du peroxyde d'hydrogène en présence de lumière qui fournira des radicaux oxydants accélérant ainsi la vitesse de réaction.

Pour confirmer que l'amélioration de la réaction est due à la formation des radicaux hydroxyles, le dosage des $\cdot\text{OH}$ a été réalisé. Les cinétiques de formation des $\cdot\text{OH}$ illustré sur la (figure III.66) montrent la formation de cet espèce.

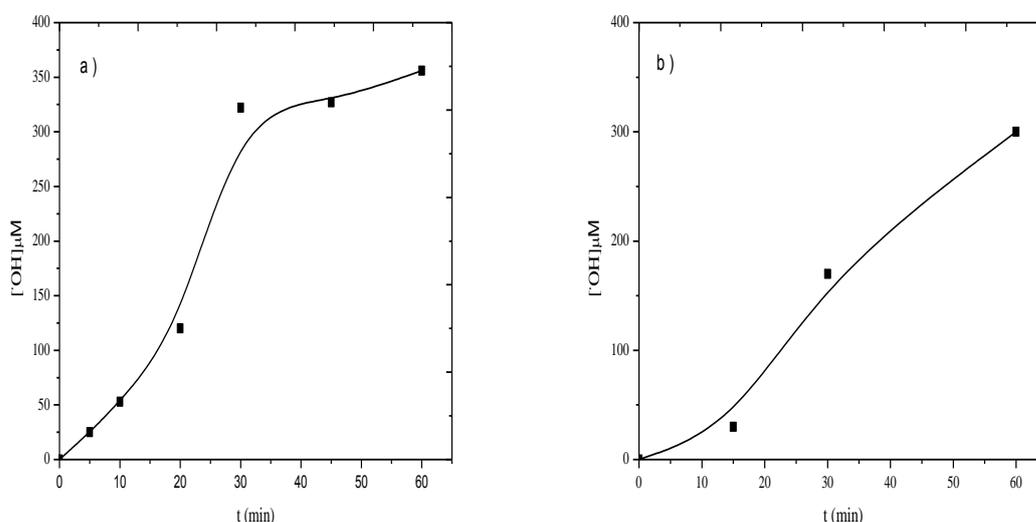


Figure III.66 : Formation des radicaux hydroxyle lors l'irradiation à 365 nm du système IBP- CPs- H₂O₂ (a) : IBP-CP1-H₂O₂ ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$; 1 g.L^{-1} ; 10^{-3} M ; $\text{pH}=4,6$), (b) : IBP-CP2-H₂O₂ ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$; 1 g.L^{-1} ; 10^{-3} M ; $\text{pH}=4,6$)

La quantification par HPLC des radicaux $\cdot\text{OH}$ montre que la concentration au plateau avoisinant 350 μM pour CP1 et 300 μM pour CP2. Ce résultat est en accord avec maximum d'élimination du polluant en utilisant CP1 et CP2.

III.3.4.1.2. Etude paramétrique

Pour des objectifs d'application pratique, nous avons étudié les effets de divers paramètres de fonctionnement tels que la concentration du H₂O₂, pH initial, concentration de substrat sur les performances photocatalytiques de Système CPs/UV/H₂O₂ pour la dégradation de l'IBP.

✓ Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène

Sachant que le peroxyde d'hydrogène limite la recombinaison des charges dans les semiconducteurs, pour cela on a varié la concentration de ce dernier dans l'intervalle de 10^{-4} M à 10^{-2} M en présence de 1 g.L^{-1} du polymère et à pH naturel.

D'après les résultats montrés sur la (**Figure III.67**), il s'avère que l'IBP a subi une dégradation plus importante pour des concentrations croissantes de peroxyde d'hydrogène ajoutées au mélange. En effet, La dégradation est passée de 77,1 % à 84 % pour le CP 1 et de 66,53 % à 97,1 % pour le CP2, avec l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène de 10^{-4} mol.L $^{-1}$ à 10^{-3} mol.L $^{-1}$

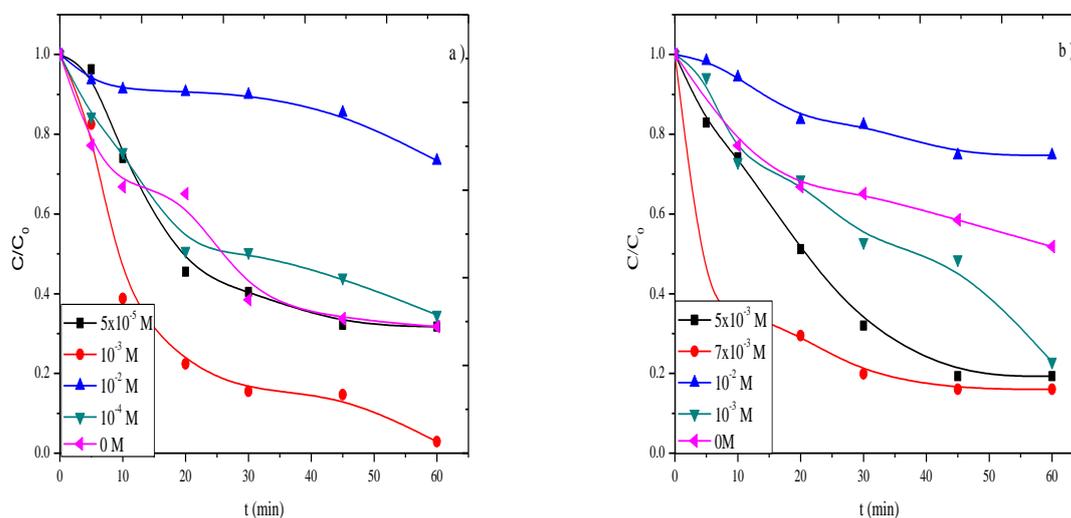


Figure III.67 : Cinétique de dégradation du système IBP-CPs-H₂O₂ lors de l'irradiation à 365 nm
(a) : CP1/IBP/H₂O₂ (1 g.L $^{-1}$; 5×10^{-5} M ; pH=4.5) (b) : IBP /CP2 /H₂O₂ (1 g.L $^{-1}$; 5×10^{-5} M ; pH=4.5)
à différentes concentrations de H₂O₂

Cette amélioration est due à une augmentation de radicaux hydroxyles générés par interaction photocatalytique de H₂O₂ avec les CPs. Au-delà de 10^{-3} M le phénomène inverse est observé.

Une explication peut être que les molécules de H₂O₂ en excès agissent comme piègeurs de radicaux hydroxyles pour produire les radicaux hydroperoxyde moins réactifs (Éq III.36)[10].



De plus les radicaux hydroxyles générés à une concentration plus élevée peuvent dimeriser en H₂O₂, (Éq III. 37)[11].



Le modèle cinétique du premier ordre s'adapte correctement à la dépendance observée (C/C_0) par rapport au temps à 1mM. Les constantes de vitesse du pseudo premier ordre ainsi obtenues sont rassemblées dans le **tableau III.14**.

Tableau III.14 : Constantes cinétiques de disparition de l'IBP dans le mélange :(a) CP1/IBP, (b) CP2/IBP à différentes concentrations de H₂O₂.

CP1/IBP/ H ₂ O ₂				
[H ₂ O ₂] (M)	10 ⁻⁴ M	5x10 ⁻⁴ M	10 ⁻³ M	10 ⁻² M
k (min ⁻¹)	0.87±0.06	0.89±0.09	0.78 ±0.018	0.74±0.013
% Dégradation	65.3	68.3	97.1	26.6
CP2/IBP/ H ₂ O ₂				
	10 ⁻³	5x10 ⁻³	7x10 ⁻³	10 ⁻²
k (min ⁻¹)	0,21±0.04	0.085 ±0.07	0.90 ±0.01	0.70 ±0.02
% Dégradation	77.1	80.7	84	25.3

✓ Effet de pH

L'effet du pH de mélange (CPs/UV /H₂O₂) sur l'efficacité d'élimination de l'IBP dans le système a été examiné à quantité fixe du catalyseur. Ainsi avec une concentration constante de l'ibuprofène et H₂O₂ à 20 °C.

Comme le montre la *figure III.68*, le catalyseur pourrait fonctionner correctement en milieu acide et le taux de dégradation de l'IBP diminue avec l'augmentation du pH. Une valeur du pH 9,8 stoppe la réaction. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés dans la réaction de Fenton habituellement opérationnelle effectuée en milieu acide. Une autre raison pourrait être liée à l'instabilité de H₂O₂ en solution basique à O₂ et H₂O₂ [12].

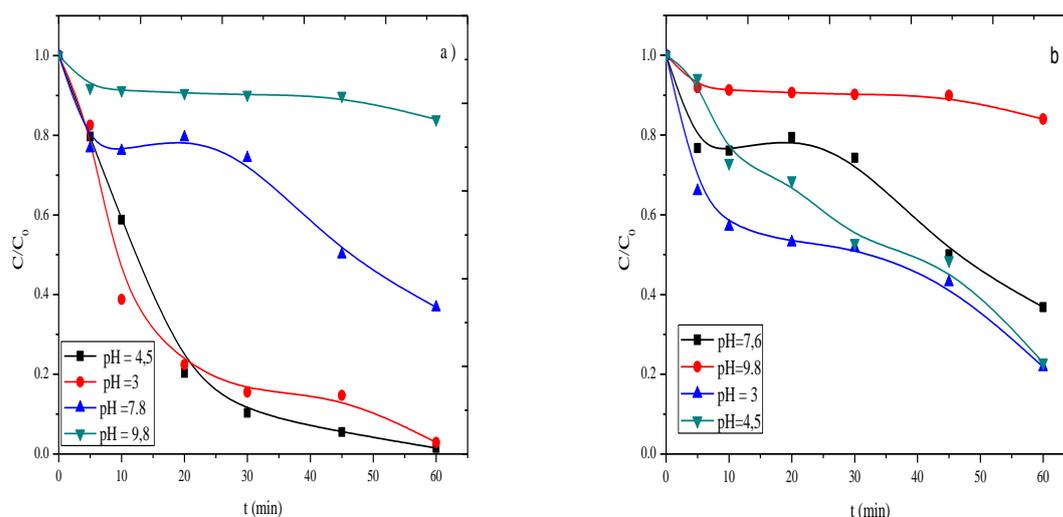


Figure III.68 : Cinétique de dégradation de l'IBP dans le mélange (a) : CP1/IBP/H₂O₂ (1g.L⁻¹ ; 5x10⁻⁵ M ; 10⁻³ M) , (b) : CP2/IBP/H₂O₂ (1g.L⁻¹ ; 5x10⁻⁵ M ; 10⁻³ M) en fonction du différents pH

Les constantes de vitesse calculées en prenant l'ordre apparent 1, sont répertoriées dans le **tableau III.15**.

Tableau III.15 : Constante de vitesse de disparition de l'IBP dans le mélange IBP/CPs/H₂O₂ en fonction du pH.

IBP/CP1/H ₂ O ₂				
	pH = 3	pH = 4,5	pH = 7,8	pH = 9,8
K (min ⁻¹)	0.92±0.04	0.78±0.11	0.95±0.01	0.95±0.01
IBP/CP2/H ₂ O ₂				
	pH = 3	pH = 4,5	pH = 7,8	pH = 9,8
K (min ⁻¹)	0.95±0.04	0.21±0.01	0.89±0.12	0.82±0.11

Un tel comportement est décrit couramment dans les réactions like-photo-Fenton [13]. Il est intéressant de mentionner que ce système reste toujours plus important que le système simple.

✓ Effet de la concentration du substrat

L'influence de la concentration initiale de l'IBP a été étudiée dans la gamme de concentration de 10⁻⁵ à 10⁻⁴ mol.L⁻¹, avec une concentration en polymère de 1 g.L⁻¹. Les résultats obtenus sont représentés dans la **figure III.69**.

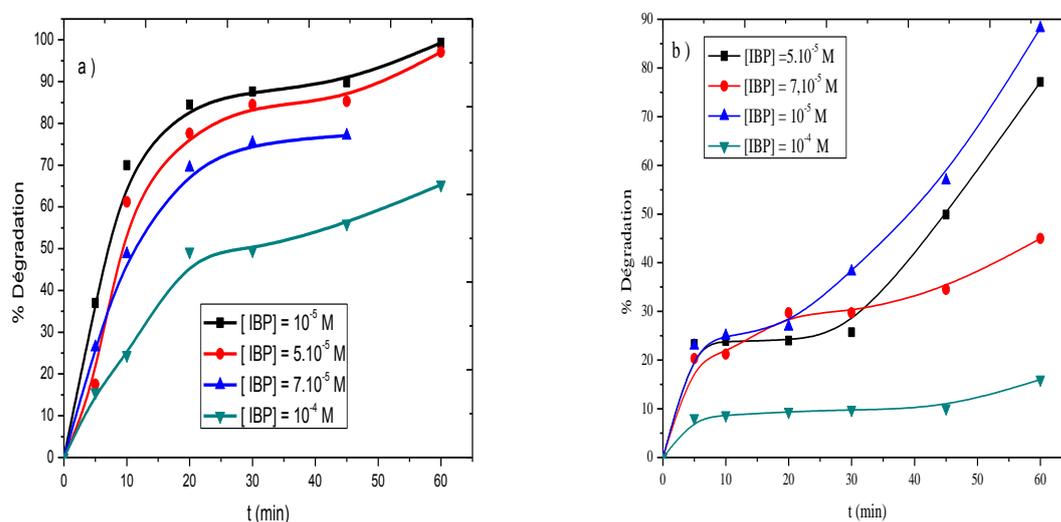


Figure III.69 : Disparition de l'IBP lors de l'irradiation à 365 nm du système IBP-CPs-H₂O₂ pour différentes concentrations de l'IBP (a) : IBP-CP1-H₂O₂ (5x10⁻⁵ M ; 1g/l ; 10⁻³ m ; pH =4,5), (b) : IBP-CP2-H₂O₂ (5x10⁻⁵ M ; 1g/l ; 10⁻³ M ; pH =4,5)

Les résultats montrent que le temps nécessaire pour l'élimination totale est fonction de la concentration initiale. En outre, plus la concentration initiale du substrat est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long.

Tableau III.16 : Constante de vitesse de disparition de l'IBP dans le mélange IBP/CPs/H₂O₂ en fonction de la concentration de l'IBP

[IBP](M)	10 ⁻⁵			5x10 ⁻⁵			7x10 ⁻⁵			10 ⁻⁴		
	R ²	K	t _{1/2} (min)	R ²	K	t _{1/2} (min)	R ²	K	t _{1/2} (min)	R ²	K	t _{1/2} (min)
IBP/CP1/ H ₂ O ₂	0,96	5,6x 10 ⁻³	10	0,96	7,8x 10 ⁻²	21,75	0,96	2,8x 10 ⁻³	8,75	0,95	2x 10 ⁻³	14,66
IBP/CP2/ H ₂ O ₂	0,94	1,6x 10 ⁻³	43,32	0,87	2,1x 10 ⁻²	50	0,82	3,2x 10 ⁻⁴	15,34	0,98	10 ⁻³	10

La diminution de la constante de vitesse pour les fortes concentrations de l'ibuprofène comme il est montré sur la **tableau III.16**, peut être expliqué par la compétition d'adsorption / désorption entre les molécules de l'ibuprofène et les intermédiaire issu de sa dégradation, qui pourraient être plus considérable pour une haute concentration en solution et à l'augmentation du nombre de molécules à dégrader vis-à-vis le nombre des espèces réactives photo générées ($\cdot\text{OH}$, h^+).

III.4.1.3. Etude analytique

L'examen des chromatogrammes représentés sur la **figure III.70** révèle l'apparition des nouveaux pics qui évoluent en fonction du temps. En examinant les temps de rétention de ces intermédiaires dans les systèmes IBP-CPs et IBP-CPs-H₂O₂ il s'avère que ces intermédiaires ne sont pas identiques. Cette différence s'explique par des processus photochimique dépendant du système utilisé. Le **tableau III.17** regroupe les sous-produits des deux systèmes avec leurs temps de rétention.

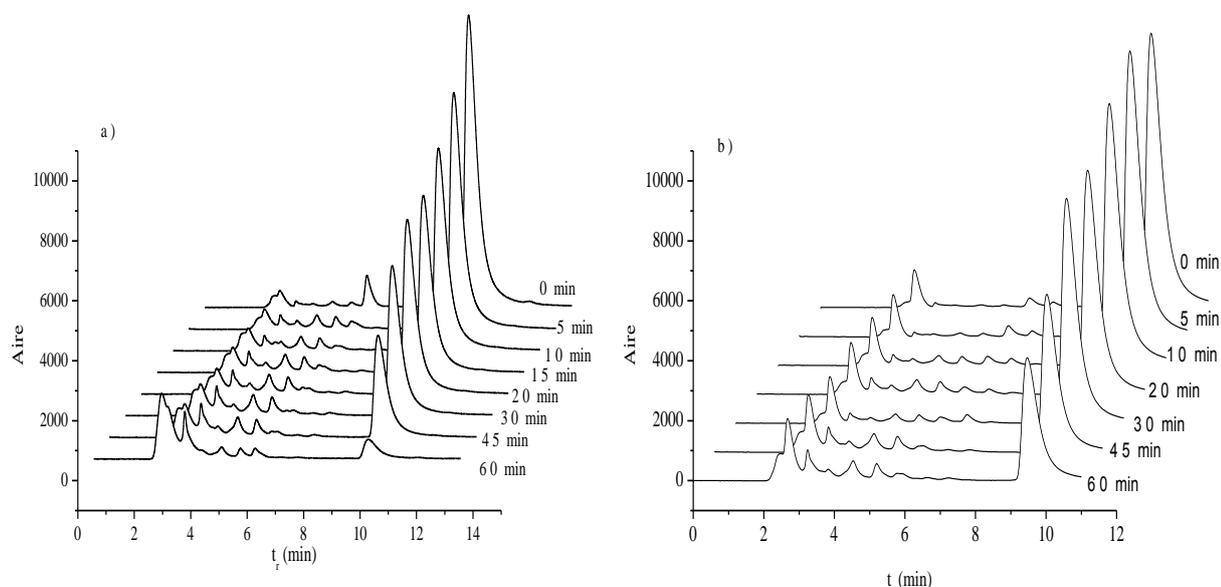


Figure III.70 : Chromatogrammes enregistrés lors de l'irradiation à 365 nm du mélange IBP-CPs- H_2O_2 (a) : IBP-CP1- H_2O_2 ($5 \times 10^{-5} M$; 1g/L ; $10^{-3} M$ à pH = 4,5 ; $\lambda = 221 nm$; ACN/ H_2O 60/40 + 0,01% acide acétique), (b) : IBP-CP2- H_2O_2 ($5 \times 10^{-5} M$; 1g/L ; $10^{-3} M$ à pH = 4,5 ; $\lambda = 221 nm$; ACN/ H_2O 60/40 + 0,01% acide acétique)

Tableau III.17 : Sous-produits formé lors de la dégradation de l'IBP par les deux systèmes

Système IBP/CPs/UV										
t_r (min)	2.63	3.20	3.80	4.38	4.55	5.04	5.20	5.76	5.90	6.91
CP1	SP1	SP2	SP3	SP4		SP5		SP6		SP7
CP2		SP'1	SP'2		SP'3		SP'4		SP'5	
Système IBP/CPs/ H_2O_2										
t_r (min)	2.68	3.22	4.53	5.21	5.72	5.83	6.58			
CP1		SP1	SP2	SP3	SP4					
CP2	SP'1	SP'2	SP'3	SP'4		SP'5				

Les sous-produits commun sont ceux issus des attaques des $\bullet OH$, les reste impliquant d'autres probabilités.

✓ Identification des sous-produits et mécanisme de dégradation

Les chromatogrammes CLHP obtenus après 30 min d'irradiation à 365 nm d'un mélange de IBP-CP1- H_2O_2 ($5 \cdot 10^{-5} M - 1g \cdot L^{-1} - 10^{-3} M$) en milieu aéré sont représentés sur la **figure III.71**. Les cinq photoproduits notés (P1) à (P5) apparaissant sur le chromatogramme sont les mêmes quel que soit le photocatalyseur et le pH.

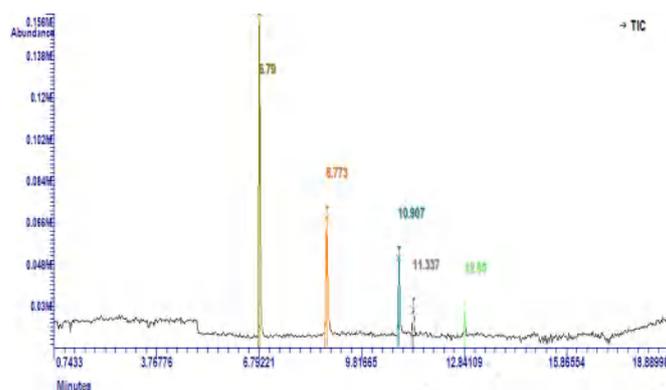
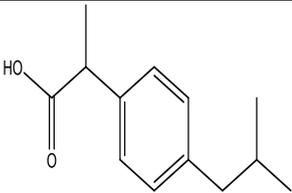
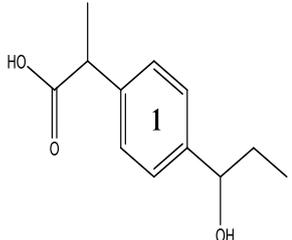


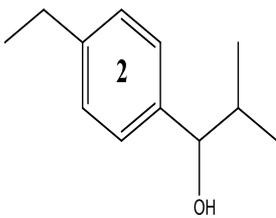
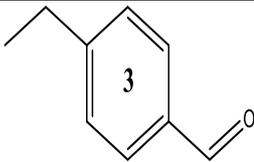
Figure III.71: Chromatogrammes enregistrés lors de l'irradiation du mélange IBP /CP1/H₂O₂ ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$; 1 g.L^{-1} ; 10^{-3} M ; $\text{pH} = 4,5$; $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$)

Les produits intermédiaires lors de la photodégradation ont été extraits avec de l'éther diéthylique. La solution est concentrée sous courant d'azote jusqu'à évaporation complète de l'éther. Le résidu est hanté avec le solvant approprié pour l'analyse GC/MS (*cf II.4.4*).

Les principaux photoproduits ont été analysés par GC /MS. Outre l'ibuprofène, quatre sous-produits intermédiaires ont été identifiés lors d'une solution irradiée pendant 30 minutes. Ces photoproduits sont regroupés dans le *tableau III.18*.

Tableau III.18: Principaux produits observés par HPLC-MS (mode de balayage négatif ESI) pour le système IBP/CP1/H₂O₂/UV après 60 min d'irradiation à 365 nm.

Nom	Molécule	M/S ([M-H] ⁻)	t _r (min)	Références
Ibuprofen		205	10.71	
Hydroxy- ibuprofen (1)		209	9.30	[14]

1-(4-ethyl-phenyl)-2-methyl-propan-1-ol (2)		177	9.15	[15]
4-ethylbenzaldehyde (3)		134	8.99	[16-21]

III.4.1.4. Etude mécanistique

✓ Implication des radicaux $\cdot\text{OH}$ et trous positifs

Pour mieux comprendre le processus photocatalytique et déterminer les espèces radicalaires responsables de la dégradation de l'ibuprofène par le système CPs/ H_2O_2 /UV, des réactions de piégeage ont été mises en œuvre.

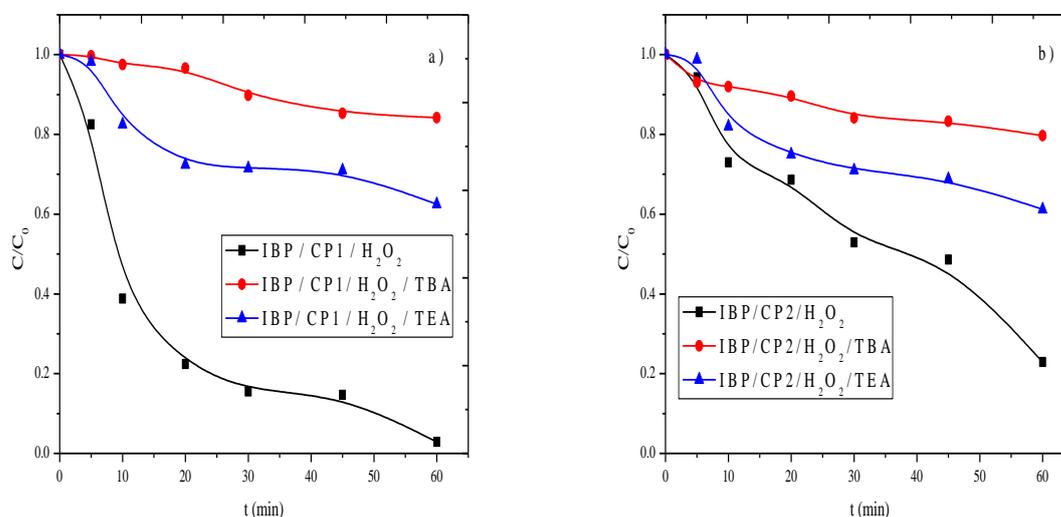


Figure III.72 : Effet du tertibutanol et le triethanolamine sur la photodégradation de l'IBP dans le système IBP- CPs- H_2O_2 (a) : IBP-CP1- H_2O_2 ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$; $1 \text{ g/l } 10^{-3} \text{ M}$). (b) : IBP-CP2- H_2O_2 ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$; $1 \text{ g/l } 10^{-3} \text{ M}$)

L'irradiation d'une suspension contenant l'ibuprofène ($5 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) et CP1 (1 g.L^{-1}) en présence de tertio-butanol (2%, v/v) montre une inhibition quasi totale de la dégradation de l'ibuprofène obtenue

après 1 heure d'irradiation (**Figure.III.72**) et ceci explique que les radicaux hydroxyles sont les principaux responsables de la dégradation de l'ibuprofène.

Pour déterminer la participation des trous positifs dans la dégradation photocatalytique de l'ibuprofène, 10^{-3} M de la triéthanolamine a été ajoutée au mélange réactionnel pour produire le radical cation TEOA $^{\bullet+}$; une forte inhibition de la dégradation de l'ibuprofène a été obtenue après 1 heure d'irradiation.

En conclusion, comme la vitesse de dégradation a été fortement inhibée en présence du tertiobutanol ceci indique que les radicaux hydroxyles sont majoritairement responsables de la dégradation de l'ibuprofène (81%) par le procédé CP1/H₂O₂/UV et la participation des trous positifs (h⁺) par (60 %) comme source de génération des radicaux hydroxyles. Dans le système CP2/H₂O₂/UV les radicaux OH \cdot sont les principales espèces actives par un pourcentage de (77%), la contribution des trous dans la formation des \cdot OH est de l'ordre de 38 %.

Généralement, les nœuds métalliques des CPs peuvent être considérés sous forme de points quantiques semi-conducteurs isolés, qui peuvent être excités directement lors de l'irradiation lumineuse ou activés par les lieurs organiques agissant comme antenne d'absorption de la lumière [22]. Étant donné que les lieurs dans les deux CPs n'absorbent pas toute lumière UV, les amas fusionnés Zn1-O2 pour CP1 et Zn2-O pour le CP2 dans ces MOF sont directement responsables de l'absorption de la lumière UV et l'activité photocatalytique associée, comme observé dans les structures métallo-organiques à base de zinc rapporté dans la littérature [23].

Selon cette considération, nous avons proposé le mécanisme probable d'activation de H₂O₂ avec CPs sous irradiation UV. Comme représenté sur la **figure III.73**, la structure CP1 est construite à partir d'ion zinc coordonné de manière tétraédrique avec une liaison simple au ligand oxo central et les trois sites restants sont remplis par les carboxylates de trois ligands [4,8-diazatricyclo [5.1.0.0^{3,5}]octa-1,3,6-triene-2,6-dicarboxylic acid] créer un cadre poreux 3D pour CP1 alors que CP2 se construit à partir d'un cluster comprend deux groupes carboxylate bidentés et un groupe carboxylate réducteur. Ces anneaux Zn₂O sont attachés par des ligands de liaison [ZnL(H₂F₂)] avec des groupes d'oxygène monodentés pour former une chaîne unidimensionnelle[24].

Sous irradiation UV, l'amas Z(II) centré dans les deux CPs adsorbe les photons reçus et responsable de l'activité photocatalytique de la lumière UV. Significativement, en présence de H₂O₂, les propriétés de la synergie positive pourraient faciliter l'efficacité catalytique de CPs. D'une part, Zn (II) de CPs peut accélérer la désintégration de H₂O₂ pour générer des radicaux hydroxyles par le processus de type Fenton (équations III.38 à III.40) [25].





D'autre part, H_2O_2 pourrait absorber les électrons photo-excités dans la bande conductrice de CPs à produire des radicaux hydroxyles (équations III.41 à III.43).



En conséquence, toutes les réactions ci-dessus pourraient participer en collaboration à l'activation de H_2O_2 et générer de plus en plus de radicaux hydroxyles, donc augmentant considérablement l'efficacité de décomposition des polluants organiques.

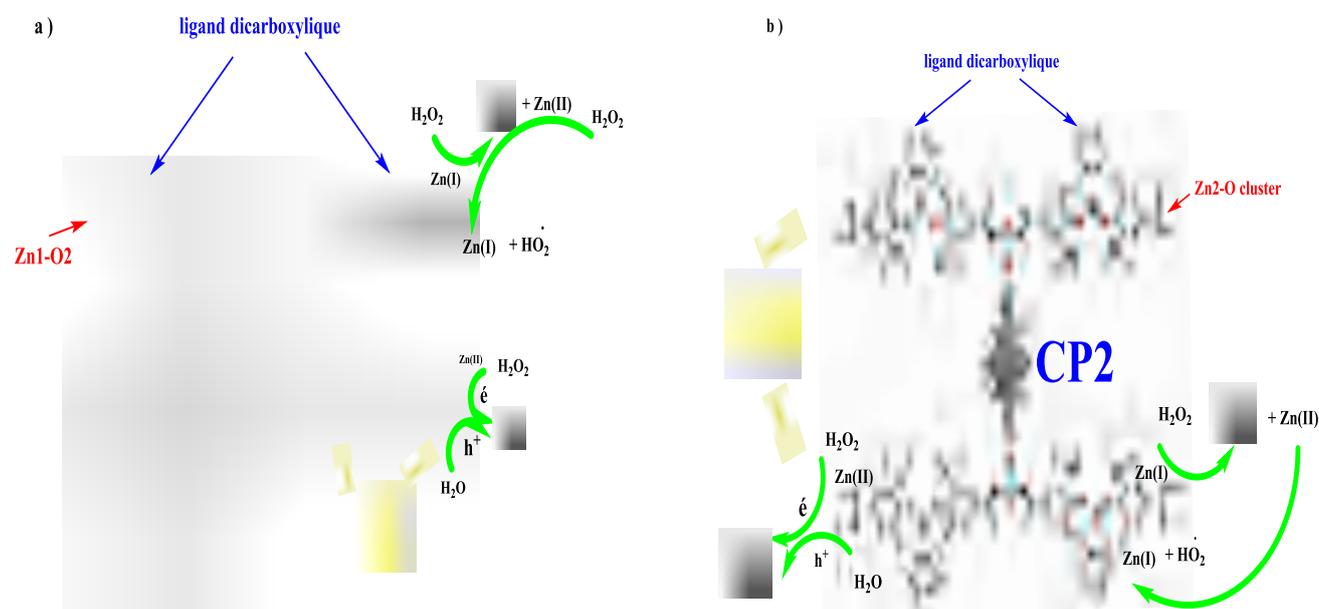


Figure III.73 : Schéma réactionnelle de la photodégradation de l'IBP-CPs- H_2O_2 sous irradiation.

✓ **Mécanisme de dégradation proposé :**

La dégradation a été mise en évidence par la diminution de l'intensité du pic spectral un peu comme l'IBP (m/z 205). Ce qui a été clairement observé avec $m/z=207$. La déméthylation directe de l'IBP en position para et l'hydroxylation donnent le produit (1), $m/z=209$ et maintiennent la décarboxylation attribuée à 1-(4-éthyl-phényl)-2- méthyl-propane-1-ol (2) avec $m/z = 177$, précédemment rapporté par (Lei et al 2016) [15]. Une scission CC alternative peut provoquer une désalkylation de la poignée isobutyle de l'IBP, avec clivage de la fraction isobutyle, se dirigeant vers le photoproduit 4-éthylbenzaldéhyde (3), avec $m/z = 134$. La réaction rapide des espèces réactives avec le 4-éthylbenzaldéhyde ouvre les cycles benzyliques et produit finalement du CO_2 et H_2O [16] Des photoproduits de transformation alternatifs pourraient être formés par l'existence d'espèces réactives comme $\cdot\text{O}_2^-$ (Liu et al. 2019)[17] mais les intermédiaires mentionnés à l'étage (1, 2 et 3) sont les

principaux produits de dégradation avec une affluence relative plus élevée, ce qui suggère que l'hydroxylation est la plus suivie lors de la dégradation de l'IBP [18].

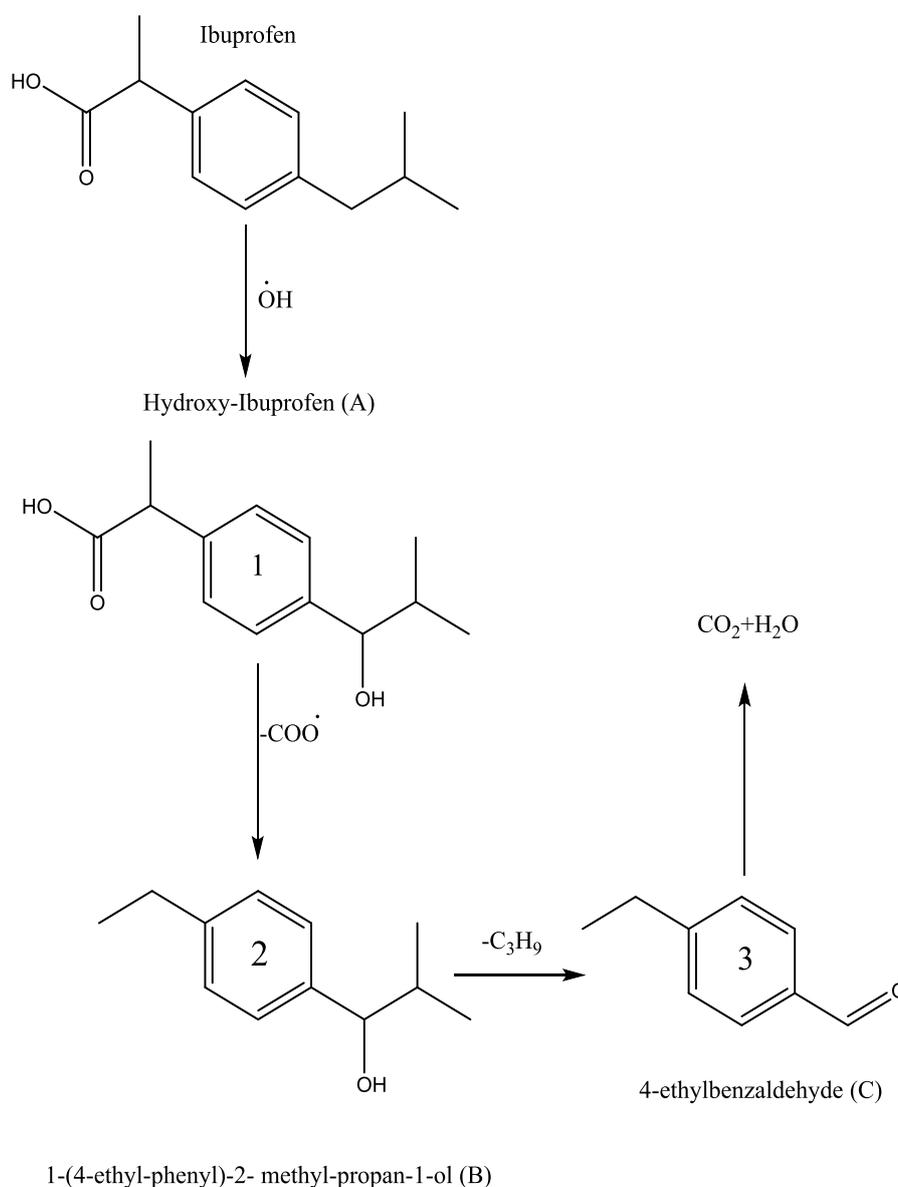


Figure III. 74 : Mécanisme proposé de la dégradation de l'IBP par CP1 en présence du H_2O_2 .

III.4.1.5. Minéralisation :

Nous avons donc suivi la minéralisation du mélange IBP/CPs/ H_2O_2 ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1} , $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) en fonction du temps d'irradiation par le biais de la DCO.

Les taux d'abattement de la DCO en fonction du temps d'irradiation reportés sur la **figure III.75** montrent que 12 heures étaient suffisantes pour la minéralisation de l'IBP pour les deux semiconducteurs. En effet 92% ont été obtenus pour CP1 et 87% pour CP2.

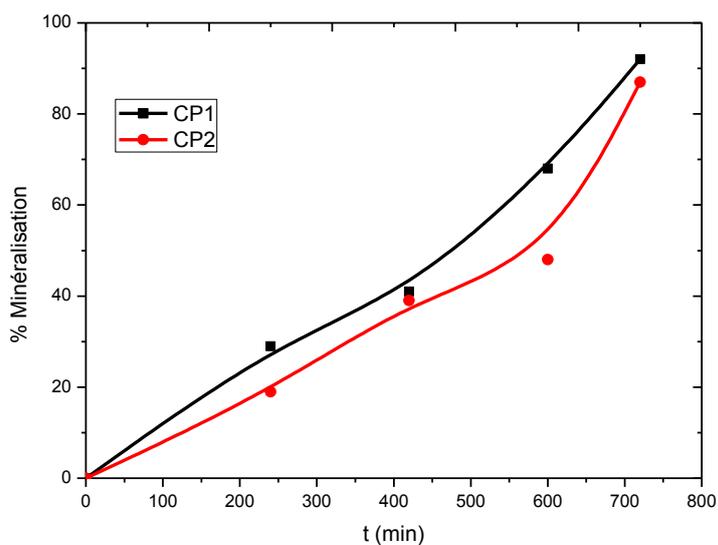


Figure III.75 : Evolution de la DCO lors de l'irradiation artificielle 365 nm du mélange IBP-CPs- H_2O_2 ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; 1 g.L^{-1} ; $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $pH = 4.5$ et $T = 46 \text{ }^\circ\text{C}$)

III.4.1.6. Réutilisation :

D'un point de vue pratique, l'un des traits les plus importants d'un catalyseur est sa réutilisabilité et à long terme. Par conséquent, les CPs ont été appliqués pendant 5 essais répétés. Après chaque processus de traitement, les semiconducteurs CPs ont été séparés par centrifugation, lavés à l'eau distillée, séchés et utilisés dans le cycle suivant. Le rendement de dégradation (%) au cours de ces cinq applications est illustré sur la *figure III.76*. Les résultats obtenus montrent que le support reste stable et efficace même après 5 utilisations. L'excellente stabilité de l'activité catalytique pourrait être attribuée à la faible perte de zinc lors des cycles d'oxydation et à la stabilité structurale du solide [26].

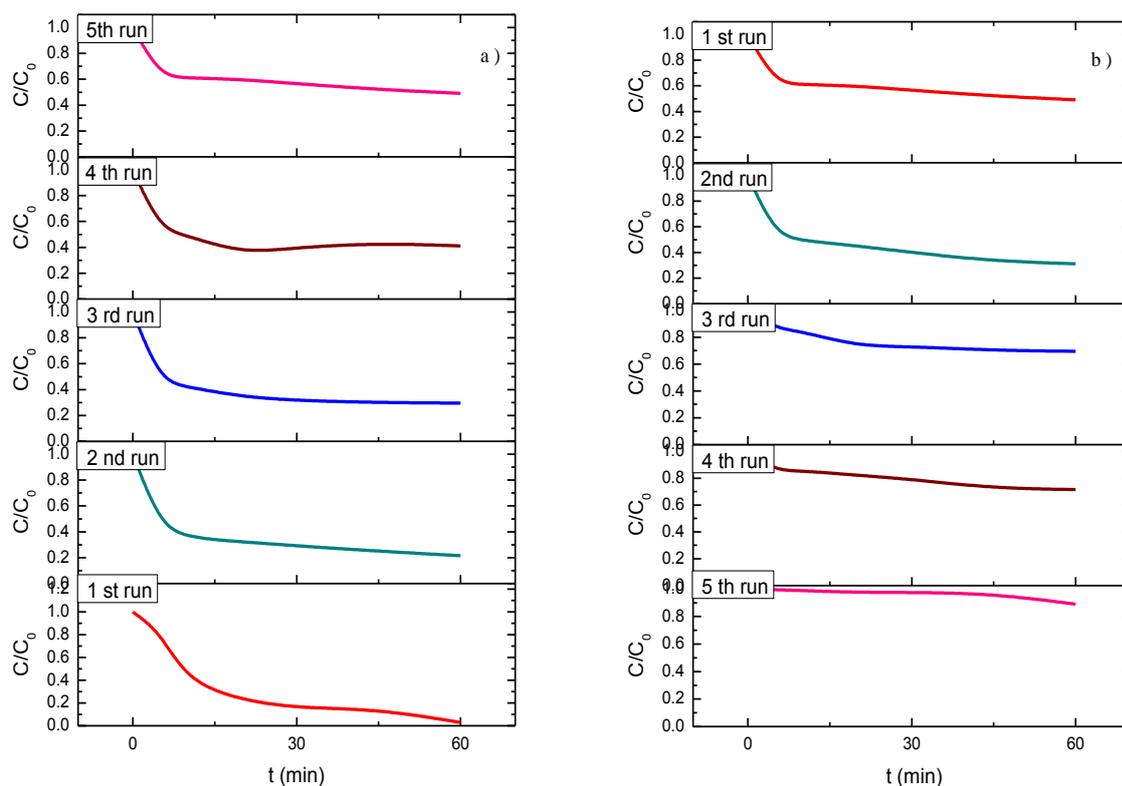


Figure III.76 : Dégradation de l'IBP dans le mélange IBP-CPs-H₂O₂
 (a) : IBP-CP1-H₂O₂(5x10⁻⁵ M ; 1 g/L ; 10⁻³ M ; pH = 4,5) ; (b) : IBP-CP2-H₂O₂(5x10⁻⁵ M ; 1 g/L ; 10⁻³ M ; pH = 4,5)

III.4.2. Photodégradation de l'Ibuprofène dans le système CPs/S₂O₈²⁻/UV

- **Activation par S₂O₈²⁻**

L'ion persulfate avec un potentiel d'oxydoréduction de 2,05 V est capable d'oxyder plusieurs types de composés organiques. Il est utilisé dans des domaines très variés citant comme exemple son utilisation dans le traitement des fluides hydrauliques ou comme initiateur de réaction dans l'industrie pétrochimique [27].

Il apparaît ainsi que les procédés d'oxydation avancée basés sur l'utilisation de l'ion persulfate constituent une technologie émergente pour décomposer les molécules les plus récalcitrantes. Généralement, les ions persulfates peuvent être activés par plusieurs méthodes comme la chaleur, l'irradiation lumineuse, l'ajout d'un métal de transition, la radiolyse, et les micro-ondes.

En 1962, House et *al.*, ont étudié l'activation des ions persulfate par les métaux de transition, tel que le cuivre, l'argent, cérium, et le cobalt, pour détruire potentiellement les contaminants organiques présents dans les sols [28].

✓ *Activation des ions persulfates par les métaux de transitions*

L'introduction d'un métal dans le milieu réactionnel permet l'accélération de la vitesse de dégradation des produits organiques par rapport à l'oxydation avec les ions persulfate seuls. Il est bien établi que l'activation des persulfates par un métal se fait selon la réaction suivante :



Les persulfates comprennent principalement du peroxymonosulfate HSO_5^- (PMS) et le peroxydisulfate Ions $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (PS) [29,30]. Comme le peroxyde d'hydrogène, ils renforcent l'efficacité photocatalytique une fois introduit, le PS ayant un plus grand potentiel redox $E_{\text{PS}} > E_{\text{PMS}}$ standard inférieur (+2,01 V) au PMS (+1,4 V) [31,29,32]. PS peut interrompre la recombinaison e^-h^+ de la même manière que H_2O_2 , produisant des radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) et pouvant se décomposer sous irradiation (UV-A/UV-B) (Eqs.III.45 et III.46) [33]. Des réactions de type Fenton (homogènes, Éq.III.47) ont également été observés dans l'obscurité et des conditions photochimiques dans le cas du système combiné PS/PMS, bien que le processus hétérogène du PS n'est pas complètement élucidé [29,32]. En général, le PS entraîne principalement la création de radicaux sulfate plutôt que de radicaux hydroxyle [29].



Outre H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a également été utilisé comme accepteur d'électrons pour améliorer l'efficacité de la dégradation des polluants de manière significative [34]. Les MOFs « CPs » sont censés catalysés par le persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) pour produire des radicaux sulfates fortement oxydants ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) par le processus décrit par les équations suivantes :



Les différentes méthodes d'activation les persulfates sont mentionnés sur *figure III.77*.

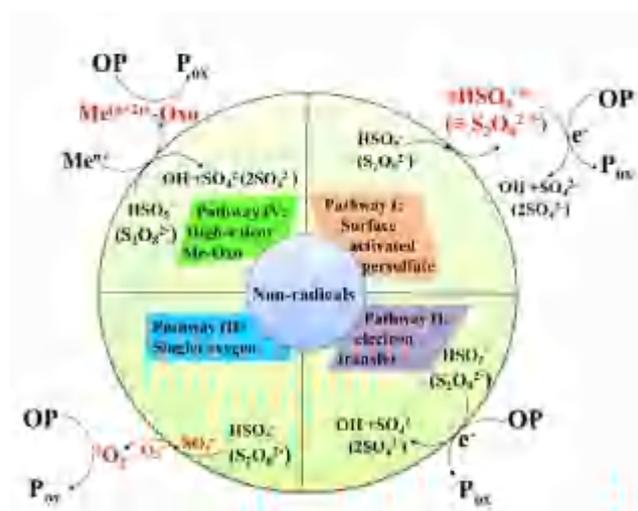


Figure III.77 : Mécanisme réactionnel de l'activation des persulfates [35].

III.4.2 Etude du mélange IBP-CPs-S₂O₈²⁻

Dans cette partie, l'activation des polymères de coordination CPs par les persulfates a été entreprise en tenant compte de plusieurs facteurs physico-chimiques sur le cours de la réaction tels que la concentration en persulfates, la concentration en substrat et le pH du milieu réactionnel. Le suivi de la minéralisation de l'IBP été également accompli par le biais de la demande chimique en oxygène (DCO). La chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse GC/MS a été utilisée pour identifier les produits intermédiaires permettant de mettre en évidence les voies possibles d'évolution les sous-produits de l'ibuprofène par le procédé IBP/CPs/S₂O₈²⁻ / UV jusqu' à la minéralisation.

III.4.2.1 Etude du système Substrat-CPs-S₂O₈²⁻ en absence de lumière

Nous avons suivi en fonction du temps, les cinétiques d'élimination de l' IBP en présence d'une suspension de CPs et les persulfates, pour cela, des suspensions du IBP/CPs (5×10^{-5} M , 1g.L^{-1}) ont été agitées, en présence de 10^{-3} M de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Les résultats ont montré que la disparition de l'IBP dans le système IBP/CP1/S₂O₈²⁻ et IBP/CP2/ S₂O₈²⁻ est de l'ordre de 9% est parfaitement attribuée à la réaction obtenue par le système IBP/S₂O₈²⁻ à l'obscurité (*figure III.78*).

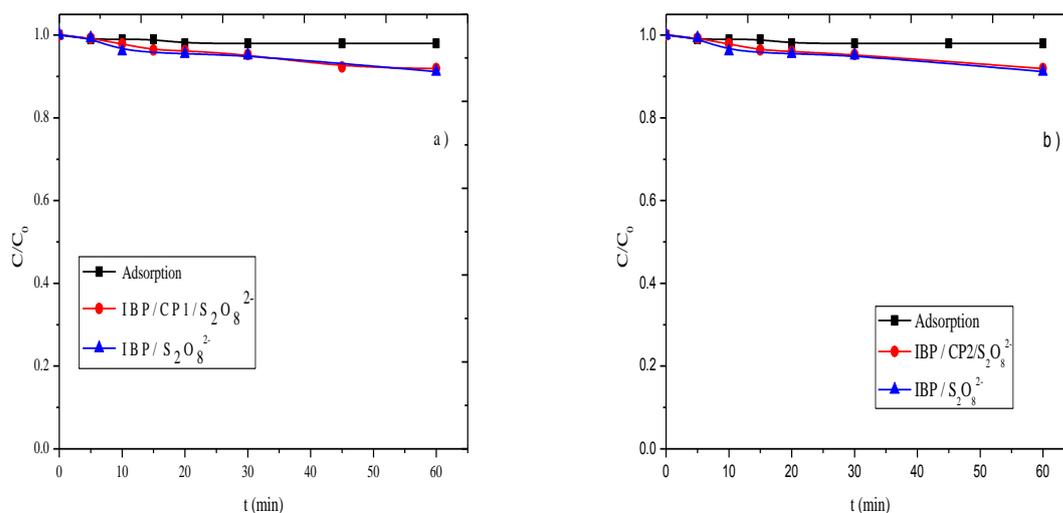


Figure III.78 : Cinétique de disparition de l'IBP dans les mélanges IBP-CPs- $S_2O_8^{2-}$ à l'obscurité
 (a) IBP/CP1/ $S_2O_8^{2-}$ (5×10^{-5} M; 1g/L; 10^{-3} M, pH = 4,5)
 (b) IBP/CP2/ $S_2O_8^{2-}$ (5×10^{-5} M; 1g/L; 10^{-3} M, pH = 4,5)

Les chromatogrammes du mélange IBP-CPs- $S_2O_8^{2-}$ (5×10^{-5} M; 1g/L ; 10^{-3} M) à l'obscurité montrent aucune diminution du pic parent et aucune formation de photoproduits dans les deux systèmes IBP/CP1/ $S_2O_8^{2-}$ et IBP/CP2/ $S_2O_8^{2-}$ pareille à ce qui a été obtenu dans le système simple (cf III.3.1). Ces résultats concordants sont en faveur d'une simple adsorption à la surface des CPs.

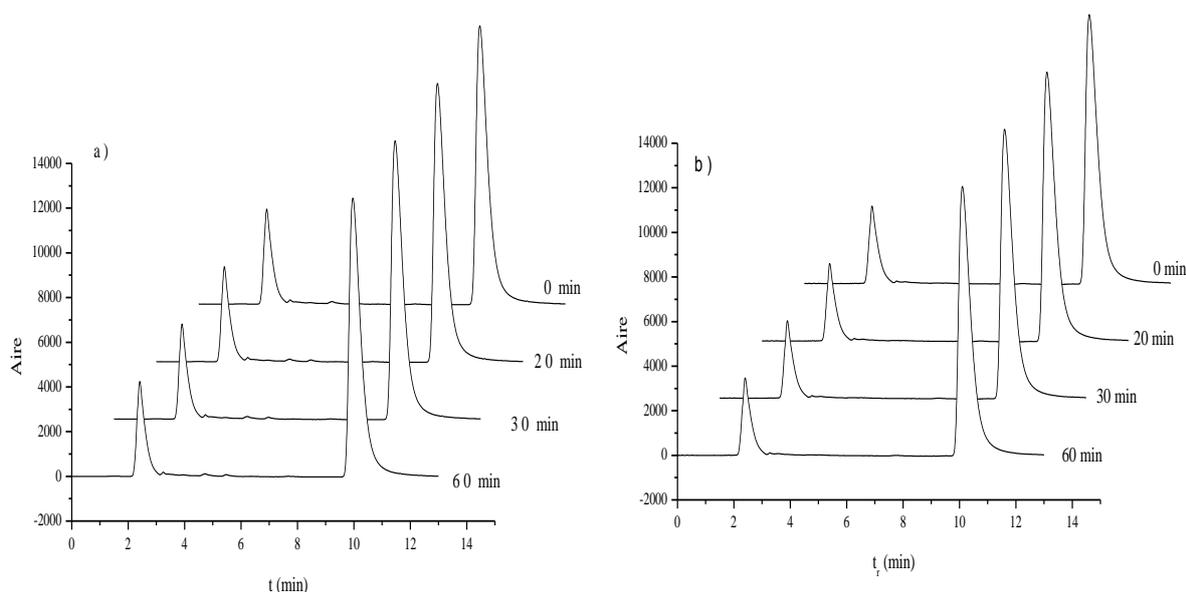


Figure III.79 : Chromatogrammes enregistrés à l'obscurité du mélange IBP-CPs- $S_2O_8^{2-}$
 (a) : IBP/CP1/ $S_2O_8^{2-}$ (5×10^{-5} M; 1g/L ; 10^{-3} M ; pH = 4,5 ; $\lambda = 221$ nm ; ACN/H₂O 50/50 + 0,01% acide acétique) ;
 (b) : IBP/CP2/ $S_2O_8^{2-}$ (5×10^{-5} M ; 1g/L ; 10^{-3} M ; pH = 4,5 ; $\lambda = 221$ nm ; ACN/H₂O 50/50 + 0,01% acide acétique)

III.4.2.2. Etude du mélange CPs/IBP/S₂O₈²⁻ sous irradiation

La dégradation photocatalytique du produit pharmaceutique IBP en présence de CP1/S₂O₈²⁻/UV et CP2/ S₂O₈²⁻/UV a été réalisée en utilisant les mêmes systèmes d'irradiation que les systèmes précédents dans les mêmes conditions expérimentales.

Basé sur les résultats illustrés dans la (*figure III.80*), il ressort que le taux de dégradation de l'IBP (a) photolyse du persulfate ($0,0016 \text{ min}^{-1}$ 8 % de dégradation après 60 min), (b) photocatalyse avec CP1 sans ajout d'utilisation d'oxydant ($2,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 84 % de dégradation en 60 min), (c) photocatalyse CP1/ H₂O₂ ($7,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 97,1 % de dégradation à 60 min), et (d) photocatalyse au CP1/persulfate ($2,5 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$, > 99 % de dégradation à 15 min de traitement) a confirmé l'activation du catalyseur ($2,5 \times 10^{-1} > 2,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) avec une réactivité et un pourcentage de dégradation supérieurs à ceux du peroxyde d'hydrogène ($2,5 \times 10^{-1} > 7,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, atteignant > 99 % de dégradation en 15 min au lieu de 60 min). Le PS augmente l'efficacité du catalyseur, ainsi que leur réactivité plus forte en tant que espèces oxydantes versus peroxyde d'hydrogène [31]. Ce résultat est conforme à la littérature affirmant que les radicaux SO₄^{•-} sont sélectifs vis-à-vis des groupes chimiques (amines, composés aromatiques) et leur potentiel redox voisin au •OH ($E_{\bullet\text{OH}} = +2,8 \text{ eV}$, $E_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = +2,6 \text{ eV}$).

Dans le système IBP/CP2/S₂O₈²⁻ le taux de dégradation atteint 97,7% au bout de 15 min d'irradiation. Constatant que CP2 moins efficace pour la dégradation de l'IBP comparant à CP1 dans tous les systèmes étudiés IBP/CP2/H₂O₂ ($2,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 77,1%), IBP/CP2 ($1,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, 70,6%).

Les résultats mettent en exergue l'efficacité du système utilisé où le persulfate a exergé son pouvoir catalytique en activant par le Zn. Ceci est bien illustré en terme cinétique comme le montre le *tableau III.19*.

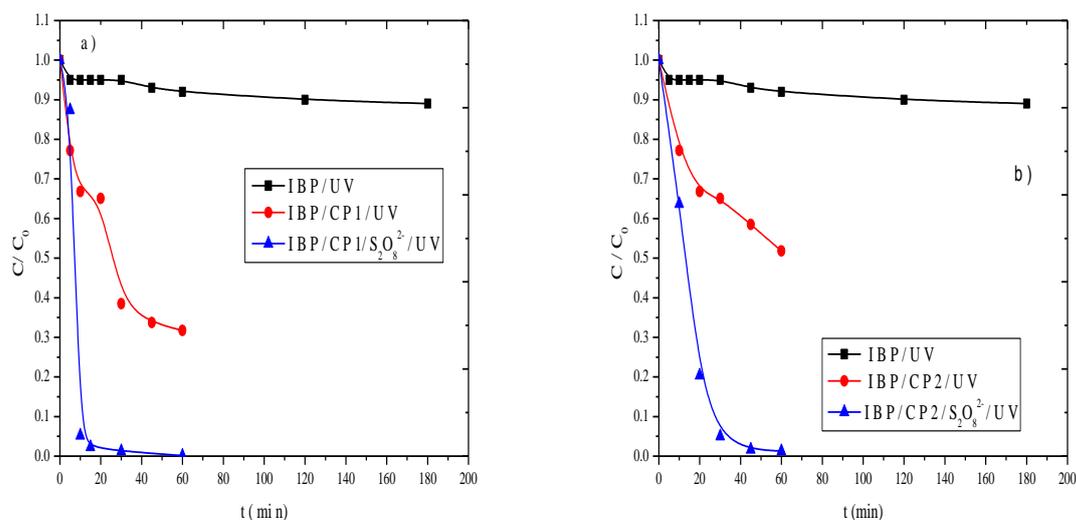


Figure III.80 : Disparition de l'IBP lors de l'irradiation à 365 nm des mélanges IBP – CPs- $S_2O_8^{2-}$.
 (a) : IBP-CP1- $S_2O_8^{2-}$ (5×10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M ; pH = 4,5) ; (b) : IBP-CP2- $S_2O_8^{2-}$ (5×10^{-5} M ; 1 g/L ; 10^{-3} M ; pH = 4,5).

Tableau III.19: Constante de vitesse et temps de demi-vie de disparition de l'IBP dans le mélange CPs/IBP, CPs/IBP/ H_2O_2 et CPs/IBP/ $S_2O_8^{2-}$.

	CPs/UV			CPs/ H_2O_2 /UV			CPs/ $S_2O_8^{2-}$ /UV		
	R^2	K (min^{-1}) 10^{-3}	$t_{1/2}$ (min)	R^2	K (min^{-1}) 10^{-3}	$t_{1/2}$ (min)	R^2	K (min^{-1}) 10^{-1}	$t_{1/2}$ (min)
CP1	0,95	2,3x 10^{-3}	30,13	0,97	7,8x 10^{-3}	8,88	0,92	2,5x 10^{-1}	2,77
CP2	0,94	1,2x 10^{-3}	57,76	0,96	2,1x 10^{-3}	33	0,96	9×10^{-2}	7,7

III.3.4.2.3 Etude paramétrique

✓ Effet de la concentration des persulfates

L'influence de la concentration en persulfate sur la cinétique de dégradation de l'IBP ($5 \cdot 10^{-5}$ M) en présence des CPs (1 gL^{-1}) a été étudiée en utilisant différentes concentrations allant de 10^{-4} à 10^{-2} M. Les cinétiques de disparition d'IBP sont présentées dans **figure III.81**.

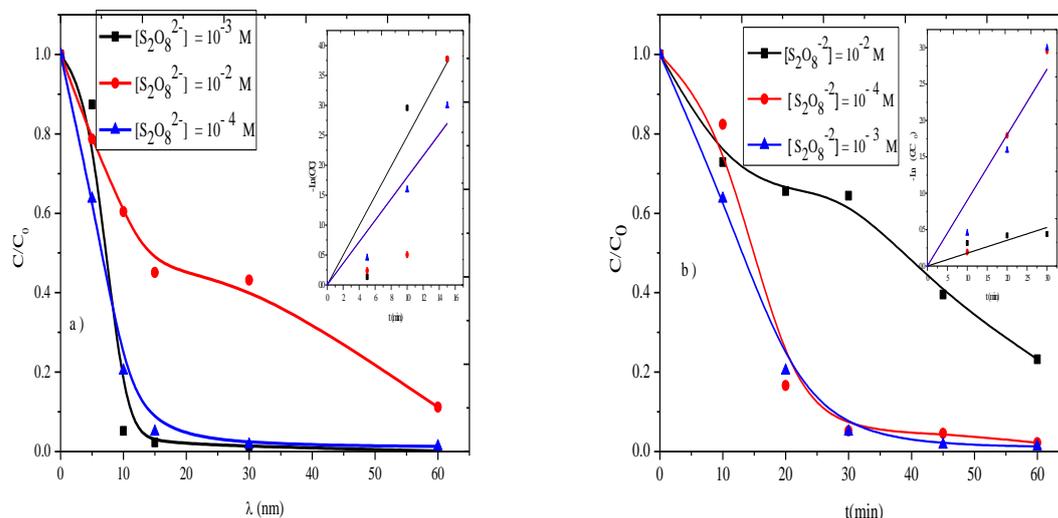


Figure III.81 : Cinétique de dégradation du système IBP-CPs- $S_2O_8^{2-}$ lors de l'irradiation à 365 nm
 (a) : IBP /CP1 / $S_2O_8^{2-}$ ($0,05 \text{mM} \cdot 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; pH=4,5) (b) : IBP /CP2 / $S_2O_8^{2-}$ (5×10^{-5} M ; $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; pH = 4,5) à différentes concentrations de $S_2O_8^{2-}$

Tableau III.20 : Constante de vitesse et temps de demi-vie de disparition de l'IBP dans le mélange
(a) : CP1/IBP/S₂O₈²⁻ , (b) : CP2/IBP/ S₂O₈²⁻.

	10 ⁻⁴			10 ⁻³			10 ⁻²		
	R ²	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ²	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)
CP1	0.96	1,8x10 ⁻¹	3.85	0,7	1.8x10 ⁻¹	3.85	0.91	2.5x10 ⁻¹	2.77
CP2	0.82	7.6x10 ⁻²	9.12	0.96	9x10 ⁻²	7,7	0.95	2.3x10 ⁻²	30.13

Les résultats ont montré que le PS amélioré la cinétique de la photocatalyse avec une tendance similaire au procédé H₂O₂. La meilleure photodégradation a été réalisée en présence de 10⁻³ M de S₂O₈²⁻ pour les deux systèmes IBP/ CP1/S₂O₈²⁻ et IBP/CP2/S₂O₈²⁻ pour lesquels un rendement de 99,9 % et 98,7 % a été obtenu. En effet, à travers les cinétiques obtenues, il apparaît que la vitesse de disparition de l'IBP augmente nettement avec l'augmentation de la concentration en persulfate jusqu'à une valeur optimale de 10⁻³ M.

L'activité du catalyseur est augmentée avec le PS en raison de l'inhibition de la recombinaison, et d'auto-décomposition et de processus de Fenton hétérogènes similaire à H₂O₂ (Zn²⁺ mesurée pour les deux concentration 10⁻⁴ M et 10⁻³ M : 7x10⁻⁶–9x10⁻⁶ g.ml⁻¹ après 60 min de traitement dans toutes les expériences . Une concentration plus élevée en persulfate (10⁻² M) ralentit la dégradation de l'IBP.

Il a été rapporté dans la littérature que la surface du polymère peut jouer le rôle de piège pour le radical sulfate comme il est connu pour le radical hydroxyle soit en solution soit à la surface du polymère [36].



D'autres réactions d'auto-inhibition peuvent être initiées pour des concentrations élevées de persulfate, telles que la recombinaison de groupements sulfate pour générer l'anion persulfate [37] ou la réaction des groupements ·OH et SO₄^{·-} avec l'anion persulfate pour générer le radical persulfate qui est moins oxydant que les radicaux ·OH et le SO₄^{·-} [38].



✓ Effet de pH :

Selon les travaux déjà publiés concernant l'effet du pH sur le processus d'activation des persulfates, les résultats suggèrent que le SO₄^{·-} est le prédominant radical à pH <7; les deux radicaux SO₄^{·-} et HO• sont présents à pH 9 ; HO• est le radical prédominant à un pH plus basique (c'est-à-dire pH12). Ces observations sont en accord avec les résultats de l'ESR rapporté par Dogliotti et Hayon (1967) [39] et

Normal et al.(1970),[40] qui ont rapporté que, lorsque le pH augmente (par exemple, > 8,5), la transformation du $\text{SO}_4^{\cdot-}$ à HO^{\cdot} devient de plus en plus importante.

Dans notre cas, il est nécessaire de comprendre l'effet du pH sur l'activation catalytique du système CPs/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pour la dégradation de l'IBP. Les résultats présentés dans **figure III.82** montrent que l'IBP a été complètement dégradé en 30 min à pH compris entre 2,8 et 8,9. Ceci indique que l'oxydation catalytique du IBP se déroule efficacement sur une large gamme de pH (de l'acide à l'alcalin).

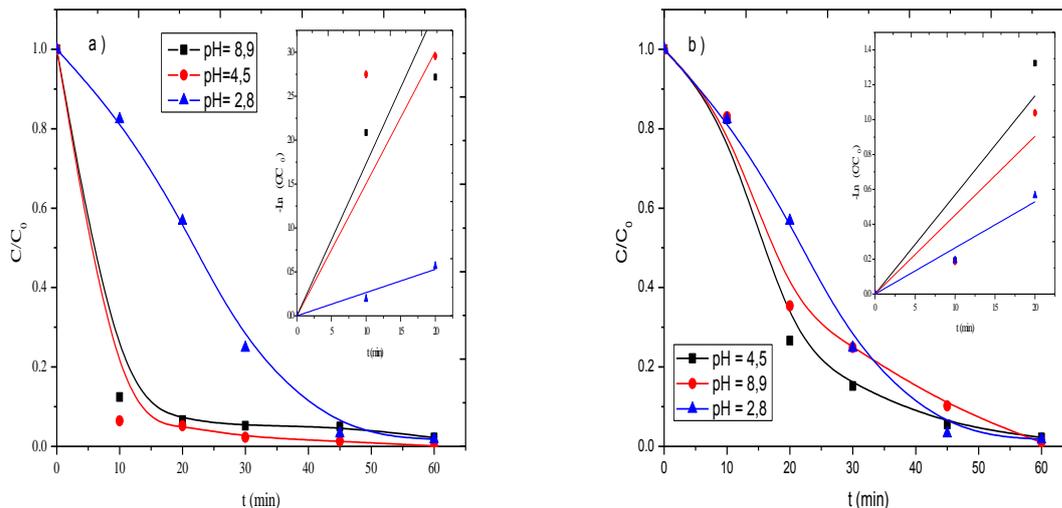


Figure III.82 : Cinétique de dégradation de l'IBP dans le mélange (a) : CP1/IBP/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (1g.L^{-1} ; $5 \times 10^{-5}\text{ M}$; 10^{-3} M) , (b) : CP2/IBP/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (1g.L^{-1} ; $5 \times 10^{-5}\text{ M}$; 10^{-3} M) en fonction du différents pH

Pendant ce temps, la concentration de zinc était de $9 \times 10^{-6}\text{ g.ml}^{-1}$ à pH 2,8 et d'environ $7 \times 10^{-6}\text{ g.ml}^{-1}$ ce confirme la participation des réactions fenton-like homogènes dans ce système.

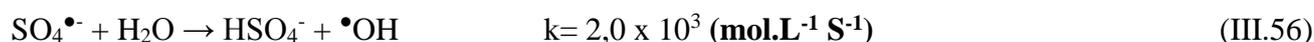
Pour contraster le système Fenton et Zn^{2+}/PS , Rimi Sharma et al. [9] ont étudié la dégradation de polluant organique Rémazol Noir 5. Les résultats montrent que ces deux types de polluants dans le système Zn^{2+}/PS ont un effet de dégradation meilleur, par le procédé Fenton dans un pH exigé plus élevé. Le système Zn^{2+}/PS a prouvé une efficacité dans une large gamme de pH variant de 2,0 à 9,0 avec un bon rendement de traitement. G.P. Anipsitakis et al, [41] ont aussi étudié les performances de dégradation de 2,4-Dichlorophenol (2,4-DCP) dans le système Fenton et Système Zn^{2+}/PS dans des conditions d'éclairage et dans le noir. Les résultats ont montré que le taux d'élimination du 2,4-D dans le système Zn^{2+}/PS en absence de lumière pendant 48 min était de 86 %, et il était complètement dégradé dans le cas de présence de la lumière. Dans les mêmes conditions, la vitesse de dégradation du 2,4-D par le système Fenton dans l'obscurité a été seulement 17 %. Les résultats prouvent que la technologie d'oxydation avancée basée sur le radical sulfate est supérieur au système Fenton traditionnel. Concernant la dynamique et le mécanisme de réaction du $\text{Zn}^{2+}/\text{système PS}$, les chercheurs

sont généralement d'accord sur un mécanisme de réaction radicalaire en chaîne proposé par Kim's équipe : le Zn^{2+} active d'abord le PS pour produire du $SO_4^{\bullet-}$ et du Zn^+ , et la réaction générée par le Zn^{2+} peut être réduit par le PS à un cycle catalytique formé par le Zn^{2+} [42-44].

Cependant, il est très intéressant de constater que la dégradation de l'IBP était assez différente à différentes valeurs de pH initiales dans cette étude. Ce fait révèle que le processus catalytique photo-fenton-like hétérogène participe à la réaction de dégradation de l'IBP dans ce système.

Il est remarquable que le pH initial de 4,5 ait montré une supériorité performances antérieures sur l'élimination de l'IBP, où 99,9 % de la dégradation de l'IBP a été atteint en 15 min pour le système IBP/CP1/S₂O₈²⁻ et l'IBP a disparu de la solution en 60 min pour le système IBP/CP2/S₂O₈²⁻. Ceci est cohérent avec d'autres résultats où le taux le plus élevé de dégradation du polluant organique a été atteint à un pH initial compris entre 4,01 et 6,06 [36,45].

D'autre part, $SO_4^{\bullet-}$ se convertirait directement en $\bullet OH$ via la réaction avec l'ion hydroxyle (Eq. (III.55)) et l'eau (Eq. (III.56)) dans presque toutes les conditions neutres et alcalines [46]. Fourman et al. [47] ont tenté de dégrader éther méthylique par un persulfate activé par un alcali, et les résultats ont montré que le taux de dégradation des composés organiques l'éther méthylique a augmenté avec l'augmentation de la valeur de pH. Afin de contrôler le coût, la technologie de l'activation alcaline est principalement utilisée pour traiter les eaux usées alcalines.



✓ Effet de la concentration du substrat

Pour mettre en exergue l'influence de la concentration du substrat sur le déroulement de la réaction photochimique au même titre que les polymères précédents, des expériences ont été effectuées sous différentes concentrations initiales d'IBP dans le mélange CPs (1 g.L⁻¹ ; pH=4.5).

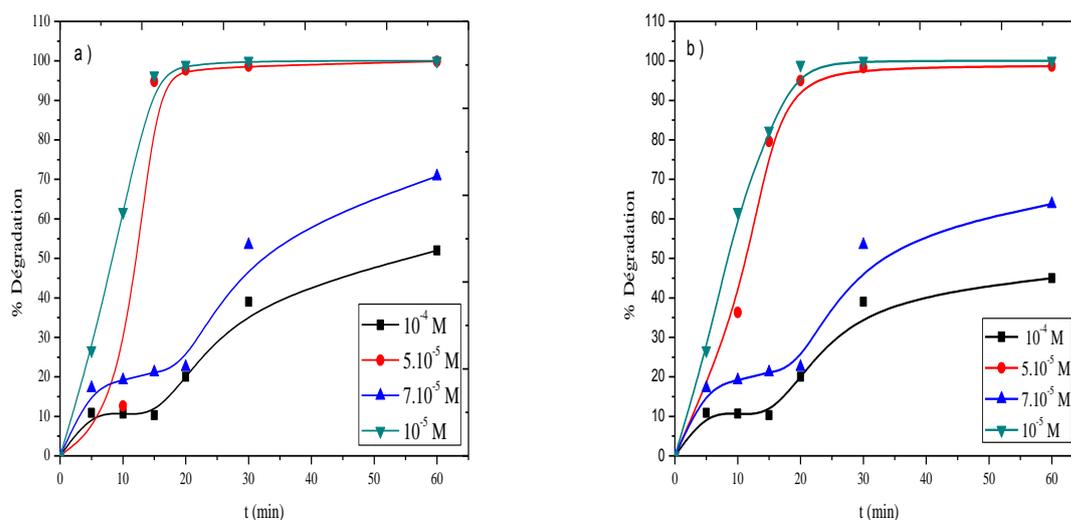


Figure III.83 : Disparition de l'IBP lors de l'irradiation à 365 nm du système IBP-CPs-S₂O₈²⁻ pour différentes concentrations de l'IBP (a) : IBP-CP1-S₂O₈²⁻ (5x10⁻⁵ M ; 1g/l ; 10⁻³ m ; pH =4,5), (b) : IBP-CP2-S₂O₈²⁻ (5x10⁻⁵ M ; 1g/l ; 10⁻³ M ; pH =4,5)

L'allure des courbes de dégradation reste globalement inchangée en augmentant la concentration du substrat (**figure III.89**). Cependant, les courbes font apparaître clairement que la dégradation de l'IBP prend un temps plus long lorsque la concentration initiale est élevée. Cette observation se traduit par la diminution continue de la constante de vitesse k comme il est résumé dans le **tableau III.21**.

Tableau III.21 : Constante de vitesse de disparition de l'IBP dans le mélange (a) : CP1/IBP/ S₂O₈²⁻, (b) : CP2/IBP/ S₂O₈²⁻ en fonction des concentrations de l'IBP.

(a) CP1/IBP/ S ₂ O ₈ ²⁻				
	10 ⁻⁵	5x10 ⁻⁵	7x10 ⁻⁵	10 ⁻⁴
K (min ⁻¹)	0.82±0.01	0.06±0.02	0.04±0.02	0.009±0.01
% Dégradation	100	99.9	70.8	52
(b) CP2/IBP/ S ₂ O ₈ ²⁻				
K (min ⁻¹)	0.95±0.04	0.85±0.11	0.80±0.14	0.74±0.01
% Dégradation	100	98.7	63.8	45

Ceci est dû à la compétition entre l'IBP et les sous-produits de réaction, une telle compétition devient plus importante à des concentrations plus élevées.

III.4.2.4. Etude analytique

L'irradiation du mélange IBP / CPs / S₂O₈²⁻ à 365nm conduit à un mélange complexe de photoproduits. Des séries de chromatogrammes obtenus au cours du traitement de l'IBP sont présentées sur la **figure**

III.84. Les chromatogrammes mettent en évidence la disparition progressive de la molécule mère, accompagnée de la formation de photoproduits.

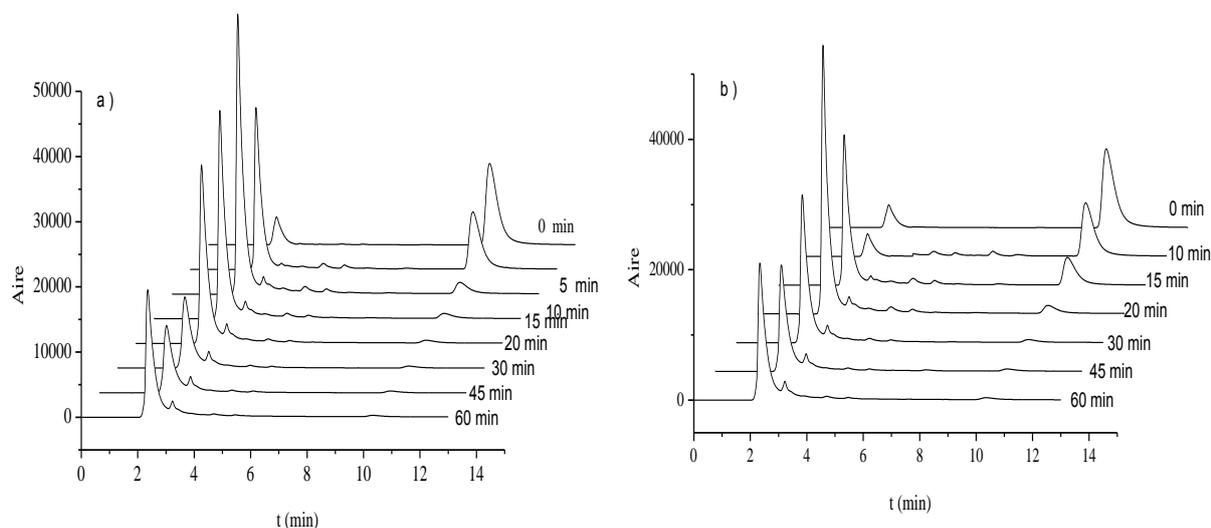


Figure III.84 : Chromatogrammes enregistrés lors de l'irradiation à 365 nm du mélange IBP-CPs- $S_2O_8^{2-}$ (a) : IBP-CP1- $S_2O_8^{2-}$ ($5 \times 10^{-5} M$; 1g/L ; $10^{-3} M$ à pH = 4,5 ; $\lambda = 221 nm$; ACN/ H_2O 60/40 + 0,01% acide acétique), (b) : IBP-CP2- $S_2O_8^{2-}$ ($5 \times 10^{-5} M$; 1g/L ; $10^{-3} M$ à pH = 4,5 ; $\lambda = 221 nm$; ACN/ H_2O 60/40 + 0,01% acide acétique)

La comparaison des chromatogrammes enregistrés lors de la dégradation de l'IBP en présence des différents systèmes montre la formation de différents intermédiaires regroupés dans le **tableau III.22**.

Tableau III.22 : Sous-produits formés lors de la dégradation de l'IBP par les trois systèmes étudiés.

Système IBP/CPs/UV										
t_r (min)	2.63	3.20	3.80	4.38	4.55	5.04	5.20	5.76	5.90	6.91
CP1	SP1	SP2	SP3	SP4		SP5		SP6		SP7
CP2		SP'1	SP'2		SP'3		SP'4		SP'5	
Système IBP/CPs/ H_2O_2										
t_r (min)	2.68	3.22	4.53	5.21	5.72	5.83				
CP1		SP1	SP2	SP3	SP4					
CP2	SP'1	SP'2	SP'3	SP'4		SP'5				
Système IBP/CPs/ $S_2O_8^{2-}$										
t_r (min)		3.23	3.46	3.94	4.72	5.48	5,55			
CP1		SP1	SP2	SP3	SP4	SP5				
CP2		SP'1	SP'2	SP'3	SP'4		SP'5			

✓ Identification des sous-produits et mécanisme de dégradation

Pour bien voir les intermédiaires issus du processus photo chimique nous avons présenté le chromatogramme enregistré à 30min d'irradiation illustré sur la *figure III.85*. Le dépouillement montre la présence des sous-produits qui n'ont pas apparu dans la photodégradation de l'IBP par le système IBP/CP1/S₂O₈²⁻. Le *tableau III.23* regroupe les sous-produits de ce système avec leurs temps de rétention.

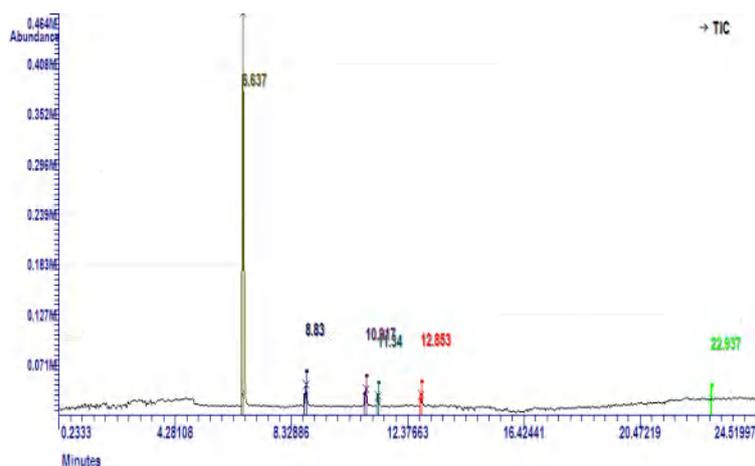
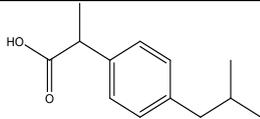
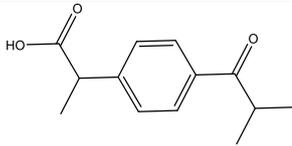
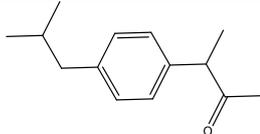
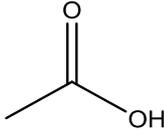
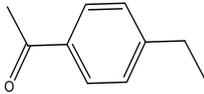


Figure III.85 : Chromatogrammes enregistrés lors de l'irradiation du mélange IBP /CP1/S₂O₈²⁻ (5×10^{-5} M ; 1 g.L^{-1} ; 10^{-3} M ; pH = 4,5 ; $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$)

Tableau III.23 : Principaux produits observés par GC-MS (mode de balayage négatif ESI) pour le système IBP/CP1 /S₂O₈²⁻ après 60 min sous irradiation 365 nm.

Nom	Molécule	M/S ([M-H] ⁻)	t _r (min)	Références
Ibuprofène		207	12.85	
oxo-ibuprofène (A)		212	10.91	[48]
4-isobutylacetophenone (4-IBPA)		177	8.83	[49,48,50]

acide Acétique		134	11.34	[48,50]
4-ethylbenzaldehyde (4-EBA)		73	6.63	[49]

III.4.2.5. Etude mécanistique

✓ Implication des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$

Pour mieux comprendre le mécanisme de dégradation, des expériences ont été menées en ajoutant des scavengers. Il est bien connu que le butanol tertiaire (TBA) et l'éthanol (EtOH) sont de bons candidats pour piéger les radicaux libres $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et $\cdot\text{OH}$ [51]. L'utilisation de deux pièges chimiques a été envisagée, Les résultats obtenus sont présentés sur la *figure.III.86*.

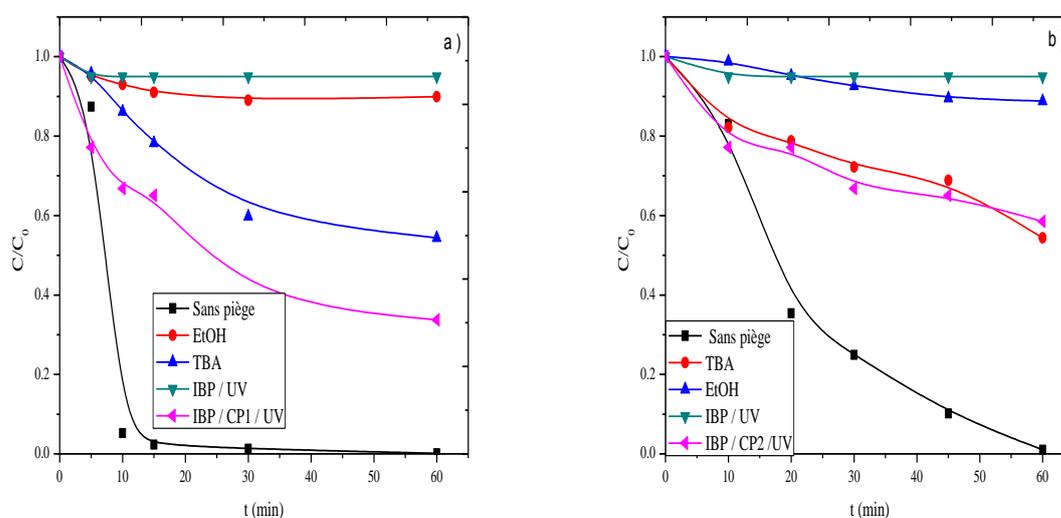
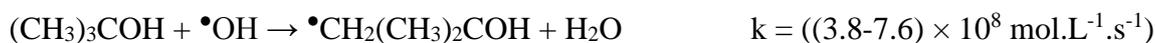


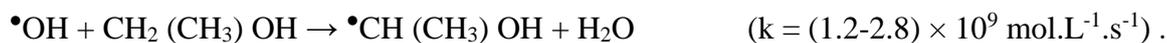
Figure III.86 : Effet du tertio butanol et le éthanol sur la photodégradation de l'IBP dans le système (a) : IBP- CPs-S₂O₈²⁻ (a) : IBP-CP1-S₂O₈²⁻ ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$; $1 \text{ g/l } 10^{-3} \text{ M}$). (b) : IBP-CP2-S₂O₈²⁻ ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$; $1 \text{ g/l } 10^{-3} \text{ M}$)

Comme prévu, la présence d'EtOH a entraîné une inhibition totale de la décomposition du l'IBP (*Figure III.86*) dans les deux systèmes IBP/CP1/S₂O₈²⁻ et IBP/CP2/S₂O₈²⁻, suggérant que $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ou $\cdot\text{OH}$ pourraient participer à ce processus d'oxydation. Il est également important de noter que le TBA a montré une inhibition plus faible de l'IBP dans des conditions identiques, révélant que $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et $\cdot\text{OH}$

sont des espèces réactives dominantes pour la dégradation de l'IBP dans les deux systèmes. TBA est principalement un piègeur pour $\bullet\text{OH}$ et montre une réactivité relativement faible au $\text{SO}_4^{\bullet-}$



Alors que l'EtOH est reconnu comme un composé sonde universel qui peut inhiber plusieurs types de radicaux, y compris $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et $\bullet\text{OH}$ [52,53]



Dans ce cas précis, il est possible de dire que les radicaux hydroxyles formés dans le milieu sont impliqués dans la dégradation de l'IBP surtout après les 10 premiers minutes d'exposition selon les **Eq III.55** et **III.56**.

Le mécanisme possible d'activation des persulfates durant la photodégradation de l'IBP en utilisant CPs a été indiqué dans la *figure III.87*.

(Kim et al., 2018) [54] ont trouvé plus de difficultés produits pendant le processus d'élimination à cause des ligands organiques incomplètement coordonnés. La caractérisation électrochimique a confirmé que les clusters formés étaient hautement réactifs pour la meilleure activité (Yongjie et al.2019) [55]. Les CPs qui fournissent plus de clusters Zn-O a joué le rôle vital dans le transfert d'électrons. Lors de l'activation du PS par les catalyseurs le système plus probablement joue le rôle d'une batterie pourrait fournir les électrons à partir des catalyseurs à $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pour générer les radicaux où le catalyseur considéré comme une cathode et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ comme une anode. Le rapport de métal obtenu lors de la photodégradation par les CPs pourrait illustrer la circulation entre le $\text{Zn}^{\text{II}}/\text{Zn}^{\text{I}}$ (Sun et al., 2019) [56]. La circulation pourrait considérablement améliorer la performance du catalyseur (Éqs. (III.57-III.58)). Cependant, la circulation ne sera pas maintenue indéfiniment tant que la stabilité des catalyseurs peut nécessairement être encore améliorée. De plus, la dissolution de zinc a également participé à l'activation de PS via les équations (III.59-III.60) (Pu et al. 2018) [57]. La proportion était inférieure au processus hétérogène parce que les clusters Zn-O des catalyseurs possédaient une excellente capacité de transfert d'électrons pour maintenir la circulation.



$\bullet\text{OH}$ pourrait être formé lors de l'hydrolyse de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (Eq. (III.61)). $\text{O}_2^{\bullet-}$ un autre radical vital pourrait être généré à partir d'anions persulfate (Eqs. (III.62-III.63)) (Furman et al., 2010)[47] ou O_2 dissous

(*éq. (III.64)*). Puis $O_2^{\bullet-}$ réagit avec le $S_2O_8^{2-}$ résiduel et génère $SO_4^{\bullet-}$ (*Eq.(III.65)*) (Chi et al., 2019) [58]. Les radicaux formés avec d'autres espèces réactives d'oxydation puis attaquer les polluants et finalement les transformer en CO_2 et H_2O .

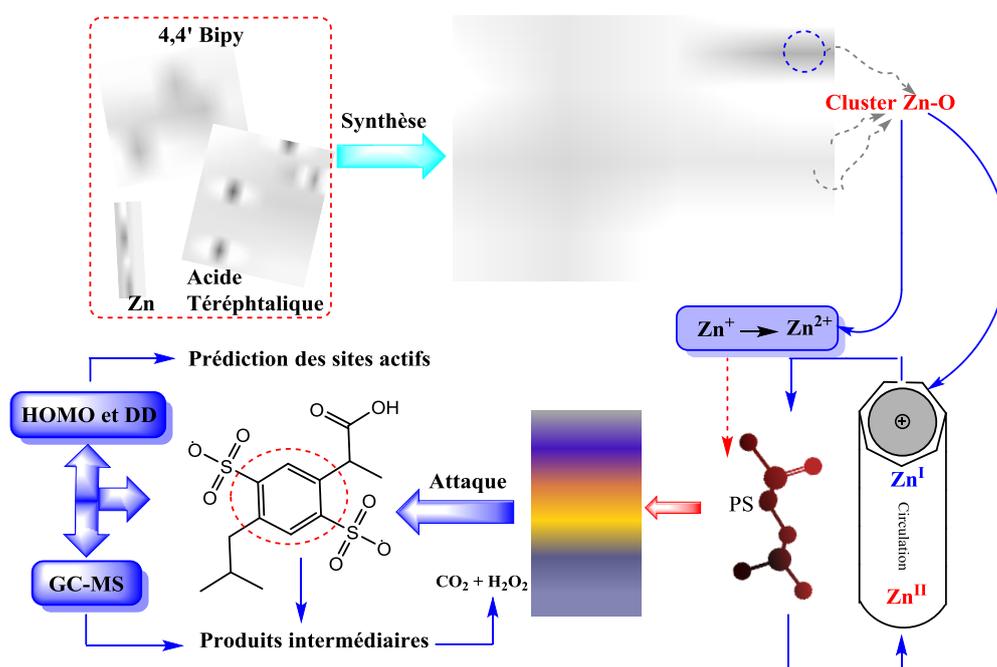
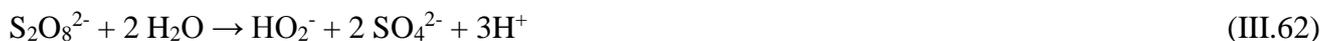


Figure III.87 : Schéma réactionnelle de la photodégradation de l'IBP-CPs- $S_2O_8^{2-}$ sous irradiation.

✓ Mécanisme de dégradation proposé

Il est clair que bien que l'IBP soit complètement ou partiellement éliminé, il n'existe que des produits de dégradation biodisponibles qui sont susceptibles de se produire. En plus de l'élimination de l'IBP et de ses sous-produits de dégradation oxydative, le besoin de savoir sur l'élimination des métabolites de l'IBP presque substantiels étant donné qu'il est insuffisamment éliminé dans le traitement des eaux usées. Divers produits de dégradation ont été générés et sont présentés. Une dégradation accrue a été notée et certains pics identifiés à l'aide de la GC-MS étaient identiques à ceux mentionnés dans (*tableau III.24*).

Le 4-IBAP a déjà été collecté dans l'environnement à l'entrée et à la sortie d'une station d'épuration tertiaire en Suède (Zorita et al., 2009) [59], et présentait une toxicité et un effet néfaste sur le système

nerveux central. Connue selon (Miranda et al, 1991) [60] (Caviglioli et al. 2002) [49]. Selon le spectre GC-MS il y a une trace d'autres produits, alors que selon la littérature la phototransformation de l'ibuprofène a montré la présence d'autres sous-produits tels : acide formique, acide pyruvique et 4-éthylbenzaldéhyde qui n'ont aucune toxicité environnementale et peuvent suggèrent que ces produits volatils se sont formés mais ne se sont pas accumulés dans la solution traitée. Cette analyse a montré la présence d'acide acétique (comme sous-produit, selon des études précédentes) est formé par la dégradation de l'acide pyruvique qui est un sous-produit de 4-IBAP cela suggère qu'il y a encore des espèces oxydantes présentes en solution, comme le $S_2O_8^{2-}$ qui contribue inévitablement à l'élimination des produits de dégradation. De plus, ce dernier comme les autres acides carboxyliques se transforme directement en CO_2 et H_2O . (N Sabri et al., 2012 ; Skoumal et al., 2009) [48,50].

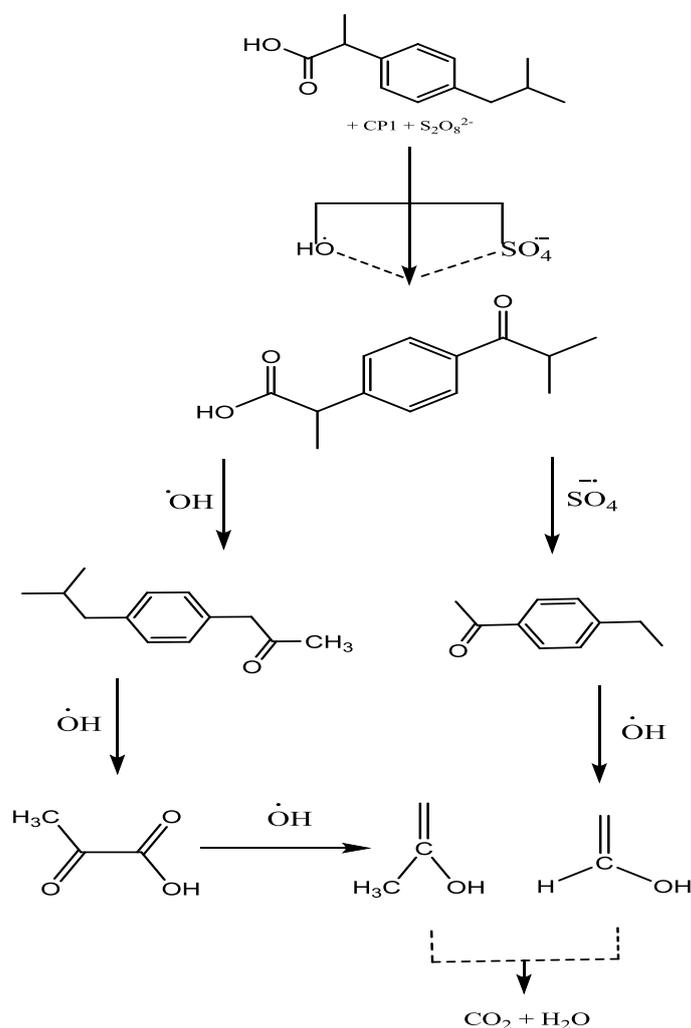


Figure III.88 : Mécanisme proposé de la dégradation de l'IBP par CPI en présence du $S_2O_8^{2-}$

III.4.2.5. Minéralisation :

La comparaison entre le taux d'abattement de la DCO dans le système CP1/IBP/ $S_2O_8^{2-}$ (100% à pH = 4.5) avec ceux obtenus dans le système CP2/IBP/ $S_2O_8^{2-}$ (76% à pH = 4.5) respectivement, confirme que l'IBP est mieux minéralisé le 1^{er} système à pH naturelle *figure III.89*.

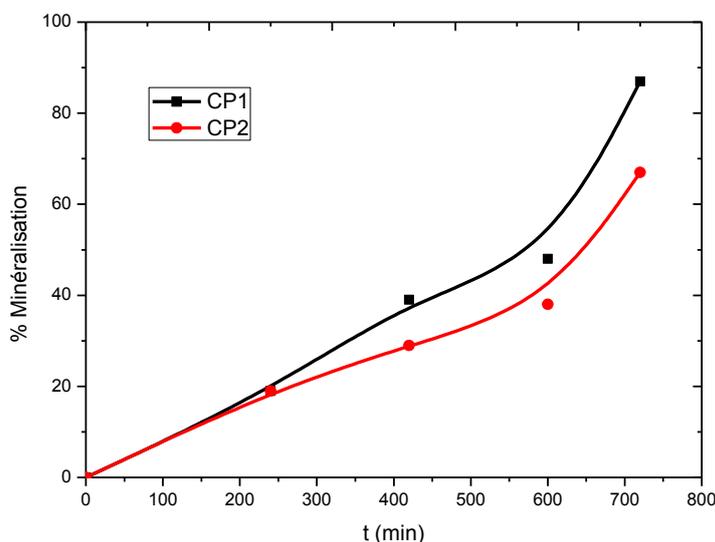


Figure III.89 : Evolution de la DCO lors de l'irradiation artificielle du mélange IBP-CPs- $S_2O_8^{2-}$ ($[IBP] = 5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[CP1] = [CP2] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, pH = 4.5 et $T = 46 \text{ }^\circ\text{C}$)

III.4.2.6. Réutilisation :

Les catalyseur 1 et 2 semblaient assez stables pendant la réaction de photodégradation et pouvait être facilement séparé par centrifugation et recyclé en l'ajoutant à la solution fraîchement préparée de chaque phototransformation pour renouveler la réaction de photodégradation. La concentration de ce polluant IBP dans l'eau est restée diminuée régulièrement même après les 5 cycles (*figure III.90*). Les diagrammes PXRD des photocatalyseurs 1 et 2 séparés après le cycle 1 et le cycle 5 correspondaient bien à ceux générés par les données de diffraction des rayons X sur monocristal de 1 et 2. Tous ces résultats ont démontré que CPs ont conservé une bonne efficacité catalytique après le cinquième cycle de la réaction.

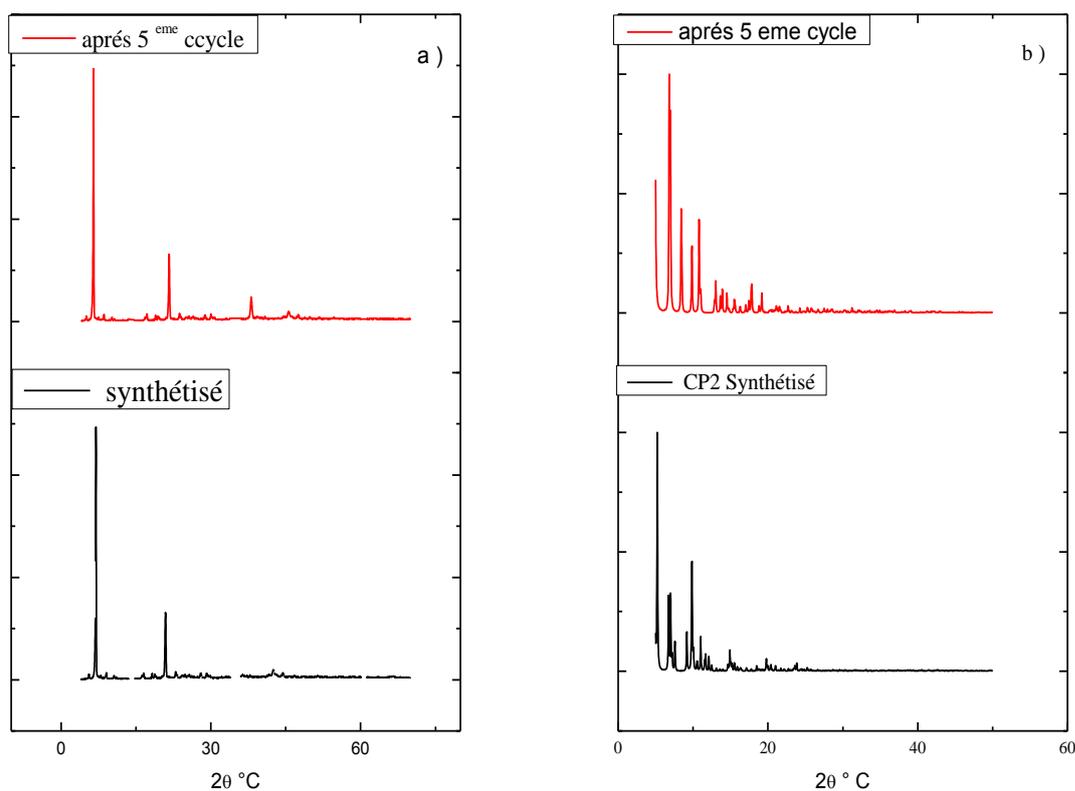


Figure III.90 : Spectre DRXP après 5 cycles d'utilisation des CPs (1g.L^{-1}) pour la dégradation de l'IBP ($5.10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$) en présence des persulfates $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$), $\text{pH} = 4.5$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Conclusion

La dégradation de l'IBP photoinduit par les polymères de coordination CPs en phase hétérogène et dans les systèmes CPs/IBP/ H_2O_2 et CPs/IBP/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a été examinée dans cette étude.

Dans une étape préliminaire l'étude des mélange CPs/IBP/ H_2O_2 (1g.L^{-1} ; $5 \times 10^{-5}\text{ M}$; 10^{-3} M) à pH (4,5) en absence de lumière a montré la formation des complexes entre les sites actifs sur la surface du catalyseur et H_2O_2 . Le système CPs/IBP/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (1g.L^{-1} ; $5 \times 10^{-5}\text{ M}$; 10^{-3} M) à pH libre (4,5) en absence de lumière, n'a montré aucune interaction entre les CPs et le substrat.

Lors de l'irradiation à 365nm des mélanges CP1/IBP/ H_2O_2 97% de l'IBP disparaissent après 60 min. Cependant, pour CP2/IBP/ H_2O_2 une telle dégradation de 77 % est atteinte après 60 minutes. Ceci est liée au comportement photochimique différent qu'a montré ces deux complexes vis-à-vis de l'IBP.

Pour optimiser les conditions expérimentales certains paramètres ont été quêtés et ont fait ressortir les conclusions suivantes -Le pH a influence non négligeable sur l'efficacité de la réaction et ceci pour les deux CPs. Le milieu acide est optimal pour ces réactions étant donné qu'il favorise les espèces actives photochimiquement.

- L'effet de l'augmentation de la concentration du H_2O_2 sur la disparition de l'IBP montre effet positif jusqu'à une concentration de 0,3mM où la dégradation ralentit. Par contre
- L'augmentation de la concentration de l'IBP diminue la cinétique de dégradation et ceci quelque soit le CP.

L'aspect mécanistique du processus photochimique a été également examiné par le biais de tertibutanol et le triethanolamine montre que :

L'addition du tertibutanol inhibe la réaction pour les deux CPs, cette inhibition est due au piégeage des radicaux hydroxyles par le tertibutanol.

L'ajout du triethanolamine a ralenti la réaction après l'élimination de l'activité des trous positifs (h^+). Ceci indique que les radicaux hydroxyles sont majoritairement responsables de la dégradation de l'ibuprofène par le procédé CPs/ H_2O_2 /UV avec la participation des trous positifs.

L'étude analytique réalisée par GC-MS a permis d'identifier les photoproduits issus de la photodégradation de l'IBP par le photocatalyseur CP1. Où un mécanisme de dégradation a été proposé. Afin de vérifier la persistance de l'IBP et ses intermédiaires dans le système CPs/ H_2O_2 /UV, des études de minéralisation ont été réalisées par le biais de la DCO. Les résultats obtenus montrent que 12 heures étaient suffisantes pour la minéralisation IBP/CP1/ H_2O_2 (92% à pH = 4.5) IBP/CP2/ H_2O_2 (87% à pH 4.5) respectivement de notre polluant.

L'étude du système combiné CPs/IBP/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a été également étudié par ajout du persulfate au système précédent.

Une étude préliminaire en absence de lumière a été examinée. Les résultats montrent que le mélange CPs/IBP/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est stable à l'obscurité et n'a montré aucune interaction entre les deux CPs et le substrat.

L'étude photochimique du système CPs/IBP/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ a montré une amélioration du processus due à la formation supplémentaire d'espaces réactives. Cette amélioration augmente avec l'augmentation de la dose de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ jusqu'à une concentration optimale 10^{-3} M pour les deux CPs. Au-delà de cette concentration un ralentissement a été observé. L'optimisation du pH indiquant que l'oxydation catalytique de l'IBP se déroule efficacement sur une large gamme de pH (de l'acide à l'alcalin) en système CPs / PS.

La comparaison des chromatogrammes enregistrés lors de la dégradation de l'IBP en présence des deux CPs montre la formation de différents intermédiaires.

Références

- [1] Mao, J., Quan, X., Wang, J., Gao, C., Chen, S., Yu, H., & Zhang, Y. (2018). Enhanced heterogeneous Fenton-like activity by Cu-doped BiFeO₃ perovskite for degradation of organic pollutants. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 12(6), 1-10.
- [2] Wang, Y., Zhao, H., & Zhao, G. (2015). Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants. *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, 396-406.
- [3] He, J., Yang, X., Men, B., & Wang, D. (2016). Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of environmental sciences*, 39, 97-109.
- [4] Lu, H., Zhu, Z., Zhang, H., Zhu, J., Qiu, Y., Zhu, L., & Küppers, S. (2016). Fenton-like catalysis and oxidation/adsorption performances of acetaminophen and arsenic pollutants in water on a multimetal Cu–Zn–Fe-LDH. *ACS applied materials & interfaces*, 8(38), 25343-25352.
- [5] Velichkova, F. A. (2014). *Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques* (Doctoral dissertation).
- [6] Wu, X., Luo, B., Chen, F., & Yang, F. (2018). Heterogeneous Fenton degradation of azo dye 4BS over Co–Mn–Fe ternary hydrotalcites. *Chemical Papers*, 72(10), 2433-2441.
- [7] Xu, X., Chen, W., Zong, S., Ren, X., & Liu, D. (2019). Magnetic clay as catalyst applied to organics degradation in a combined adsorption and Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal*, 373, 140-149.
- [8] Yan, J., Chen, Y., Gao, W., Chen, Y., Qian, L., Han, L., & Chen, M. (2019). Catalysis of hydrogen peroxide with Cu layered double hydrotalcite for the degradation of ethylbenzene. *Chemosphere*, 225, 157-165.
- [9] Sharma, R., Kumar, V., Bansal, S., & Singhal, S. (2015). Assortment of magnetic nanospinels for activation of distinct inorganic oxidants in photo-Fenton's process. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 402, 53-63.
- [10] El-sharkawy, R. G., El-din, A. S. B., & Etaiw, S. E. D. H. (2011). Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative decolorization of Acid-Blue 92 using bimetallic metal–organic frameworks. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79(5), 1969-1975.
- [11] Daneshvar, N., Behnajady, M. A., & Asghar, Y. Z. (2007). Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 275-279.
- [12] Hsueh, C. L., Huang, Y. H., Wang, C. C., & Chen, C. Y. (2005). Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere*, 58(10), 1409-1414.

- [13] Machulek Jr, A., Quina, F. H., Gozzi, F., Silva, V. O., Friedrich, L. C., & Moraes, J. E. (2012, February). Fundamental mechanistic studies of the photo-Fenton reaction for the degradation of organic pollutants. In *Organic pollutants ten years after the Stockholm convention-environmental and analytical update* (pp. 271-292). InTech.
- [14] Shanavas, S., Priyadharsan, A., Gkanas, E. I., Acevedo, R., & Anbarasan, P. M. (2019). High efficient catalytic degradation of tetracycline and ibuprofen using visible light driven novel Cu/Bi₂Ti₂O₇/rGO nanocomposite: kinetics, intermediates and mechanism. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 72, 512-528.
- [15] Lei, Z. D., Wang, J. J., Wang, L., Yang, X. Y., Xu, G., & Tang, L. (2016). Efficient photocatalytic degradation of ibuprofen in aqueous solution using novel visible-light responsive graphene quantum dot/AgVO₃ nanoribbons. *Journal of Hazardous Materials*, 312, 298-306.
- [16] Xiao, Z., Wang, Y., Huang, Y. C., Wei, Z., Dong, C. L., Ma, J., ... & Wang, S. (2017). Filling the oxygen vacancies in Co₃O₄ with phosphorus: an ultra-efficient electrocatalyst for overall water splitting. *Energy & Environmental Science*, 10(12), 2563-2569.
- [17] Liu, S. H., & Tang, W. T. (2020). Photodecomposition of ibuprofen over g-C₃N₄/Bi₂WO₆/rGO heterostructured composites under visible/solar light. *Science of The Total Environment*, 731, 139172.
- [18] Liu, S., Zhang, Z., Liu, Q., Luo, H., & Zheng, W. (2002). Spectrophotometric determination of vitamin B1 in a pharmaceutical formulation using triphenylmethane acid dyes. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 30(3), 685-694.
- [19] da Silva, J. C. C., Teodoro, J. A. R., Afonso, R. J. D. C. F., Aquino, S. F., & Augusti, R. (2014). Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina*. *Journal of Mass Spectrometry*, 49(2), 145-153.
- [20] Jallouli, N., Pastrana-Martínez, L. M., Ribeiro, A. R., Moreira, N. F., Faria, J. L., Hentati, O., ... & Ksibi, M. (2018). Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system. *Chemical Engineering Journal*, 334, 976-984.
- [21] Vickers, N. J. (2017). Animal communication: when i'm calling you, will you answer too?. *Current biology*, 27(14), R713-R715.
- [22] Dhakshinamoorthy, A., Li, Z., & Garcia, H. (2018). Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 47(22), 8134-8172.
- [23] Wang, D., & Li, Z. (2017). Iron-based metal-organic frameworks (MOFs) for visible-light-induced photocatalysis. *Research on Chemical Intermediates*, 43(9), 5169-5186.

- [24] Farrokhi, A., Jafarpour, M., & Najafzade, R. (2017). Phosphonate-based metal organic frameworks as robust heterogeneous catalysts for TBHP oxidation of benzylic alcohols. *Catalysis Letters*, 147(7), 1714-1721.
- [25] Walling, C. (1975). Fenton's reagent revisited. *Accounts of chemical research*, 8(4), 125-131.
- [26] Liu, C. X., Zhang, W. H., Wang, N., Guo, P., Muhler, M., Wang, Y., ... & Yang, G. (2018). Highly efficient photocatalytic degradation of dyes by a copper–triazolate metal–organic framework. *Chemistry–A European Journal*, 24(63), 16804-16813.
- [27] Daneshvar, N., Rasoulifard, M. H., Khataee, A. R., & Hosseinzadeh, F. (2007). Removal of CI Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 95-101.
- [28] House, D. A. (1962). Kinetics and mechanism of oxidations by peroxydisulfate. *Chemical reviews*, 62(3), 185-203.
- [29] Waclawek, S., Lutze, H. V., Grübel, K., Padil, V. V., Černík, M., & Dionysiou, D. D. (2017). Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review. *Chemical Engineering Journal*, 330, 44-62.
- [30] Luo, H., Zeng, Y., He, D., & Pan, X. (2021). Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chemical Engineering Journal*, 407, 127191.
- [31] Wang, C. C., Li, J. R., Lv, X. L., Zhang, Y. Q., & Guo, G. (2014). Photocatalytic organic pollutants degradation in metal–organic frameworks. *Energy & Environmental Science*, 7(9), 2831-2867.
- [32] Yin, R., Chen, Y., Hu, J., Lu, G., Zeng, L., Choi, W., & Zhu, M. (2021). Complexes of Fe (III)-organic pollutants that directly activate Fenton-like processes under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 283, 119663.
- [33] Gonçalves, N. P., Minella, M., Maillhot, G., Brigante, M., & Prevot, A. B. (2021). Photo-activation of persulfate and hydrogen peroxide by humic acid coated magnetic particles for Bisphenol A degradation. *Catalysis Today*, 361, 43-49.
- [34] Xiao, J. X., & Ma, D. Y. (2018). Syntheses, structures, luminescent and catalytic properties of two 3D metal-organic frameworks. *Inorganica Chimica Acta*, 483, 6-11.
- [35] Ding, Y., Wang, X., Fu, L., Peng, X., Pan, C., Mao, Q., ... & Yan, J. (2021). Nonradicals induced degradation of organic pollutants by peroxydisulfate (PDS) and peroxymonosulfate (PMS): Recent advances and perspective. *Science of The Total Environment*, 765, 142794.

- [36] Feng, Y., Liu, J., Wu, D., Zhou, Z., Deng, Y., Zhang, T., & Shih, K. (2015). Efficient degradation of sulfamethazine with CuCo_2O_4 spinel nanocatalysts for peroxymonosulfate activation. *Chemical Engineering Journal*, 280, 514-524.
- [37] Liang, C., & Su, H. W. (2009). Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(11), 5558-5562.
- [38] Das, T. N. (2001). Reactivity and role of $\text{SO}_5^{\cdot-}$ radical in aqueous medium chain oxidation of sulfite to sulfate and atmospheric sulfuric acid generation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(40), 9142-9155.
- [39] Dogliotti, L., & Hayon, E. (1967). Flash photolysis of per [oxydi] sulfate ions in aqueous solutions. The sulfate and ozonide radical anions. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(8), 2511-2516.
- [40] Norman, R. O. C., Storey, P. M., & West, P. R. (1970). Electron spin resonance studies. Part XXV. Reactions of the sulphate radical anion with organic compounds. *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic*, 1087-1095.
- [41] Anipsitakis, G. P., & Dionysiou, D. D. (2004). Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants. *Environmental science & technology*, 38(13), 3705-3712.
- [42] Kim, J., & Edwards, J. O. (1995). A study of cobalt catalysis and copper modification in the coupled decompositions of hydrogen peroxide and peroxomonosulfate ion. *Inorganica chimica acta*, 235(1-2), 9-13.
- [43] Pendashteh, A., Palma, J., Anderson, M., & Marcilla, R. (2015). Nanostructured porous wires of iron cobaltite: novel positive electrode for high-performance hybrid energy storage devices. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(32), 16849-16859.
- [44] Zhou, R., Zhao, J., Shen, N., Ma, T., Su, Y., & Ren, H. (2018). Efficient degradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution by peroxymonosulfate activated with magnetic spinel FeCo_2O_4 nanoparticles. *Chemosphere*, 197, 670-679.
- [45] Li, J., Xu, M., Yao, G., & Lai, B. (2018). Enhancement of the degradation of atrazine through CoFe_2O_4 activated peroxymonosulfate (PMS) process: kinetic, degradation intermediates, and toxicity evaluation. *Chemical Engineering Journal*, 348, 1012-1024.
- [46] Su, S., Guo, W., Leng, Y., Yi, C., & Ma, Z. (2013). Heterogeneous activation of Oxone by $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanocatalysts for degradation of rhodamine B. *Journal of hazardous materials*, 244, 736-742.
- [47] Furman, O. S., Teel, A. L., & Watts, R. J. (2010). Mechanism of base activation of persulfate. *Environmental science & technology*, 44(16), 6423-6428.
- [48] Sabri, N., Hanna, K., & Yargeau, V. (2012). Chemical oxidation of ibuprofen in the presence of iron species at near neutral pH. *Science of the total environment*, 427, 382-389.

- [49] Caviglioli, G., Valeria, P., Brunella, P., Sergio, C., Attilia, A., & Gaetano, B. (2002). Identification of degradation products of ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 30(3), 499-509.
- [50] Skoumal, M., Rodríguez, R. M., Cabot, P. L., Centellas, F., Garrido, J. A., Arias, C., & Brillas, E. (2009). Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes. *Electrochimica Acta*, 54(7), 2077-2085.
- [51] Li, H., Wan, J., Ma, Y., & Wang, Y. (2016). Reaction pathway and oxidation mechanisms of dibutyl phthalate by persulfate activated with zero-valent iron. *Science of the Total Environment*, 562, 889-897.
- [52] Pu, M., Ma, Y., Wan, J., Wang, Y., Wang, J., & Brusseau, M. L. (2017). Activation performance and mechanism of a novel heterogeneous persulfate catalyst: metal-organic framework MIL-53 (Fe) with Fe II/Fe III mixed-valence coordinatively unsaturated iron center. *Catalysis science & technology*, 7(5), 1129-1140.
- [53] Ma, J., Zhou, H., Yan, S., & Song, W. (2019). Kinetics studies and mechanistic considerations on the reactions of superoxide radical ions with dissolved organic matter. *Water research*, 149, 56-64.
- [54] Kim, S. Y., Kim, A. R., Yoon, J. W., Kim, H. J., & Bae, Y. S. (2018). Creation of mesoporous defects in a microporous metal-organic framework by an acetic acid-fragmented linker co-assembly and its remarkable effects on methane uptake. *Chemical Engineering Journal*, 335, 94-100.
- [55] Wan, Y., Wan, J., Ma, Y., Wang, Y., & Luo, T. (2020). Sustainable synthesis of modulated Fe-MOFs with enhanced catalyst performance for persulfate to degrade organic pollutants. *Science of the Total Environment*, 701, 134806.
- [56] Sun, W., Sun, Y., Shah, K. J., Zheng, H., & Ma, B. (2019). Electrochemical degradation of oxytetracycline by Ti-Sn-Sb/ γ -Al₂O₃ three-dimensional electrodes. *Journal of environmental management*, 241, 22-31.
- [57] Pu, M., Guan, Z., Ma, Y., Wan, J., Wang, Y., Brusseau, M. L., & Chi, H. (2018). Synthesis of iron-based metal-organic framework MIL-53 as an efficient catalyst to activate persulfate for the degradation of Orange G in aqueous solution. *Applied Catalysis A: General*, 549, 82-92.
- [58] Chi, H., Wan, J., Ma, Y., Wang, Y., Ding, S., & Li, X. (2019). Ferrous metal-organic frameworks with stronger coordinatively unsaturated metal sites for persulfate activation to effectively degrade dibutyl phthalate in wastewater. *Journal of hazardous materials*, 377, 163-171.
- [59] Zorita, S., Mårtensson, L., & Mathiasson, L. (2009). Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. *Science of the total environment*, 407(8), 2760-2770.
- [60] Miranda, M. J. (1991). Area-yield crop insurance reconsidered. *American Journal of Agricultural Economics*, 73(2), 233-242.

III.5. PHOTODEGRADATION DE L'IBP DANS LES CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES

Après avoir étudié la dégradation de l'ibuprofène au laboratoire, nous nous sommes proposé de faire une extension au milieu naturel. Pour les rapprocher des conditions environnementales naturelles, les anions inorganiques sont étudiés, comme les chlorures Cl^- , les bicarbonates HCO_3^- et les carbonates CO_3^{2-} , sont des espèces très présentes dans les eaux souterraines, et contribuent de manière significative à l'alcalinité de l'eau. L'effet de certains sels inorganiques qui se trouvent dans les eaux naturelles, (de l'hydrogénocarbonate de sodium et du sel) des solutions synthétiques sont utilisés en où différentes concentrations de ces ions sont ajoutés à la solution initiale.

Pour une approche environnementale du sort de l'ibuprofène quand il subit l'action simultanée des polymères de coordination et de la lumière, les systèmes simples IBP/CP1 et combinés (IBP/CP1/ H_2O_2 et IBP/CP1/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) ont été étudiés. De plus l'effet de quelques métaux présents naturellement dans les eaux a été abordé dans une optique d'appréhender des complexations compétitives.

Dans un premier temps les expériences ont été réalisées sur un Suntest (Suntest CPs, Atlas), émettant des irradiations en lumière polychromatique, l'appareil utilisé est un simulateur solaire permettant de reproduire le spectre d'émission solaire et par conséquent reproduire les réactions possibles dans le milieu naturel (**figure II.6**).

Le spectre d'émission du système d'irradiation est présenté sur la **figure III.91** et a été obtenu à l'aide d'un radiomètre fourni par LOT-Oriel, modèle SR-501.

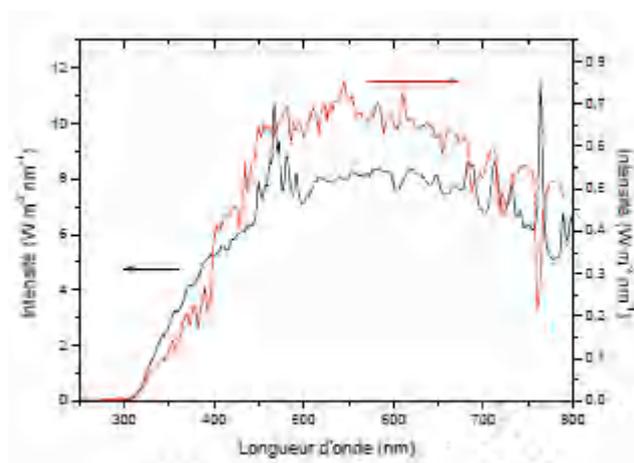


Figure III.91 : Spectre d'émission du système d'irradiation Sun test (courbe noire) et spectre d'émission solaire (courbe rouge) enregistré en mars 2018 à 14 h à Constantine [1]

A partir de ces spectres qui présentent la même allure, il a été possible de calculer l'intensité de lumière émise dans le domaine des rayonnements ultraviolets (entre 300 et 800 nm). Cette intensité est égale à

8,4 et 177,2 W.m⁻² respectivement pour le soleil et le système d'irradiation alors que classiquement cette valeur est proche de 75 W m⁻² pour le soleil dans des conditions optimales [2]. Ce résultat signifie que le système d'irradiation utilisé émet, dans ce domaine de longueurs d'onde, deux fois plus de photons que dans des conditions naturelles d'exposition. De la même façon, le calcul de l'intensité de la lumière du système d'irradiation a été réalisé entre 300 et 800 nm. Celle-ci est égale à 2088 W.m⁻² est environ 13 fois supérieure à la lumière émise à Constantine et 3 fois supérieure à celle émise dans les conditions optimales (environ 680 W.m⁻² entre 300 et 800 nm).

III.5.1 Système simple IBP/CP1

Une solution de l'IBP (5×10^{-5} M) en présence de CP1 (1 g/L) à pH = 4,5 a été exposée à la lumière simulée (Suntest) avec une température moyenne de 25°C.

L'intensité moyenne du rayonnement mesurée au cours de la réaction est de 177,2 W.m⁻². Les résultats obtenus et représentés sur la **figure III.92** montrent des cinétiques de dégradation de l'IBP similaires avec une cinétique plus prononcée sous irradiation solaire.

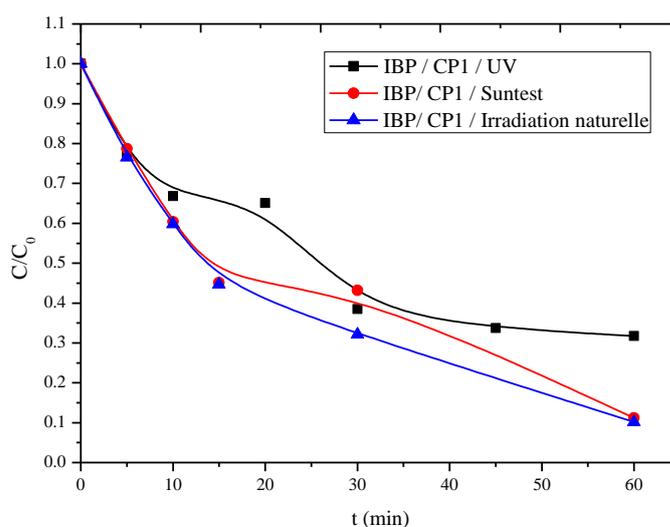


Figure III.92 : Cinétique de disparition de l'IBP dans le mélange IBP-CP1 (5×10^{-5} M ; 1 g/L ; pH = 4,5) lors d'irradiation.

- Lampe
- Suntest
- Solaire

En effet au début les cinétiques sont superposées et ceci pour les premiers huit minutes. Cependant, pour des temps plus long le système sous irradiation solaire simulé est accéléré présentant un taux d'élimination plus élevé. En effet le taux d'abattement de l'IBP sous irradiation naturelle (89.8 %) est plus important que celui obtenu en utilisant la lampe (68,8 %).

Ce résultat révèle que le processus observé en lumière artificielle peut également être vérifié dans le milieu naturel avec une cadence plus accéléré.

III.5.2 Système combiné IBP/CP1/H₂O₂

Les cinétiques de dégradation de l'IBP dans le système **IBP/CP1/H₂O₂** (5×10^{-5} M, 1 g.L^{-1} M, 10^{-3} M) présentées sur la *figure III.93* montrent un résultat similaire au système précédent où la dégradation est améliorée. En effet 98% de disparition est atteinte au bout de 30min par rapport à 84,5 % en lumière artificielle durant le même temps.

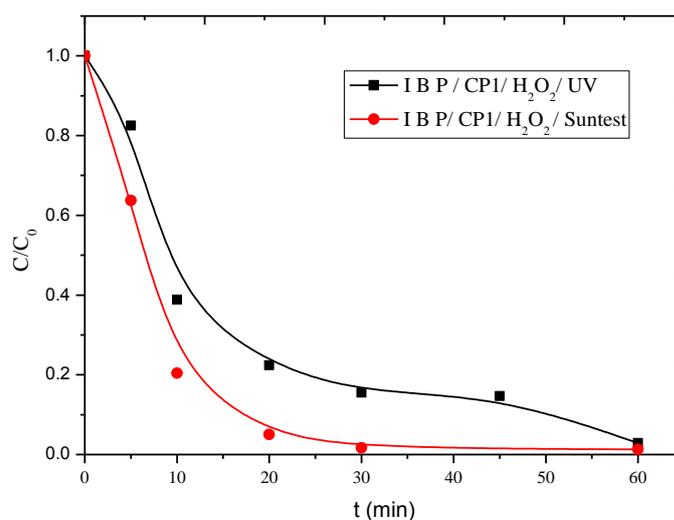


Figure III.93 : Disparition de l'IBP dans mélange IBP-CP1-H₂O₂ (5×10^{-5} M, 1 g.L^{-1} , 10^{-3} M, pH libre 4,5) lors de l'irradiation solaire simulé

La formation des radicaux ·OH a été également quantifiée et montre que la quantité formée est plus importante avec un maximum de 550 μM en 30 minutes (*figure III.94*).

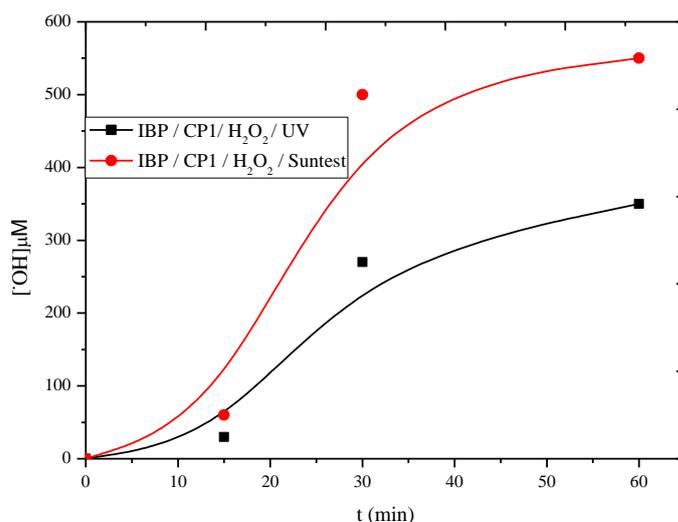


Figure III.94 : Formation des radicaux hydroxyles lors l'irradiation à 365 nm et aux irradiations simulé du système IBP-CP1- H_2O_2 (5×10^{-5} M ; 1 g.L^{-1} ; 10^{-3} M ; $pH=4,6$)

III.5.3. système combiné IBP/CP1 / $S_2O_8^{2-}$:

Nous avons également exposé le mélange **IBP/CP1 / $S_2O_8^{2-}$** (5×10^{-5} M, 1 g.L^{-1} , 10^{-3} M) pendant une heure (**figure III.95**). Une disparition de 99 % a été estimée après 10 min d'exposition ; le pseudo constante de vitesse de réaction de premier ordre K est de $0,012 \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,800$), avec une demi-vie d'environ 4 min, une valeur qui s'accorde bien avec la diversité de longueurs d'onde du spectre solaire simulé et l'efficacité du processus CPs/PS pour la dégradation de l'IBP.

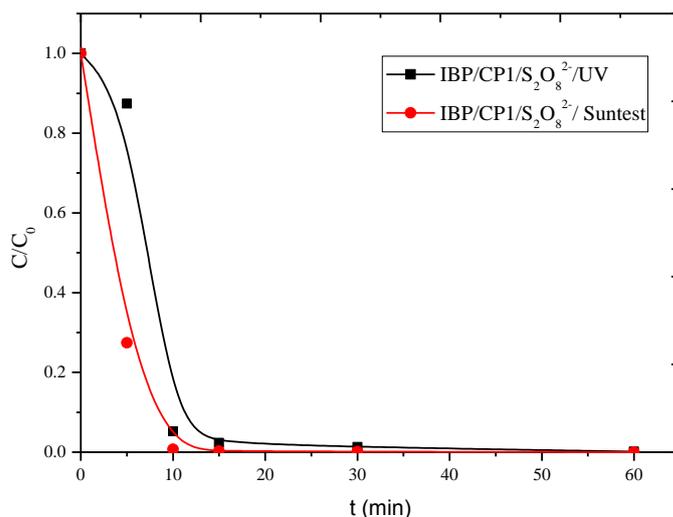


Figure III.95 : Disparition de l'IBP dans mélange IBP-CP1- $S_2O_8^{2-}$ (5×10^{-5} M, 1 g.L^{-1} , 10^{-3} M, pH libre 4,5) lors de l'irradiation solaire simulé

La détermination du peroxyde d'hydrogène et des radicaux hydroxyles, a montré la formation de ces deux espèces au sein de la solution (*figure III.96*).

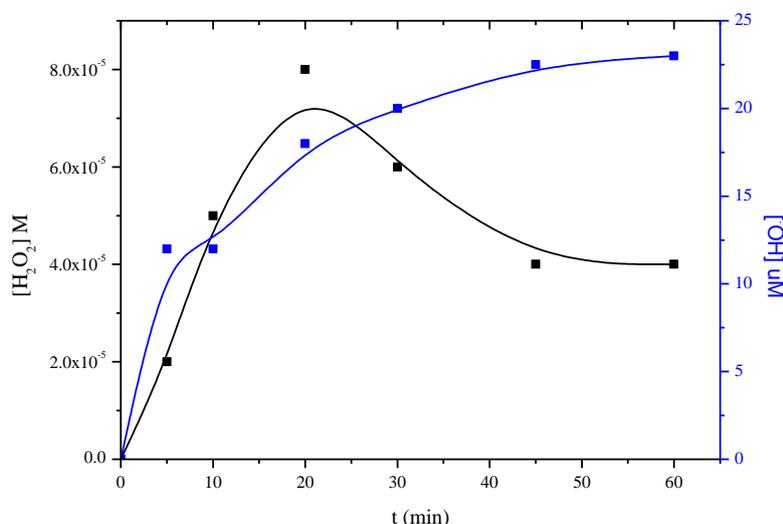


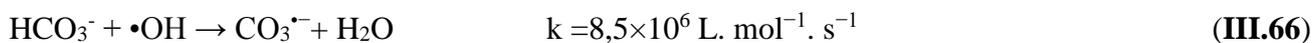
Figure III.96 : Formation des radicaux hydroxyles et du peroxyde d'hydrogène lors aux irradiations simulé du système IBP- CP1-S₂O₈²⁻ ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$; 1 g.L^{-1} ; 10^{-3} M ; $\text{pH}=4,6$).

III.5.4. Influence des ions inorganiques sur la photo dégradation de l'IBP

III.5.4.1. Ions bicarbonate

L'influence de la présence d'ions HCO_3^- sur la cinétique de dégradation est montrée sur *la figure III.97*. Dans les eaux naturelles ($\text{pH } 6,5-8,5$), les ions hydrogénocarbonates sont plus présents que les ions carbonates ($\text{pKa } \text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-} = 10,2$), leur la concentration dépasse rarement $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ [3].

A une concentration de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, on remarque une inhibition de la réaction. La réduction de vitesse est de 28,8 % après 1 heure d'irradiation. Cette inhibition peut provenir de l'augmentation du pH au cours de l'addition des bicarbonates qui contribuent au piégeage des radicaux hydroxyles selon l'équation **III.66** – **III.67** par ailleurs une compétition d'adsorption n'est pas exclu. [4]



Les hydrogénocarbonates piègent 50 fois moins de radicaux hydroxyle que les ions carbonates.



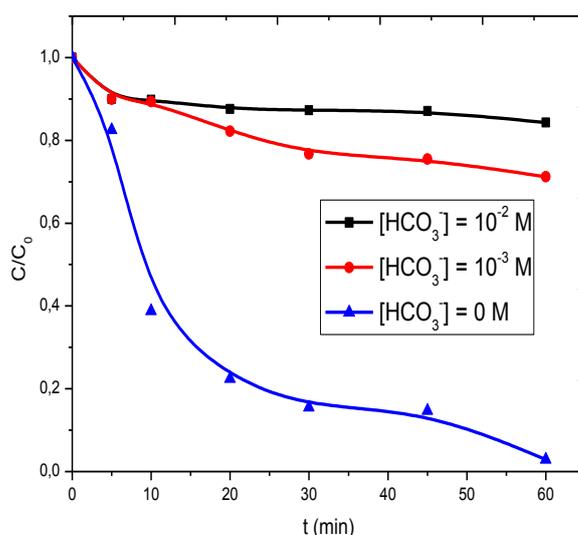


Figure III.97 : Effet des ions bicarbonate sur la dégradation de l'ibuprofène par CP1/UV. $[IBP] = 5 \times 10^{-5} M$, $[CP1] = 1 g.L^{-1}$ sous irradiation 365 nm

L'augmentation de la concentration des bicarbonates à $10^{-2} M$ augmente l'effet inhibiteur selon les équations **III.66-III.67**.

Les travaux de Daneshvar et al. (2007), montrent que la présence de sels minéraux ($NaCl$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3) diminue la vitesse de dégradation du 4-nitrophénol [5]. Kochany et al. (1992) ont étudié la photodégradation du bromoxynil 3,5-dibromo-4-hydroxyphényl cyanure ($\lambda > 300 nm$) en solution en présence d'ions carbonate et bicarbonate. Un effet inhibiteur a également été observé [6].

III.5.4.2. Ions chlorure

Pour voir l'effet des chlorures, des essais sur le mélange IBP/CP1 ont été entrepris en ajoutant ces ions dans une gamme de concentration allant de $10^{-1} M - 1M$.

La **figure III.98** montre les cinétiques de dégradation de l'IBP en fonction du temps avec différentes concentrations d'ions chlorure ajoutés.

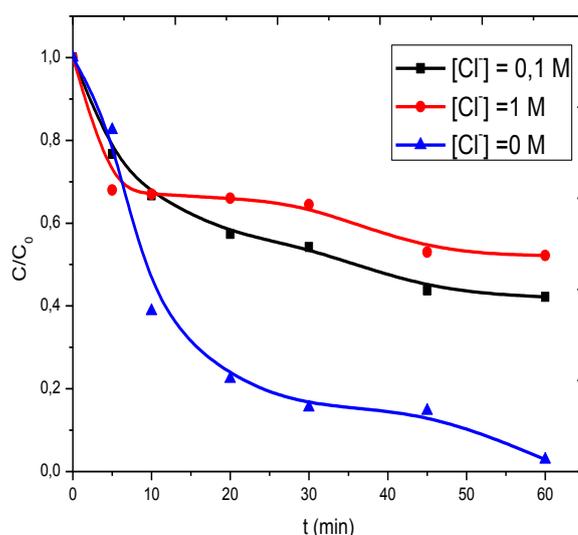


Figure III.98 : Effet des ions chlorure sur la dégradation de l'ibuprofène par CP1/H₂O₂. [IBP] = 5 × 10⁻⁵M, [CP1] = 1 g.L⁻¹ sous irradiation 365 nm

Dans nos expériences, le pH final était de 6,1, à savoir inférieur au pHPzc (8,6) de CP1. Un ralentissement de la cinétique de disparition de l'IBP est observé.

En effet, de nombreuses études ont trouvé que les chlorures inhibent à la fois l'adsorption et la photodégradation à pH < pHPzc, lorsque la surface du catalyseur est chargée positivement [7,8]. Daneshvar et al. (2007) mentionnent que l'ajout d'ion Cl⁻ conduit à une légère diminution de la vitesse de l'abattement du nitro-4 phénol [5].

Une explication possible est que les anions chlorure, comme d'autres halogénures, sont connus pour piéger les trous photogénérés [9]. Par ailleurs, il est connu que, les radicaux Cl[•] sont des oxydants forts ($E^0 (Cl^•/Cl^-) = 2,41 V$) et peuvent réagir par transfert d'électron, arrachement d'un atome d'hydrogène ou addition/ élimination sur une double liaison de la même manière que les •OH [10]. Cependant ils ont un potentiel d'oxydation inférieur à celui des radicaux hydroxyles ($E^0 (•OH/H_2O) = 2,80 V$) [11,12].

III.5.5. Effet des métaux sur la dégradation de l'IBP

La présence d'ions métalliques tels que les ions de métaux de transition est plutôt commune dans les eaux naturelles et les eaux usées industrielles. Ces substances influent directement sur la qualité des eaux et donc sur leurs traitements. Dans le cas de l'élimination par photochimie, ils peuvent influencer de manière significative les réactions photocatalytiques en interférant avec les catalyseurs utilisés. Nous avons étudié l'effet de certains métaux (Mg(II), Ca(II), Fe(II) et Cu(II)). Pour mieux comprendre

l'élimination photochimique de l'IBP dans l'environnement en présence de complexes organiques de Fe(II), une concentration de $2,0 \times 10^{-5}$ M a été choisie proche des concentrations environnementales. Dans la perspective d'évaluer leurs effets sur le rendement de la photodégradation du IBP, nous avons introduit dans le mélange IBP/CPs les ions de métaux (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) une concentration de 2×10^{-5} M. Les résultats illustrant les taux d'abattement relatif à chaque métal sont présentés dans la *figure III.99*.

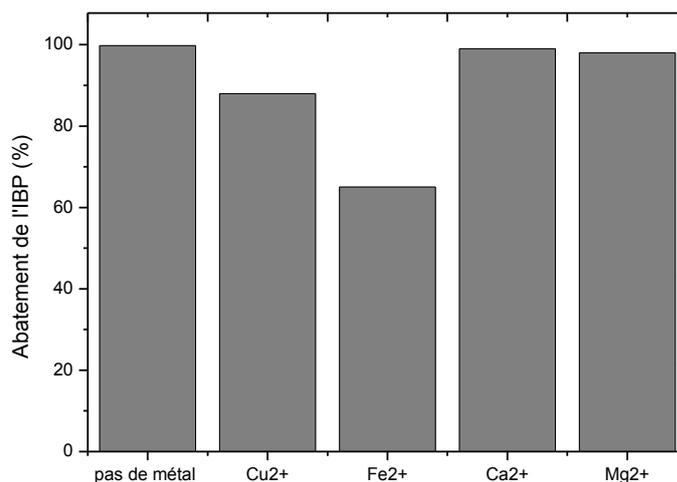


Figure III 99 : Taux d'abattement de l'IBP dans le mélange CP1/IBP en présence des ions métalliques (1g.L^{-1} ; 5×10^{-5} M; $\lambda_{\text{irr}} = 365\text{nm}$) $[\text{M}^{2+}] = 2 \times 10^{-5}\text{M}$

Nous pouvons noter que la présence des cations inhibe la dégradation de l'IBP. Cet effet négatif peut s'expliquer par :

- (i) Ces cations peuvent être adsorbés sur la surface du CP1 et bloquer ainsi ses sites actifs [13].
- (ii) Piégeage des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ et les trous positifs par la réaction d'oxydation avec les cations [14].
- (iii) Les aqua-complexes de ces cations formés dans la solution peuvent également absorber une partie des photons UV (effet d'écran) [13-16]. De plus, le Cu(II) et Fe(II) ont le taux d'inhibition le plus élevé, ce qui peut être attribué à la photoréduction de ce cation par les électrons du CP1, ceci mène à sa déposition sur la surface du semi-conducteur [16].

Conclusion

Pour une approche environnementale du devenir de l'IBP en solution aqueuse et en présence des polymères de coordination, les éléments essentiels se trouvant dans les eaux naturelles ont été examinés et montrent que:

L'exposition des mélanges CP1/IBP, CP1/IBP/H₂O₂ et CP1/IBP/S₂O₈²⁻ à la lumière solaire simulée améliore la performance de la dégradation de l'IBP.

La présence des ions bicarbonate et ions chlorures a un effet négatif sur le comportement du polymère, où une inhibition de la dégradation de l'IBP qui augmente avec l'augmentation de la concentration de ces ions HCO₃⁻, Cl⁻.

L'influence des cations métalliques a été étudiée pour simuler le milieu environnemental et montre que leur introduction a un faible effet inhibiteur sur l'élimination du IBP. Ceci peut s'expliquer par leur adsorption sur la surface du CP1 et bloquer ainsi ses sites actifs. Cette inhibition est dépendante de la nature du métal introduit.

Références

- [1] Salah, N. H. S. H. (2012). *Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe* (Doctoral dissertation, Université de Grenoble; Université Mentouri (Constantine, Algérie)).
- [2] « Commission Internationale de l'Eclairage, No.85, Solar spectral irradiance, technical report (1989). » .
- [3] Lair, A., Ferronato, C., Chovelon, J. M., & Herrmann, J. M. (2008). Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: an investigation of the influence of inorganic anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193(2-3), 193-203.
- [4] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., & Ross, A. B. (1988). Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$ in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 17(2), 513-886.
- [5] Daneshvar, N., Behnajady, M. A., & Asghar, Y. Z. (2007). Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), 275-279.
- [6] Kochany, J. (1992). Effects of carbonates on the aquatic photodegradation rate of bromoxynil (3, 5-dibromo-4-hydroxybenzotriole) herbicide. *Chemosphere*, 24(8), 1119-1126.
- [7] Piscopo, A., Robert, D., & Weber, J. V. (2001). Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 35(2), 117-124.
- [8] Chen, H. Y., Zahraa, O., & Bouchy, M. (1997). Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108(1), 37-44.
- [9] Minero, C., Mariella, G., Maurino, V., Vione, D., & Pelizzetti, E. (2000). Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. 2. Competitive reactions of phenol and alcohols on a titanium dioxide– fluoride system. *Langmuir*, 16(23), 8964-8972.
- [10] Wardman, P. (1989). Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18(4), 1637-1755.
- [11] De Laat, J., Le, G. T., & Legube, B. (2004). A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe (II)/H₂O₂ and Fe (III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 55(5), 715-723.
- [12] Le Truong, G., De Laat, J., & Legube, B. (2004). Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂. *Water research*, 38(9), 2384-2394.

- [13] Burns, R. A., Crittenden, J. C., Hand, D. W., Selzer, V. H., Sutter, L. L., & Salman, S. R. (1999). Effect of inorganic ions in heterogeneous photocatalysis of TCE. *Journal of Environmental Engineering*, 125(1), 77-85.
- [14] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), 2997-3027.
- [15] Kanki, T., Yoneda, H., Sano, N., Toyoda, A., & Nagai, C. (2004). Photocatalytic reduction and deposition of metallic ions in aqueous phase. *Chemical Engineering Journal*, 97(1), 77-81.
- [16] Litter, M. I. (1999). Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied catalysis B : environmental*, 23(2-3), 89-114.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce manuscrit réunit un travail qui s'inscrit dans la thématique de laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement (*LSTE*) de l'université Constantine 1, il met en valeur deux semi-conducteurs à base des polymères de coordination dans une application environnementale. L'objectif de ce travail, était donc de synthétiser deux semi-conducteurs ayant une activité photocatalytique dans le domaine de l'UV- visible et de les appliquer dans l'élimination d'un polluant organique (l'ibuprofène). La synthèse de nouveaux semi conducteurs a été réalisée par la voie hydrothermale en utilisant un métal de transition le zinc et l'acide téréphtalique, la bipyridine, et le 8-hydroxyquinoline comme ligands organiques. Dans la suite une caractérisation poussée a été entreprise par différentes techniques à savoir DRX, ATG, UV-Vis, FTIR, Analyse élémentaire, Voltamétrie cyclique. L'observation de la poudre cristalline obtenue après la synthèse a permis de constater la formation simultanée d'une monophase pour les deux CPs. CP1 cristallise dans une maille cubique, avec une forme rectangulaire et CP2 dans une maille orthorhombique sous forme de carré.

L'analyse par UV-Vis a montré que CP1 présente une forte absorption de 300 nm à 650 nm avec deux bandes caractéristiques, la première située à 400 nm et la deuxième à 600 nm. et CP2 présente une bande caractéristique à la longueur d'onde $\lambda_{max1} = 295$ nm. l'étude thermogravimétrique a montré que les deux CPs sont stables jusqu'à 100°C. l'étude électrochimique a prouvé que les deux CPs ayant la capacité d'accepter des électrons des fragments de ligands vers l'unité ZnO pendant le processus oxydatif.

L'étude de l'efficacité de différents Procédés d'Oxydation Avancée, en particulier la photocatalyse utilisant les polymères de coordination, en vue d'application à la dépollution des effluents aqueux pollués. L'étude a porté sur l'oxydation d'un produit pharmaceutique qui est l'ibuprofène en solution synthétique.

L'étude de la dégradation de l'IBP en milieu homogène utilisant des systèmes photochimiques (UV direct, H_2O_2/UV et $S_2O_8^{2-}/UV$) sur a montré que le processus de dégradation est relativement rapide à 254 nm et négligeable à 365 nm. L'IBP peut être photolysé à 254 nm mais l'irradiation à cette longueur d'onde ne peut pas être utilisée pour l'étude photochimique des réactions dans les conditions environnementales. La photolyse assistée aussi bien par ($S_2O_8^{2-}/UV$) ou par (H_2O_2/UV) a montré une meilleure efficacité que la photolyse directe dans l'élimination de l'IBP. La vitesse de dégradation de l'IBP augmente avec la concentration des $S_2O_8^{2-}$ et H_2O_2 utilisées grâce à une production plus importante de radicaux oxydants $\cdot OH$ et $SO_4^{\cdot -}$.

CONCLUSION GENERALE

La réaction photocatalytique utilisant les polymères de coordination synthétisés est un processus hétérogène qui nécessite l'adsorption des polluants à la surface du catalyseur. Il était donc nécessaire d'étudier ce phénomène. Les résultats obtenus ont montré qu'on peut éliminer par voie physique ce genre de polluant avec un pourcentage 15%.

La dégradation de l'ibuprofène photoinduite par les CPs dans un réacteur de laboratoire, parfaitement agité, a ensuite été examinée et fait ressortir les résultats suivant ;

-Sous lumière artificielle à 365nm, les CPs ont montré une activité photocatalytique ayant pour conséquence l'élimination du polluant. CP1 a montré une meilleure efficacité que CP2 dans la dégradation de l'ibuprofène.

-La réaction photochimique est influencée par plusieurs paramètres en particulier le pH vu que ce dernier gouverne l'ionisation de la surface des CPs ainsi que l'IBP. Ainsi, les vitesses de la réaction sont élevées en milieu basique et/ou neutre.

La dégradation de l'IBP augmente avec l'augmentation de la concentration du polymère, où un maximum de dégradation est atteint avec une concentration de 1g.L^{-1} pour les deux CPs. Au-delà, l'efficacité diminue à une concentration plus élevée. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration du polluant fait régresser son taux d'élimination.

L'aspect mécanistique a été également examiné et montre que :

L'effet inhibiteur observé lors de l'ajout du tertio-butanol pour piéger les radicaux hydroxyles confirme l'implication de ces derniers comme les principaux acteurs de la dégradation du polluant vu leur pouvoir oxydant remarquable.

L'origine des radicaux hydroxyles peuvent donner une information sur le processus photocatalytique par lequel le CP opère et dont le principal se manifeste par un semi-conducteur. Pour cela, la contribution des trous et des électrons a été étudiée :

L'ajout du triéthanolamine à une concentration (2%) pour piéger les trous a montré que la réaction est réduite de 50%. Ceci nous mène à dire que les trous du semi conducteur contribuent avec 50% dans la réaction photocatalytique. Le reste est alors assuré par d'autres processus à savoir les électrons (que malheureusement n'a pas pu être réalisé). Le comportement de ces CPs comme des complexes de coordination n'a pas été exclu qui, sous irradiation lumineuse, peuvent générer du peroxyde d'hydrogène. Ceci aura pour conséquence la réaction de like Fenton en présence de l'ion métal (Zn^{2+}).

Le suivi de la minéralisation montre que les intermédiaires réactionnels mettent plus de temps que le produit parent.

CONCLUSION GENERALE

Dans le but d'améliorer les cinétiques de réactions du système IBP/CPs, nous avons introduit du peroxyde d'hydrogène et du persulfate avec une concentration proche de celle trouvée dans l'environnement.

L'étude photochimique du système IBP /CPs/H₂O₂ a montré une amélioration du processus photocatalytique par une formation supplémentaire de •OH générés par synergie de la réaction photo-Fenton modifié et photocatalyse. Cette amélioration est d'autant plus importante que la dose de H₂O₂ augmente jusqu'à une concentration optimale (10⁻³ M pour le CP1 et 7x10⁻³ M pour CP2). Au-delà de ces concentrations un ralentissement a été observé.

L'optimisation du pH a montré que le milieu basique est le milieu idéal pour la réaction. Les radicaux hydroxyles sont aussi impliqués et dont la quantification montre une teneur remarquablement élevée que dans le cas du système simple.

L'étude analytique des chromatogrammes de l'IBP dans le système simple et le système combiné IBP/CPs/H₂O₂ montre également la présence de photoproduits issus de l'attaque des radicaux •OH nouvellement générés par l'ajout de H₂O₂ dans le cas du CP1. A travers cette étude un mécanisme de photodégradation de l'IBP en présence du CP1 a été proposé.

L'étude photochimique du système IBP /CPs/S₂O₈²⁻ a montré une disparition progressive de l'ibuprofène avec une amélioration comparée aux systèmes précédents IBP/CPs et IBP/CPs/H₂O₂. Ceci peut être dû à la formation des radicaux SO₄^{•-} par activation des persulfates par les métaux (Zn dans notre cas) qui viennent s'ajouter aux radicaux •OH. L'augmentation de l'efficacité de ce système augmente nettement avec l'augmentation de la concentration en persulfate jusqu'à une valeur optimale de 10⁻³ M. Au-delà, une concentration plus élevée en persulfate ralentit la dégradation de l'IBP. L'effet du pH sur l'activation catalytique du système CPs/S₂O₈²⁻ pour la dégradation de l'IBP a montré que ce procédé est nettement efficace sur une large gamme de pH (de l'acide à l'alcalin). L'utilisation de deux pièges chimiques (butanol tertiaire et l'éthanol pour SO₄^{•-} et •OH) a montré que la l'élimination de l'ibuprofène est liée principalement aux radicaux sulfates et hydroxyles. Le suivi du chromatogramme de l'IBP pour le système IBP/CP1/S₂O₈²⁻ montre la présence des sous-produits qui n'ont pas apparus dans la photodégradation de l'IBP par les deux systèmes précédents. La connaissance des sous-produits nous a orienté à proposer un mécanisme réactionnel pour la dégradation de l'IBP par CP1 dans ce système.

L'exposition des mélanges au rayonnement solaire simulé montre la faisabilité de la photodégradation de l'ibuprofène dans l'environnement où la cinétique de réaction est nettement améliorée.

CONCLUSION GENERALE

Dans un contexte environnemental, l'introduction de certains ions dans le mélange IPB/CPs révèle que la présence des ions chlorures ou carbonates ont tendance à ralentir la dégradation de l'IBP. Par ailleurs, la présence d'ions métalliques tels (Mg(II), Ca(II)) n'a aucun effet sur la dégradation de l'IBP tandis que le Cu(II) et Fe(II) inhibe la réaction.

Les résultats de cette étude ont apporté de nouvelles connaissances concernant la dégradation de l'ibuprofène par les polymères de coordination et leur efficacité a été démontrée. C'est un résultat encourageant pour le développement de procédés photocatalytiques de traitement d'eau et d'effluents aqueux contaminés par des produits pharmaceutiques.

ANNEXES

Two Coordination Polymers Synthesized from Various *N*-Donor Clusters Spaced by Terephthalic Acid for Efficient Photocatalytic Degradation of Ibuprofen in Water under Solar and Artificial Irradiation

Amina Adala,* Nadra Debbache, and Tahar Sehili



Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06049>



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

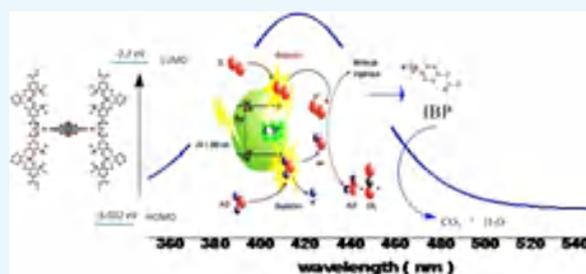


Article Recommendations



Supporting Information

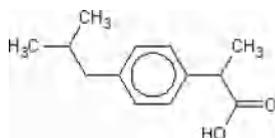
ABSTRACT: Two coordination polymers CP1 {[Zn(II)(BIPY)(Pht)]_n} and CP2 {[Zn(HYD)(Pht)]_n} (BIPY = 4,4'-bipyridine, Pht = terephthalic acid, and HYD = 8-hydroxyquinoline) have been successfully synthesized by a hydrothermal process using zinc aqueous solution. The so-prepared compounds were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, UV–visible spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), and cyclic voltammetry. XRD pointed to a crystalline phase for CP1, while CP2 required recrystallization, FTIR spectroscopy established the presence of characteristic bands for all the ligands, and TGA showed thermal stability up to 100 °C. The electrochemical study showed a good charge transfer between the ligands and Zn metal for both materials. The UV–vis spectra displayed a strong absorption band spreading over a wide wavelength range, encompassing UV and visible light, with a band gap of 2.69 eV for CP1 and 2.56 eV for CP2, both of which are smaller than that of ZnO. This provides an advantageous alternative to using ZnO. The 5 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ ibuprofen decomposition kinetics under solar and UV light were studied under different irradiation conditions. Good photocatalytic properties were observed due to their high surface area.



1. INTRODUCTION

Ibuprofen (2-(4-isobutylphenyl)propanoic) (IBP) is the first of the nonsteroidal anti-inflammatory drugs derived from propionic acid to be marketed in most countries. It is mainly used to relieve the symptoms of arthritis, primary dysmenorrhea, and pyrexia and used as an analgesic, especially in the case of inflammation. This drug is used worldwide; several studies have proven its presence in wastewater treatment plant effluents and natural waters. Hence, we chose it as a model substance in our work (Scheme 1).^{1–5}

Scheme 1. IBP Structure



Thousands of tonnes of IBP are consumed worldwide each year, and this amount reflects the amount that will eventually end up in the environment.⁶ Much research has been done to assess the conditions under which IBP and its products can be withdrawn. Ibuprofen has been subjected to different treatments: biological methods are not suitable to treat a certain number of drugs properly due to the short residence time in

activated sludge tanks, nonbiodegradability, or toxicity to bacteria.⁷ It will surely be desirable to develop treatment methods adapted to this problem in the coming years. Some authors report good results from various advanced oxidation (TOA) techniques: ozonation, UV/H₂O₂, or O₃/H₂O₂.⁸

The objective of this study is to propose a new technique of organic matter degradation (IBP), which is solar photocatalysis, using the sun as a renewable energy source and within the framework of sustainable development. UV-irradiated metal–organic frameworks (MOFs) (CPs), used as a support for the heterogeneous photocatalytic oxidation process, can be a promising technology for the mineralization of many environmental pollutants. Supported by the abundance of nodes containing metals and organic bonds and thanks to the controllability of synthesis, it is easy to build CPs with an adaptable capacity to absorb light, initiating photocatalytic reactions for specific applications in the degradation of organic pollutants.⁹ Among the key factors

Received: October 29, 2021

Accepted: February 1, 2022

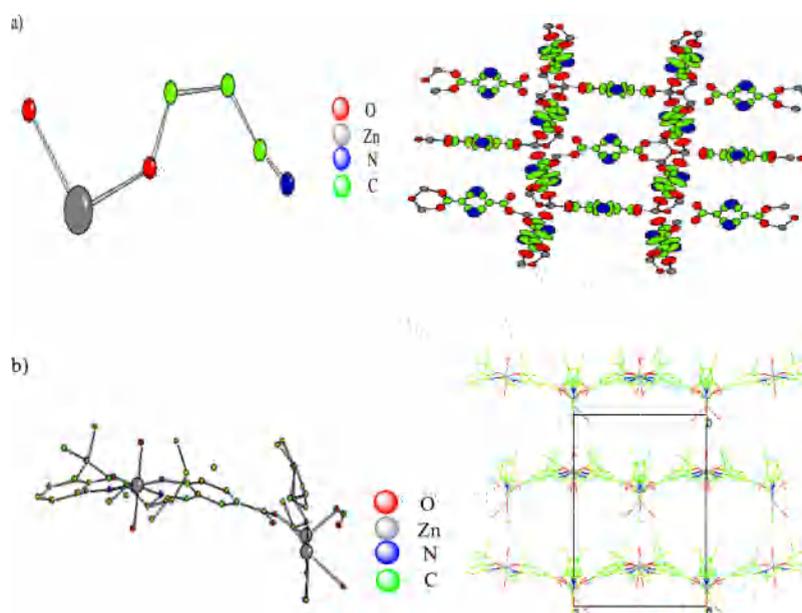


Figure 1. (a) Asymmetric unit and stick model showing the pcu framework structure of CP1. (b) Asymmetric unit and stick model showing the pcu framework structure of CP2.

that affect the effectiveness of the photocatalytic procedure are the optical band gap (E_g) and sorption O_2/OH^- on semiconductors. These two factors are closely associated with the construction of these materials. The intake–release of O_2/OH^- in water also affects the course of the photocatalytic phenomenon.¹⁰

The study of phototransformation of ibuprofen in aqueous solutions attracted the attention of several researchers, and Byung-Moon Jun et al. used an organometallic structure (MOF) as an adsorbent to remove selected PhAC (i.e., carbamazepine and ibuprofen (IBP)).¹¹ In a study by Ning Liu et al., metal–organic structure (MOF) phases based on iron MIL-88B (Fe) with different facet contents were prepared and used both as photocatalysts and catalysts for the activation of persulfates to eliminate ibuprofen (IBP).¹² Siyu Sun et al. (2021) investigated the degradation of carbamazepine and ibuprofen by photo-Fenton by an iron-based metallo-organic structure in alkaline conditions.¹³ To have an environmental approach, our study consists in the study of the photodegradation of ibuprofen in the natural pH using hydrogen peroxide and other environmental conditions in aqueous environments under UV and solar irradiation.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Crystal Structure. As is known, the construction of CPs depends on several factors, such as the versatility of metal coordination, nature of the organic ligands, and various experimental conditions. In this study, we employed flexible and semirigid bipyridine and 8-hydroxyquinoline ligands and dicarboxylate coligands for synthesizing two CPs because they can provide both structural coordination sites and necessary charge equalization.^{14,15} Zn(II) ions are the most commonly reported metal and show excellent luminescence sensing properties when coordinated by multidentate ligands.¹⁶ On the other hand, a current emerging application of CPs is photocatalysis, and some CPs have been proved to be efficient photocatalysts in the degradation of organic pollutants.¹⁷ This

suggests that some Zn(II)-based complexes may possess photocatalytic activities.^{18,19}

CP 1 form into crystals in the *Fm-3m* space group and asymmetric unit comprises one Zn(II) and a half of the carboxylic acid with one atom N of the condensed second ligand bipyridine. Refining study indicates that the oxygen atom disordered over multi atoms (Zn(13), C(15), and N(6)) toward tetra-coordinate two carboxylic ions through the nitrogen atom, which confirms a bidentate fashion through the nitrogen atom. The ligand ions L^{2-} coordinate with Zn(II) to form a 3D-network. Interestingly, the OH group of CO_2H and NH constituted during the reaction of condensation of the second ligand bipyridine form a new ring linked with the carboxylic function and form a new ligand, which under the effect of the solvent and temperature complexes directly with Zn(II). The arrangement of each molecule induces a strong π - π stacking between two amine rings (1.926 (17) Å) and between two phenyl rings (1.89 (18) Å) as is mentioned in Figure 1a.

Unlike CP1, CP2 materializes in the orthorhombic *I222* space group with the asymmetric unit enclosing 1/2 of a Zn_2O cluster, 1/4 of a $ZnL(OAc)$ dicarboxylate ligand, and one $[ZnL(H_2O)_2]$ bridging ligand. Zn_2O comprises two bidentate carboxylate groups and one reducing carboxylate group. These Zn_2O rings are attached through $[ZnL(H_2O)_2]$ linking ligands with monodentate oxygen groups to form a one-dimensional chain (Figure 1b). The Zn-salen centers at the ligands are tuned in an equivalent coaxial mode with a Zn–Zn distance of 8.7 Å (Figure 1b). These connections are more attached by the $ZnL(OAc)$ extrapolation ligands by linked carboxylate groups to build a ladderlike 1-D coordination polymer (Figure S2). The neighbor $ZnL(OAc)$ units have a Zn–Zn distance of 17.9 Å. CP 2 has a smaller empty space of 45.1% as calculated by PLATON, fixing 5.9% pyridine groups regular with its smaller pore size than CP1. Although CP2 reunites an often smaller void space as opposed to CP1, they have similar dimensions of open channels. As shown in (Figure S2), CP2 obtains its wider block upfront passage of $I.2 > 1.2$ nm along the [010] direction

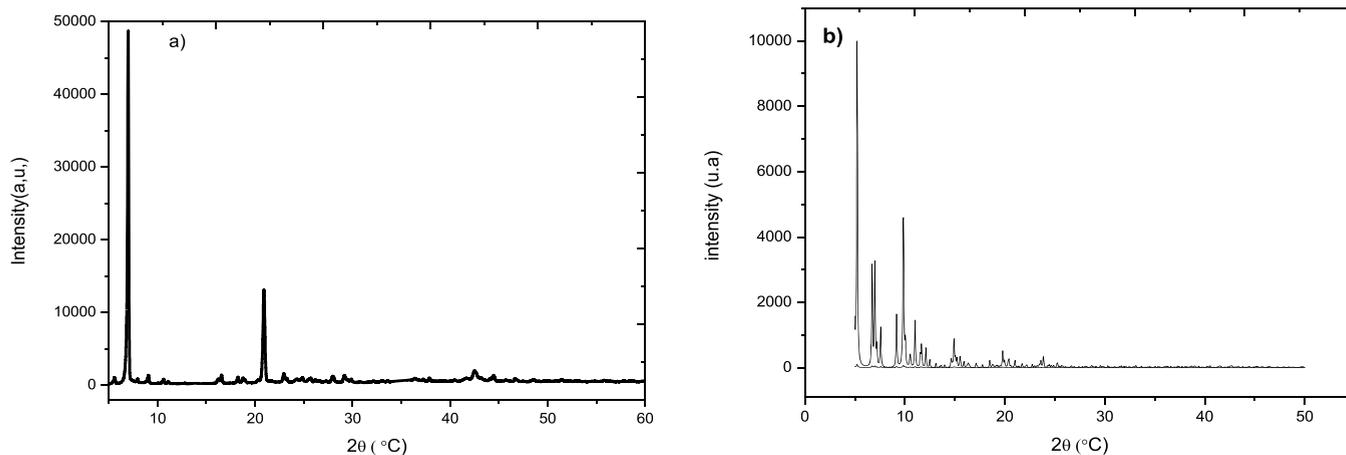


Figure 2. PXRD patterns of the synthesized coordination polymer (a) CP1 and (b) CP2.

in addition to a reduced quadrilateral channel with the diagonal components of $1.6 > 0.6$ nm along the [100] direction.

2.2. Powder XRD (PXRD) and Thermal Analyses. X-ray diffractograms of the processed synthesized powder are shown in Figure 2a. The peaks observed at the angles 2θ of 6.99° , 31.4° , 9.063° , 10.62° , 11.099° , and 20.90° are attributed to the crystallographic planes (100), (101), (200), (201), (211), and (101) of the cubic structure of the α -CP1 crystal phase. The calculated mesh parameters of the powder are equal to $a = b = c = 25.51930$ Å. The sharpness and intensity of the diffraction peaks indicate good crystallinity of the product. The mean of the crystallite sizes calculated by Scherrer's formula for the most intense peak (100) is of the order of 91.13 nm, and the specific surface of CP1 $\{Zn(II)(BIPY)(Ph_t) \cdot H_2O\}_n$ is of the order of 1.13×10^5 m² g⁻¹. Bragg R -factor: 98.8, RF-factor: 99.93. The orientations of (101) and (111) in the structure of this polymer showed an outsized specific area of the crystals obtained reported to be beneficial for photocatalytic application due to its good conductivity, which created a fast electron transfer.²⁰

Figure 2b shows that the X-ray diffraction patterns of the obtained powders reveal that all the diffraction peaks are assigned to the 2θ peaks of 3.5° , 4.917° , 5.227° , 10.62° , 6.729° and 7.003° , 9.171° , 9.860° , 10.052° , and 11.045° , corresponding to (002), (011), (110), (013), (004), (103), (112), (020), and (211) reflections, agreeing well with the characteristic peaks of $[Zn(II)(HYD)(Ph_t)]_n$, thus indicating the formation of a structure CP2 less crystalline than CP1 after several recrystallization reactions; the rest of the peaks are in the amorphous form. "Degree of crystallinity (DOC) = 29.85%, amorphous content (wt %) = 70.15%." At the same time, the signal intensity is large, which was probably due to the fact that the organic ligands were fully encapsulated by the MOF shells. The calculated mesh parameters of the powders are equal to $a = 17.92690$ Å, $b = 19.26990$ Å, and $c = 50.45000$ Å. According to the calculations, we find that the specific surface of CP2 is equal to 2.33×10^5 m² g⁻¹, which indicates a very large specific surface of these polymers; therefore, these supports CP1 and CP2 contain a large number of accessible pores to be adsorbents or catalysts.

The thermogravimetric analysis (TGA) curves showed that compounds CP1 and CP2 were stable toward oxygen moisture and almost insoluble in common organic solvents, such as CHCl₃, MeOH, MeCN, and DMF (Figure 3). To conduct the

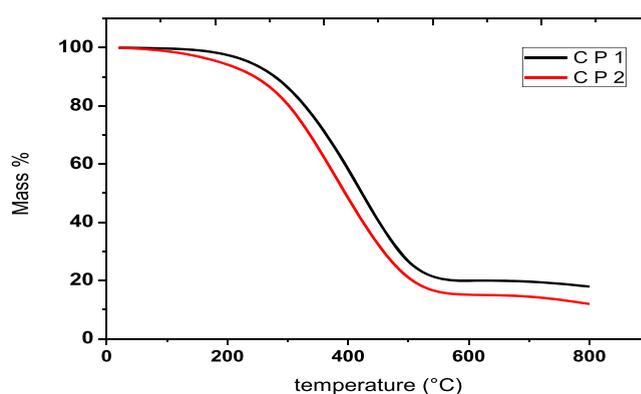


Figure 3. Thermo gravimetric curve (TGA) of the as-synthesized coordination polymers CP1 and CP2.

analysis, CP1 and CP2 were heated in a temperature range of 20 to 800 °C in a nitrogen gas circuit. A mass loss of these materials was observed, starting at 100 °C and up to 500 °C, ascribed to the progressive mineralization of the CPs (observed, 79.83%; calculated, 82%) for CP1 and (observed 85%; calculated, 88%) for CP2. The remaining masses (11.20% for 1 and 30% for 2) are consistent with a ZnO residue. This observation denotes the high thermal stability of the CPs, up to 100 °C, comfortable for the intended use, namely, water treatment, as well as their storage at room temperature, even in the hot season. Above this temperature, a progressive decomposition of the organic component starts. The remaining weights (11.20% for 1 and 30% for 2) are likely consistent with the composition of ZnO.

2.3. FTIR Spectroscopy and Electrochemistry Study.

Figure 4 presents the Fourier transform infrared (FTIR) spectra for CP1. The band at 730 cm⁻¹ is attributed to the Zn–O group, while the two bands, respectively, at 3014.24 and 3112.71 cm⁻¹, are probably due to water moisture. Compared to the work of "Corinne Allen et al. 2014"^{21d} in the region between 3100 and 2450 cm⁻¹, several bands can be assigned to the valence vibration of either aromatic CH or aliphatic CH. The bands that lie at 1504.77 and 1600 cm⁻¹ are attributed to the asymmetric valence vibration of O=C–O–, while the peak at 1399.76 cm⁻¹ is due to the symmetrical valence vibration of O=C–O–. The characteristic absorption of the CN group is observed at 1064.33 cm⁻¹ due to the condensation of the N atom in the aromatic ring. In the region between 1300 and 700

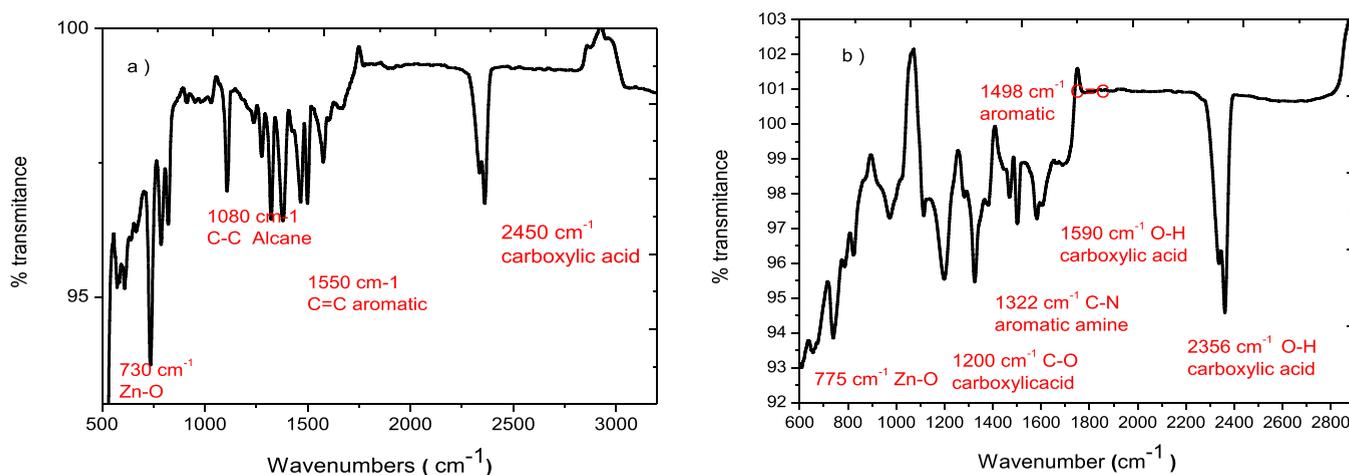


Figure 4. FTIR spectra of the as-synthesized coordination polymers (a) CP1 and (b) CP2.

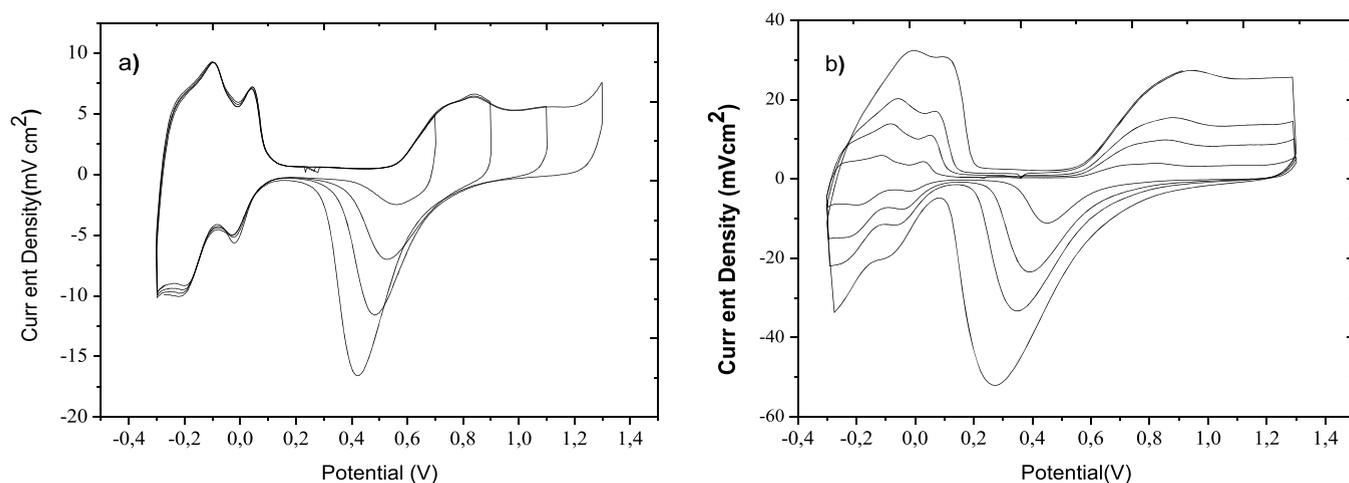


Figure 5. Electrochemical behavior of the synthesized coordination polymers (a) CP1 and (b) CP2.

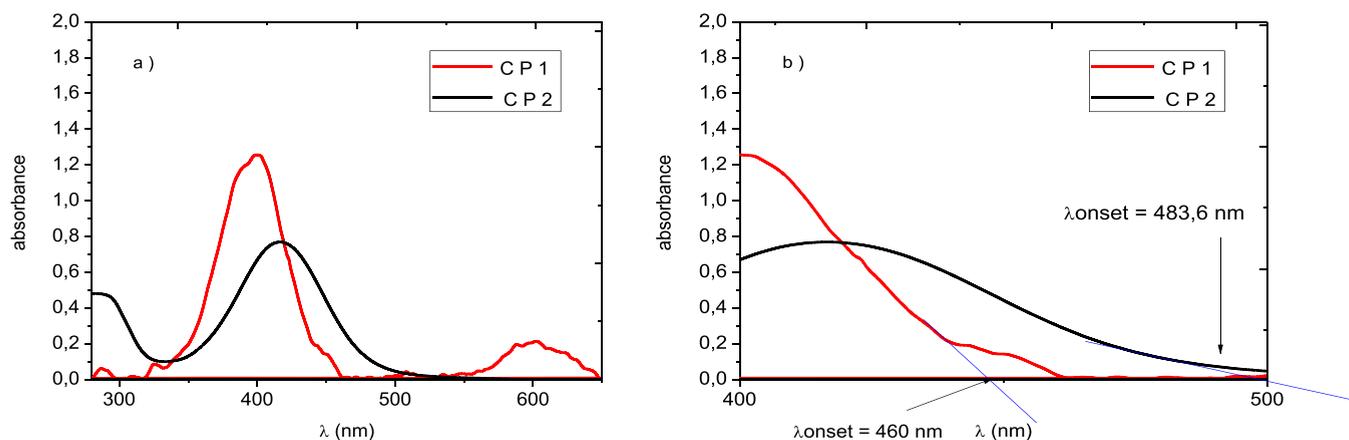


Figure 6. (a) UV-visible spectra of CP1 and CP2 powders and (b) determination of the band gaps of the two polymers.

cm^{-1} , several bands are observed, which can be assigned to the vibrations of CH outside the cubic unit cell.

Figure 4b shows the IR spectrum of CP2. As for CP1, the band at 775 cm^{-1} is associated with ZnO. The intense adsorption band at 1394.25 cm^{-1} is due to the symmetrical elongation of the carboxylate group. The bands peaking, respectively, at 1504.33 and 1612.73 cm^{-1} are attributed to the asymmetric valence vibration of $\text{O}=\text{CO}-$. The band located

at 1102.84 cm^{-1} corresponds to the CO valence vibration. The CN characteristic absorption band is observed at 1200 cm^{-1} due to the presence of the amine ring. In the 1300 and 700 cm^{-1} region, several bands are observed, which can be assigned to the vibrations of the CH group outside the plane of the structure.

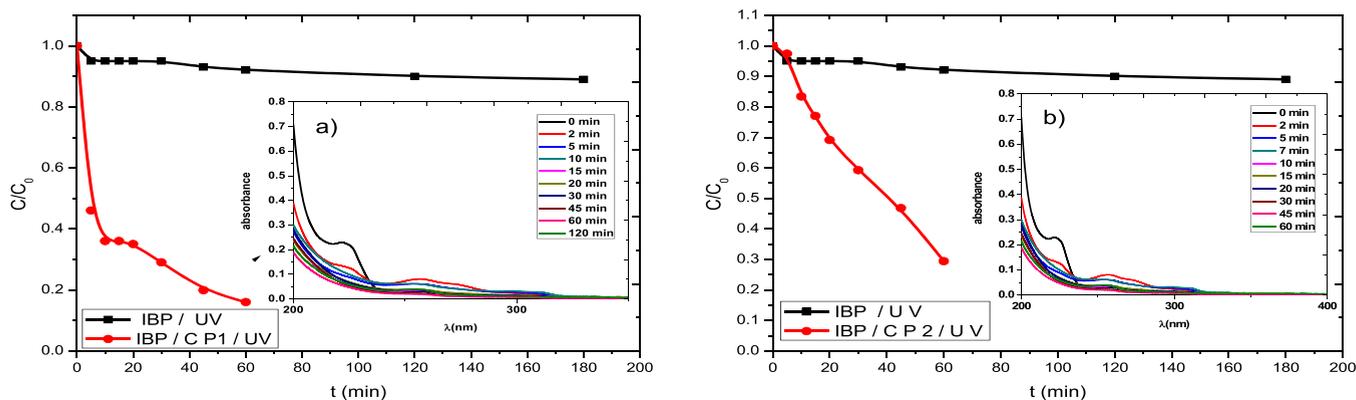


Figure 7. Degradation kinetics of IBP under artificial light irradiation at 365 nm using the synthesized coordination polymers, CP1 and CP2, as catalysts. [IBP] = 5×10^{-5} mol L⁻¹, [CP1] = [CP2] = 1 g L⁻¹, pH = 4.5, $T = 293$ K.

These results indicate the couple: the structure of those compounds mostly contains the phthalic acid ligand, which is in good agreement with the XRD results.

Figure 5 exhibits the 10^{-2} mol L⁻¹ CP voltammograms. The analyses were carried out in an acetonitrile solution containing 0.1 mol L⁻¹ LiClO₄, in the presence of 20 mmol L⁻¹ HClO₄.

A redox couple can clearly be observed in the potential range from +1.4 to -0.3 V for CP1 with two cycles in the reduction scan, the first of which is at 0.2 V and the second is at 0.02 V, and a reversible oxidation peak was recorded at 0.4 V.

The redox couple was observed in the potential range from 1.3 to 0.1 V. One cycle is observed during the sweep of CP2 at 0.8 V and one cycle during the reversible reduction scan at 0.1 V. The mean peak potential $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ is 0.35 V for both CP1 and CP2. This could be attributed to the redox ZnII/ZnI. This oxidative process could be ascribed to an electron transfer from the ligand moieties to Zn or to the ZnO unit.²¹ Furthermore, we note the appearance of a new redox system, recorded at a smaller anodic potential than the first cycle for the two polymers. This indicates the formation of an electroactive film on the active surface of the electrode. During the negative scan for the first CP, two new reduction peaks appeared, showing a very good stable reversibility. The preliminary observation of this study showed us that these compounds have the characteristic of an electron-attracting material.

2.4. Photocatalysis. The UV–visible absorption spectra of compounds CP1 and CP2 at 5×10^{-4} mol L⁻¹ in DMSO, in the [300; 650] nm spectral region, are shown in Figure 6.

CP1 displays a strong absorption band at 400 nm and a less intense, but still important, band at 600 nm. The two CP2 bands spread from 200 to 500 nm, peaking respectively at 295 and 417 nm. Both absorption bands might be assigned to the π – π^* transitions within the aromatic rings.

As reported by many authors,²² the optical gap energy (E_g) of the photocatalyst is one of the most important factors affecting the photocatalytic degradation rate of most pollutants. The E_g values of the two CPs were computed from the measurement of their respective λ onset, using the relationship $E_g = 1240/\lambda$. The latter is derived graphically. It corresponds to the intersection of the straight line extrapolated from the linear portion of the absorption edge with the baseline of the UV spectrum.²³ (Figure 6b). The E_g estimated values are at 2.69 eV for CP1 and 2.56 eV for CP2. These experimentally determined band gap values indicate that the compounds 1 and 2 can show absorption of UV light and therefore have the

potential for the catalytic photodegradation of organic pollutants.

2.4.1. Photodegradation of Ibuprofen in the Presence of Semiconductor CPs. Coordination polymers can be used as photocatalysts in advanced oxidation processes. Their efficiency in the degradation of organic compounds has been reported in the literature.^{11–14} The use of these materials is gaining a rising importance owing to the many advantages they offer, particularly their stability, the possibility of their recovery and reuse, their low cost, and their environmental compatibility.

This work focused on understanding the mechanism of the photocatalytic degradation of ibuprofen (IBP), using a coordinating polymer as the heterogeneous photocatalyst. The degradation kinetics of IBP using UV light or sunlight were studied.

The photocatalytic processes CPs/UV and CPs/H₂O₂/UV are used to determine the efficiency of these systems in the degradation of IBP. The influence of some experimental parameters on the rate of degradation such as the initial pH, the concentration of hydrogen peroxide, and the presence of inorganic salts in the solution was evaluated. The intermediate compounds were identified by GC/MS in order to elucidate the degradation mechanisms.

2.4.2. Study of the IBP/CPs/UV System. Figure 7 shows the concentration variations of 5×10^{-5} M IBP as a function of the irradiation time in the presence of 1 g L⁻¹ of CP1 and CP2, respectively. The mixture was irradiated with a polychromatic lamp with $\lambda_{max} = 365$ nm. The aim behind choosing this lamp was to minimize the percentage of direct photolysis and work at wavelengths closer to those of the solar spectrum and environmental conditions.

The results indicate that the percentage of IBP abatement at 365 nm by the system UV/CP1 and UV/CP2 is relatively moderate, and the degradation rate was 84% after 60 min of irradiation. The pseudo-first-order reaction rate constant k is 3×10^{-4} min⁻¹ ($R^2 = 0.95$) with a half-life of the order of 35.5 min for CP1 and 70.6% for CP2, and the pseudo-first-order reaction rate constant k is 10^{-4} min⁻¹ ($R^2 = 0.97$) with a half-life of the order of 69.5 min. The quantity of Zn²⁺ formed during the reaction is negligible (on the order of 10^{-6} M).

We note from these results that the efficiency of the photocatalytic degradation of IBP by catalyst 1 is higher than that by catalyst 2. This may be due to the distinct 3D structure built by the BIPY ligands and pht^{2-} ions in CP1, which either enhances the internal electron transfer, thus creating more

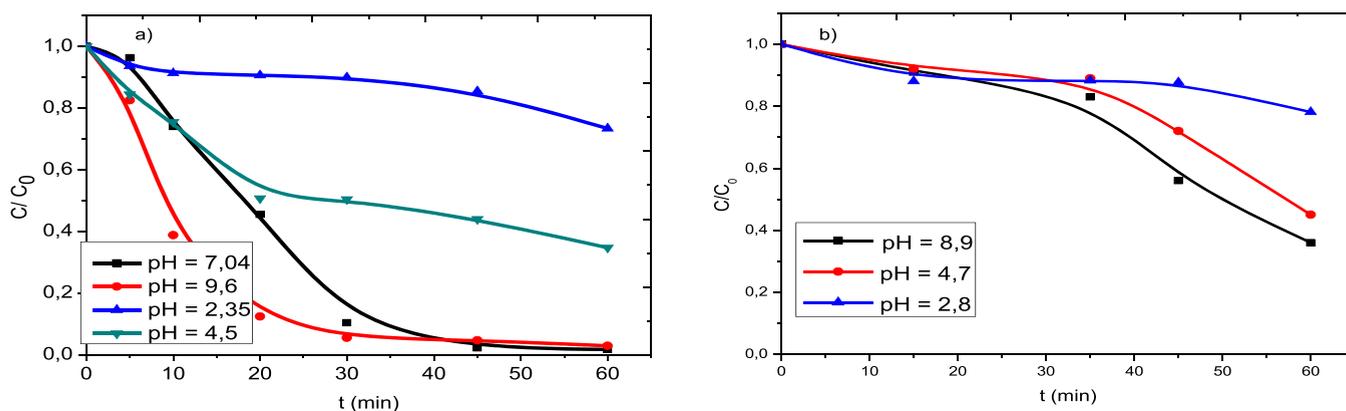


Figure 8. Effect of pH on the degradation rate of IBP under artificial irradiation (365 nm) with the synthesized coordination polymers (a) CP1 and (b) CP2. [IBP] = 5×10^{-5} mol L⁻¹, [CP1] = [CP2] = 1 g L⁻¹, $T = 293$ K.

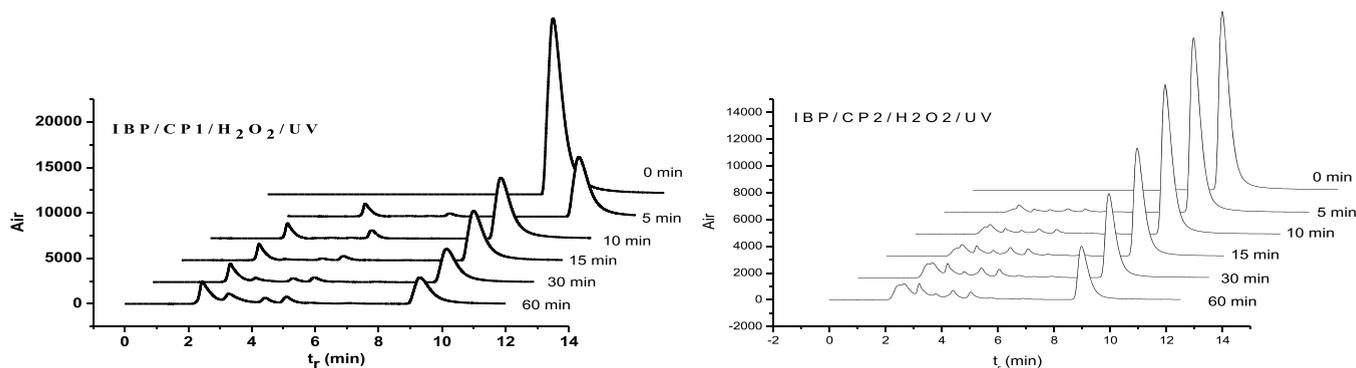


Figure 9. Degradation chromatograms of IBP under artificial light irradiation (365 nm) using the synthesized coordination polymers (CP1 and CP2) as catalysts [IBP] = 5×10^{-5} mol L⁻¹, [CP1] = [CP2] = 1 g L⁻¹, [H₂O₂] = 10^{-3} mol L⁻¹, pH = 4.5; $T = 293$ K.

numerous (e⁻) and holes (h⁺), or facilitates the sorption of O₂/OH⁻ on the CPs. The specific reasons for the multiple structures need to be further explored. In addition, from the UV–vis semiconductor absorption spectra (Figure 6), we deduced that the photocatalytic activities of these materials could be attributed to the ZnO units formed as already shown in the FTIR spectrum. With UV light, the observed electronic transitions occur between the 2s oxygen orbital and the 4s zinc orbital. With visible UV light, the bands located at 400 and 417 nm result respectively from localized transitions in the amount of energy difference and the half-time. Also, because of the principle of ligand–metal charge transfer, the absorption of light by organic ligands bound by electronic transitions to zinc flowers causes electrons to pass from the rocky bottom state [ML₂X₂] to the excited state [ML₂X₂]*. The electrons are then inserted into the conduction band of the oxide having an energy level at the edge of that of the excited state. We have oriented the synthesis to allow the coordination polymers playing the role of double-cap photocatalysts, the ZnO units on one side and the complex principle on the other side, which explains the high efficiency of these two polymers in the field of heterogeneous photocatalysis for the degradation of organic pollutants.^{24–27}

2.4.3. Effect of the Initial pH Value. pH is the main factor influencing the ionization state of IBP and the surface of CPs where the photocatalytic process takes place. The effect of solution pH on the photocatalytic degradation of ibuprofen in the presence of CPs was examined. To achieve this, we irradiated an aqueous 5×10^{-5} mol L⁻¹ IBP containing 1 g L⁻¹

of CPs at different pH levels. The pH was adjusted with either a few drops of perchloric acid or NaOH.

Figure 8 indicates a higher rate constant in alkaline solutions for both CPs, with k_{app} increasing continuously with increasing pH, within the studied range. The maximal value of the pseudo-first-order rate constant for CP1 was 8.53×10^{-5} M⁻¹ s⁻¹ ($R^2 = 0.908$), observed at pH = 9.6, and 5.68×10^{-4} M⁻¹ s⁻¹ ($R^2 = 0.99$), observed at pH = 8.9, for CP2.

As already mentioned in the previous results, probably ZnO is the compound responsible for the degradation of ibuprofen; the possible reason for this behavior is that the presence of vast quantities of OH⁻ ions on the ZnO surface favors formation of •OH radicals, which then enhances the photocatalytic degradation of IBP. Conversely, the decrease within the photocatalytic degradation at acidic pH could be due to the dissolution of ZnO at (pH ≤ 3) (Behnajady, Modirshahla, and Hamzavi¹⁸). This clearly confirms that in the acidic medium, the dissolution of ZnO would occur.

2.4.4. Study of the IBP/CPs/H₂O₂ System. One way of improving the photocatalytic efficiency of polymers relies on the addition of electron acceptors such as hydrogen peroxide in the reaction medium^{28,29} IBP/CPs/H₂O₂ system. In fact, in the heterogeneous phase, the photocatalytic processes for the degradation of ibuprofen under different conditions are illustrated in Figure 9. The process, with CP (1) and (2) in the presence of H₂O₂ (with UV), has shown higher activities than direct photolysis in UV and UV/CP systems. The photocatalytic power of CP1 and CP2 in the presence of H₂O₂ leads to a significant decrease in the concentration of

ibuprofen. A conversion of 97.1 and 77.1% respectively is obtained after 60 min of reaction; the pseudo-first-order reaction rate constant K is $5.47 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.955$), with a half-life of approximately 12.67 min, for CP1, and the pseudo-first-order reaction rate constant K is $2.14 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0.961$), with a half-life of approximately 32.39 for CP2.

Knowing that hydrogen peroxide limits the recombination of charges in semiconductors, for this we varied the concentration of the latter to have the effect of this parameter on the degradation of IBP in the range of 10^{-4} to $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ in the presence of 1 g L^{-1} of the polymers and at natural pH. The results are shown in Figure 10.

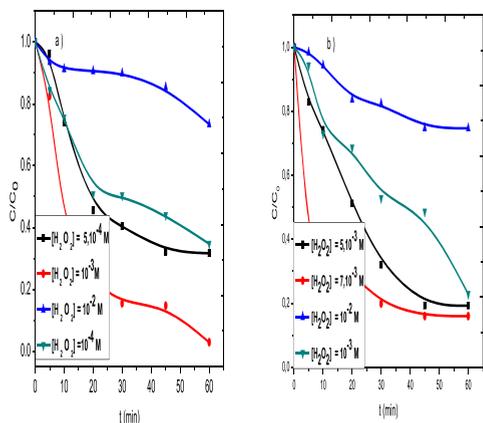


Figure 10. Influence of the initial concentration of H_2O_2 on the photocatalytic degradation kinetics of IBP using the synthesized coordination polymers (a) CP1 and (b) CP2 and artificial irradiation (365 nm). $[\text{IBP}]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{CP1}] = [\text{CP2}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 4.5$, $T = 293 \text{ K}$.

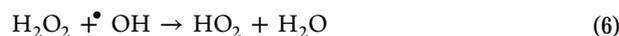
The obtained results show that IBP has undergone oxidation in the presence of hydrogen peroxide. The degradation went from 77.1 to 97.1% for CP1 and from 66.53 to 84% for CP2, with the increase in the hydrogen peroxide concentration of 10^{-4} to $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. This is due to the decomposition of hydrogen peroxide on the surface of CPs to generate hydroxyl radicals. The highest degradation rate of IBP was observed during the first minutes of the reaction, which means that the radical with the highest degradation rate of IBP was observed

during the first minutes of the reaction. This means that the radical species-induced decomposition of hydrogen peroxide takes place with a high speed. The increase in the H_2O_2 concentration would lead to an increase in the hydroxyl radicals generated. This explains the acceleration of the degradation of IBP.



In heterogeneous catalysis, the metal is stabilized in the space between the catalyst layers and can efficiently produce hydroxyl radicals from the oxidation of hydrogen peroxide, under free pH conditions and without precipitation of metal under hydroxide form ZnO.

However, increasing the concentration of H_2O_2 above (10^{-2} M) can slow down the degradation process. Excess H_2O_2 could act as a scavenger of HO^{\bullet} radicals, resulting in the generation of HO_2^{\bullet} radicals, that is to say less reactive species.



Therefore, the photodegradation described during this work was assumed to follow a similar mechanism to other semiconductors. To confirm this hypothesis, we selected *tert*-butyl alcohol (TBA) as a scavenger of $^{\bullet}\text{OH}$ radicals. It is documented that TBA is an efficient quenching agent for the $^{\bullet}\text{OH}$ radical, by capturing the latter via the following reaction.^{30–32}



As it is well known, *tert*butanol is an efficient OH radical scavenger. Hence, no more than 2 mL of *t*-BuOH was added into a 100 mL solution of IBP/CP1 and IBP/CP2.

The results show that the photodegradation of ibuprofen is considerably slowed, and the degradation rate of IBP is 15.8 and 20.3% for CP1 and CP2, respectively (Figure 11). This confirms that $^{\bullet}\text{OH}$ is the main species that is responsible for

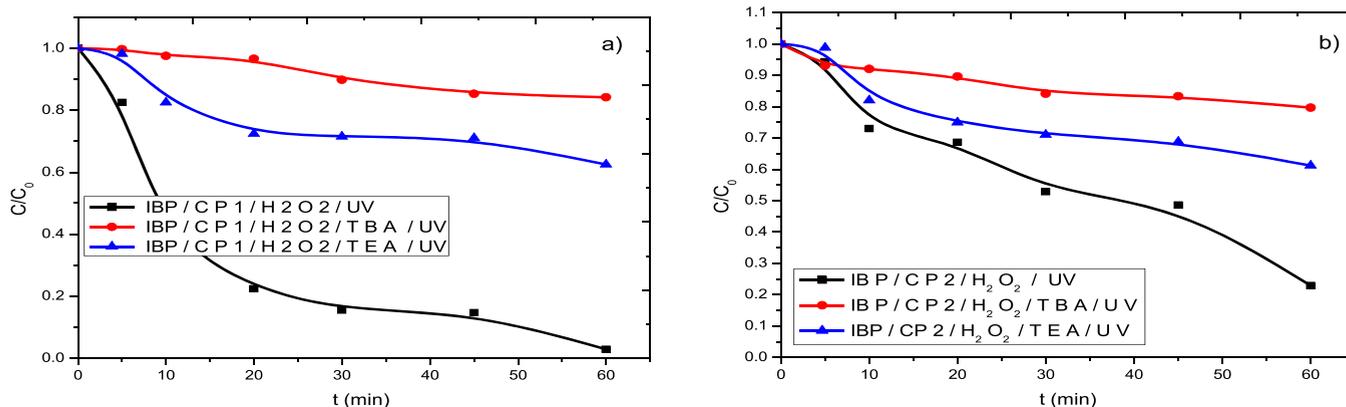


Figure 11. Degradation kinetics of IBP under different conditions, with artificial light irradiation (365 nm), using (a) CP1 and (b) CP2 synthesized coordination polymers as catalysts. $[\text{IBP}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{CP1}] = [\text{CP2}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{TBA}] = [\text{TEA}] = 2\%$, $\text{pH} = 4.5$, $T = 293 \text{ K}$.

the degradation of the pollutant on the one hand. To determine the probability of existence of some other species liable for the phenomenon of photodegradation, we tried to dam the circulation of the holes by using triethanolamine (TEA) as a scavenger of the holes. From the pace of the kinetics (Figure 11), it can be concluded that the degradation phenomenon for both CP1 and CP2 after the first 30 min is carried out from the holes that are all constant and the adsorption phenomenon is completely unaffected after 30 min.

From the literature and the results obtained, the possible mechanism of photocatalytic photodegradation of pollutants in water using 1–2 complexes as a catalyst can be described as follows (Figure 12):

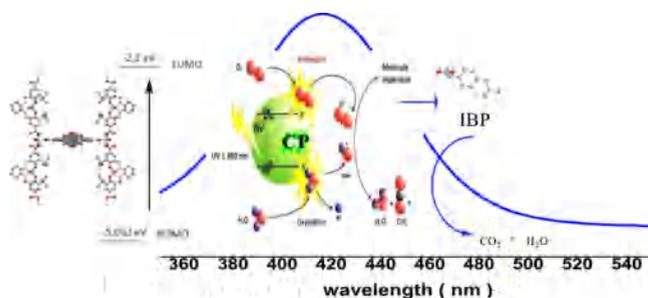


Figure 12. Proposed reaction scheme for the IBP/CPs/ H_2O_2 degradation system.

When the CP absorbs photons with energy greater than the value of its forbidden band ($h\nu > E_g = 2.65 \text{ eV}$), an electron passes from the valence band to the conduction band, creating an oxidation site (h^+ hole) and a reduction site (e^- electron). The h^+ holes react with electron donors such as H_2O , OH^- anions, and organic products R adsorbed on the surface of the semiconductor, forming $\text{OH}\cdot$ and $R\cdot$. The e^- reacts with the e^- acceptors such as O_2 to form superoxide radicals $\text{O}_2^{\bullet-}$ and subsequently H_2O_2 .³³

2.4.5. IBP Photodegradation in Real Environmental Conditions. To get closer to natural conditions, an important step in our study is monitoring the degradation of IBP under solar irradiation. The experiments were carried outdoors, the solutions being placed at the ground level, in an open space

adjacent to the building hosting our laboratory in Constantine (Figure 17).

Figure 13 shows the degradation kinetics of IBP with the CP1 or CP2/solar UV process where the mixture of IBP, CPs, and H_2O_2 ($5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, 1 g L^{-1} , $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) has been exposed to natural sunlight. The average intensity of solar radiation measured during the reaction is 0.98 W cm^{-2} . The use of solar irradiation in treatment processes is particularly advantageous because it reduces energy costs, especially in a country like Algeria, where a high solar incidence is abundant and which has been poorly exploited until now.

The results show an acceleration of the reaction rate compared to that obtained under artificial irradiation. The pseudo-first-order rate constant is $1.6 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0.98$) and $1.05 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($R^2 = 0.807$) with a degradation rate of 99.7 and 97% of CP1 and CP2, respectively, after 60 min (in the inset of Figure 13a,b). The higher rate of degradation under natural irradiation is explained by the existence of photoproducts from irradiations at different wavelengths contained in solar radiation.

To bring these closer to natural environmental conditions, inorganic anions are studied, like chlorides Cl^- , bicarbonates HCO_3^- , and carbonates CO_3^{2-} , species that are very present in groundwater, contributing in a significant way to the alkalinity of water.

To study the effect of certain inorganic salts, which are presumably found in natural waters, sodium hydrogen carbonate and common salt are added at different concentrations within the initial solution, and therefore, the rate constants of the corresponding first order were measured.

In our experiments, the pH of the medium was not adjusted. Changes in pH during reaction are shown in Table 1.

Table 1. Variations in pH during Treatment with the CP1/UV System: IBP ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$); CP1 (1 g L^{-1})

	C (mol L ⁻¹)	initial pH	final pH
NaCl	0	3	3.1
	10^{-3}	3.5	6.1
	10^{-2}	3.7	6.3
NaHCO ₃	0	3.0	3.1
	10^{-3}	3.4	6.4
	10^{-2}	3.6	6.5

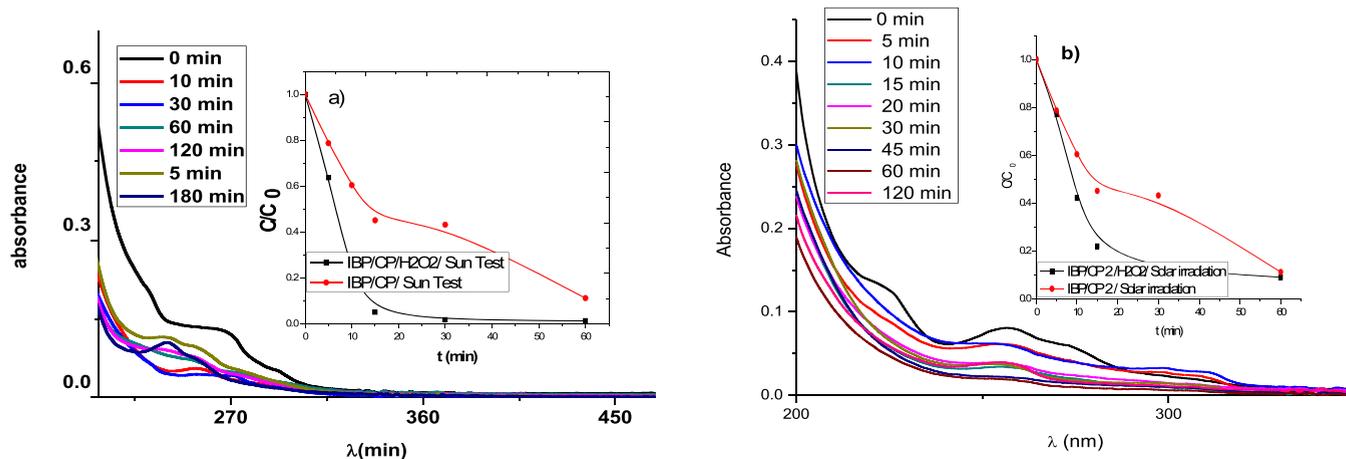


Figure 13. (a) UV–vis spectrum of degradation of IBP under simulated irradiation using the coordination polymer CP1 and (b) CP2 synthesized used as the catalyst in the presence of H_2O_2 . $[\text{IBP}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{CP}] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

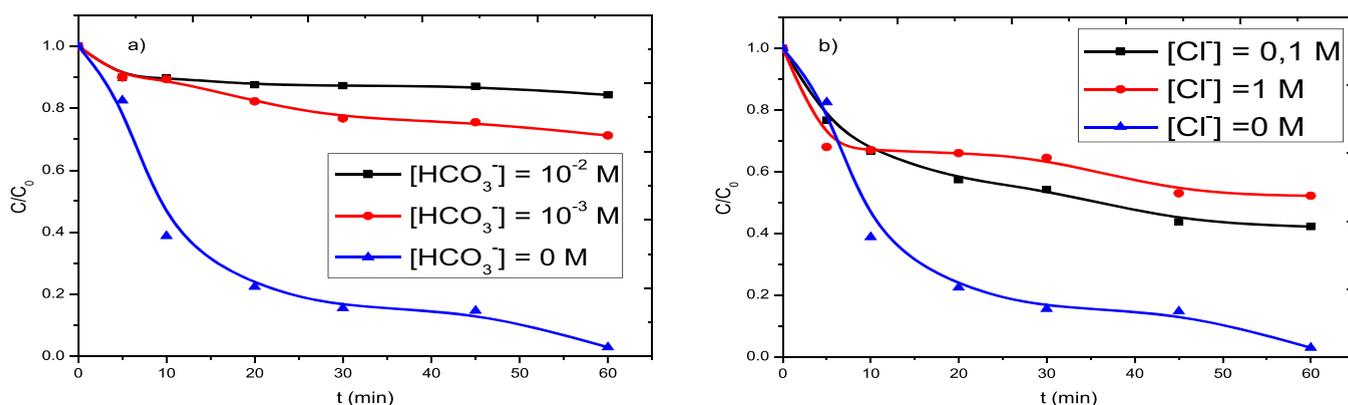


Figure 14. (a) Effect of bicarbonate and (b) chloride ions, on the degradation of ibuprofen by CP1/H₂O₂. [IBP] = 5 × 10⁻⁵ M, [CP1] = 1 g L⁻¹, [H₂O₂] = 10⁻³ mol L⁻¹ under solar irradiation.

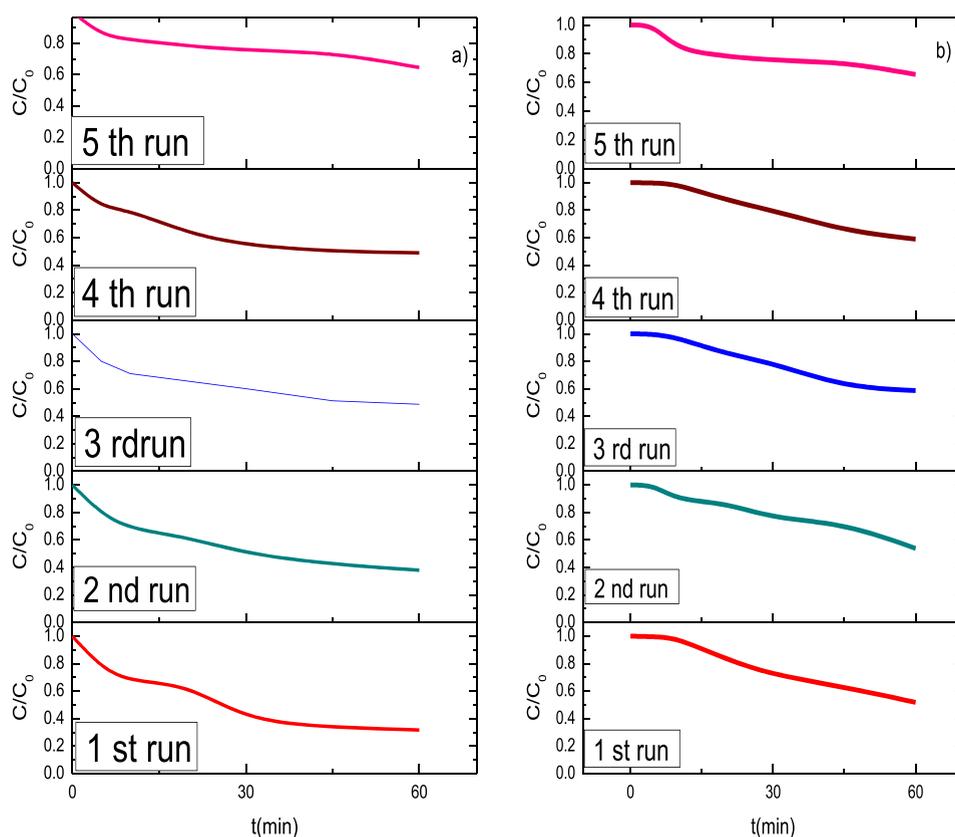
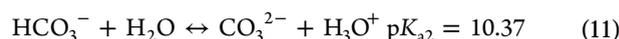
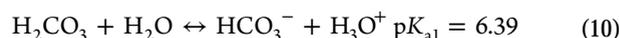
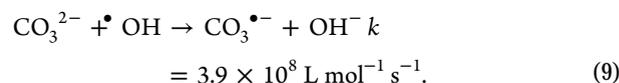
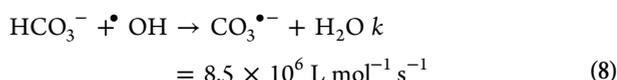


Figure 15. Stability and reuse of the synthesized coordination polymers (a) CP1 and (b) CP2 after irradiation at 365 nm. [IBP] = 5 × 10⁻⁵ mol L⁻¹, [CP1] = [CP2] = 1 g L⁻¹, [H₂O₂] = 10⁻³ mol L⁻¹, T = 293 °C, pH = 4.5.

In natural waters, bicarbonate ions are more present as ions (pK_a HCO₃⁻/CO₃²⁻ = 10.2), (pH 6.5–8.5) and their concentration rarely exceeds 0.05 mol L⁻¹.³⁴

The influence of these ions on the degradation kinetics is shown in Figure 14a. The results show an inhibition in the phototransformation phenomena at a concentration of 10⁻³ mol L⁻¹, inducing a reduction rate of 28.8% after 1 h of solar irradiation. This can be explained by an enhanced competition for the adsorption and by the trapping of OH radicals according to the reaction:²⁹



As shown in the literature, a carbonate salt (HCO₃⁻/CO₃²⁻) possesses an inhibitory effect on the degradation efficiency of organic compounds. The work of Daneshvar et al.³⁵ shows that the presence of mineral salts (NaCl, NaHCO₃, and Na₂CO₃) decreases the speed of degradation of 4-nitrophenol.³⁵ Kochany et al.³⁶ studied the photodegradation of bromoxynil 3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl cyanide ($\lambda > 300$ nm) in

solution in the presence of carbonate and bicarbonate ions. An inhibitory effect has also been observed.³⁶

In the case of chlorides, Figure 14b, the results show a slowing down of IBP disappearance. In our experiments, the final pH was 6.1, lower than CP1's pH (8.6). Many studies have found that chlorides inhibit both adsorption and photodegradation phenomena at neutral pH.^{37,38} Daneshvar et al.³⁵ report that the addition of Cl^- ions results in a small decrease in the speed of reduction of 4-nitro phenol.³⁵ One possible explanation is that chloride anions, like other halides, are known to trap positively charged photogenerated holes.³⁹ In addition, the $\bullet\text{Cl}$ radicals are very powerful oxidants, as are the $\bullet\text{OH}$ radicals, which cause the competition between these two radicals to catch the electrons during the transfer of the charge of the semiconductor, tearing of a charged or addition/elimination in a positively charged hole,^{40–42} which led to the inhibition of the photocatalytic reaction.

2.4.6. Stability and Reuse of CPs. The recyclability of CP1 and CP2 was evaluated with a series of successive degradation experiments of IBP in the CP– H_2O_2 systems. The reuse of the solid was evaluated under identical oxidation conditions. To know the number of times that the support can be used as an adsorbent, the following experiments were carried out. At the end of the oxidation process, the solid is removed from the reactor by filtration and dried in an oven at a moderate temperature (50 °C). The recovered adsorbent was added to a fresh solution of (IBP– H_2O_2) ($5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), and the percentage of degradation was recorded after 60 min of reaction (run 2). Then, the adsorbent, which was used in the previous run (run 2), was separated and added to a fresh solution of ibuprofen, the percentage of degradation was recorded (run 3), and so forth.

The results presented in Figure 15 showed that the solid could be reused for five cycles, and the percentage of degradation of IBP was estimated for the five successive cycles at 68.3, 62, 51.2, 51, and 36% for CP1 and 48.2, 46.2, 41.2, 41, and 34.5% for CP2. It is essential to note that for the last test, the quantity of the solid has greatly decreased for both photocatalysts, hence the decrease in their effectiveness.

From these results, it can be seen that the reused catalysts retained a catalytic activity almost as effective as the fresh material, and it is therefore concluded that the support could be effectively recycled.

2.5. Mineralization Study. Mineralization indicates that the pollutant is completely transformed into mineral carbon. We followed the mineralization of IBP through chemical oxygen demand (COD) measurements of the IBP–CPs– H_2O_2 mixture ($5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; 1 g L^{-1} ; $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) under artificial irradiation, as a function of the time, for 12 h.

We have chosen to work at free pH, which is acidic. It is important to note that the COD decreases more slowly regardless of the CPs, Figure 16.

The COD reduction percentages under artificial irradiation for CP1 and CP2 are successively 92 and 77% after 12 h. Such a poor removal efficiency is attributed to the formation of transformation photoproducts that are more refractory to degradation than the CPs/IBP/ H_2O_2 mixture, thus needing more time to be mineralized.

2.6. Identification of Byproducts and the Degradation Mechanism. The mechanism of the photodegradation of organic pollutants catalyzed by semiconductive materials was reported by Chen and Paola.^{40–48} The band gaps (2.69 eV) of

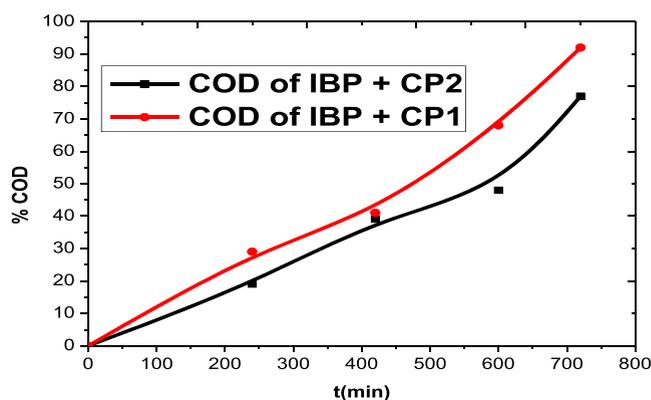


Figure 16. Abatement of COD during irradiation of the mixture ([IBP] = $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, [CP1] = [CP2] = 1 g L^{-1} , [H_2O_2] = $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, pH = 4.3 and $T = 46 \text{ }^\circ\text{C}$) under 365 nm irradiation.

CP1 and (2.56 eV) of CP2 were within the range of semiconductors.

To investigate the mechanism, we collected the final photodegradation products. First, after irradiating the IBP solution for 30 min, the intermediate products were extracted with diethyl ether. The solution was concentrated under a stream of nitrogen until the ether had evaporated. The residue is dissolved with the appropriate solvent for GC/MS analysis.

The main photoproducts were analyzed by GC/MS. Besides the ibuprofen, four intermediate products were identified. These byproducts are summarized in Table 2.

The possible photocatalytic mechanism proposed for the degradation of IBP by the coordination polymers is as follows (Scheme 2).

At the beginning, the IBP molecules are adsorbed on the surface of CP and initiate the photo excitation process.

With the increasing catalyst loading, generation of radicals enhanced the degradation process. Degradation was evidenced from the decrease within the severity of the spectral peak rather like the IBP (m/z 205), which was clearly observed with $m/z = 207$.⁴⁹

Direct demethylation of IBP at the α position and hydroxylation results in product (1), $m/z = 191$. Subsequent decarboxylation leads to 1-(4-ethyl-phenyl)-2-methyl-propan-1-ol (2) with $m/z = 177$, previously reported by Lei et al.⁵⁰ A C–C scission can cause the cleavage of the isobutyl moiety from photoproduct (2), leading to photoproduct 4-ethylbenzaldehyde (3), with $m/z = 134$. The swift reaction of reactive species with 4-ethylbenzaldehyde opens the benzyl rings and ultimately produces CO_2 and H_2O .⁵¹ Further transformation photoproducts could be formed from the attack by reactive species like $\bullet\text{O}^{2-}$,⁵² but the above-mentioned intermediates (1, 2, and 3) are the main degradation products, which suggests that hydroxylation is the main pathway.^{53–56}

3. CONCLUSIONS

This study addresses the synthesis of two Zn-based semiconductors belonging to the class of coordination compounds (CPs), with the ultimate aim to enhance the potential of Zn coupled to solar natural light to photocatalyze the degradation of drinking water pollutants. This could be achieved by combining Zn with organic ligands, namely, 4,4'-bipyridine, 8-hydroxyquinoline, or terephthalic acid.

The synthesized CPs decreased the ZnO energy gap value, thanks to their conjugated electronic doublets, whose

Table 2. Main Products Observed by GC–MS (ESI Negative Scan Mode) for the IBP/CP1/H₂O₂/UV System after 60 min of 365 nm Irradiation

name	molecular	M/S ([M–H] [–])	t _r (min)	references
ibuprofen		207	10.71	
hydroxy- ibuprofen (1)		209	9.30	49
1-(4-ethyl-phenyl)-2-methyl-propan-1-ol (2)		177	9.15	50
4-ethylbenzaldehyde (3)		134	8.99	51,56

abundance facilitates electron promotion to the conduction band while shifting the transition to longer wavelengths. Synthesis of CP1 involved a bipyridine as an *N*-donor and terephthalic acid as a coligand. In the case of CP2, 8-hydroxyquinoline was used while maintaining terephthalic acid as a coligand.

X-ray powder diffraction showed that CP1 is crystalline, while CP2 required a further recrystallization step. FTIR confirmed the existence of the anticipated chemical bonds. TGA confirmed CPs' stability up to 100 °C. The structural study revealed original structures, and CP1 is fair, while in CP2, the metal was shown to be encapsulated. The experimentally determined energy gaps are 2.69 eV for CP1 and 2.56 eV for CP 2, values that are much lower than those of ZnO (3.37 eV), extending the absorption range to higher wavelengths of the solar light spectrum. High IBP degradation extents were achieved (84% for CP1 and 70.6% for CP2, in a 60 min irradiation time), confirming the photocatalyst's efficiency. The photodegradation reactions exhibited uncommon pseudo-zero-order kinetics. The positive outcomes reached by the current work prompted us to design some more functional crystalline solids, with even higher stability and efficiency, by using positional isomeric bipyridine ligands and other aromatic bicarboxylate ligands as spacers. Efforts on this approach are currently underway in our lab.

4. EXPERIMENTAL METHODS

4.1. Chemical Synthesis. **4.1.1. Synthesis of Coordination Polymer CP1 and CP2 Was Conducted Using the Hydrothermal Method.** **4.1.1.1. CP1:** {[Zn(II)(BIPY)(Pht)]·H₂O}_{*n*}. Under continuous stirring, 0.078 g (0.5 mmol) of 4,4' bipyridine was dissolved in ethanol (5 mL) and slowly added to a solution containing 0.166 g (1 mmol) of terephthalic acid dissolved in a mixture of 7 mL of H₂O and 3 mL of ethanol. Then, 0.148 g (0.5 mmol) of Zn(NO₃)₂·6H₂O was subsequently added to the above solution. The

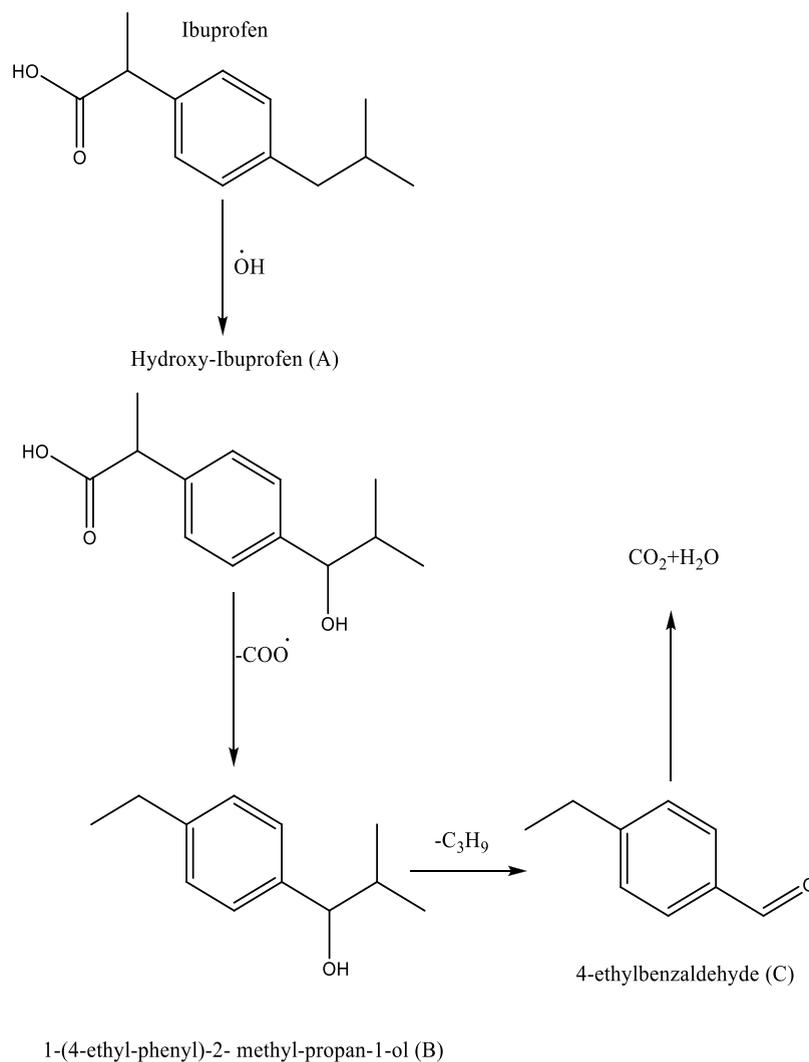
mixture was transferred into a 25 mL sealed Teflon, placed in an autoclave set at 200 °C for 72 h, and then cooled at room temperature. The precipitate was filtered off. The yellow filtrate (pH = 4.28) was allowed to dry slowly at room temperature. Yellow crystals appeared after a few days, evidencing the incorporation of the initial ligand, with a yield of 72%. Experimental and simulated XRD patterns are in good agreement, pointing to a good phase purity (Figure 2a).

4.1.1.2. CP2: {[Zn(II)(HYD)(Pht)]_{*n*}. A suspension of Zn-(NO₃)₂·6H₂O (30.8 mg, 0.1 mmol), 8-hydroxyquinoline (14.5 mg—0.1 mmol), terephthalic acid (16.8 mg, 0.1 mmol), and NaOH (8 mg, 0.2 mmol) in 10 mL of distilled H₂O was introduced in a 25 mL steel Teflon, sealed, and heated at 130 °C for 3 days. After cooling the mixture to ambient temperature at a rate of 5 °C h^{–1}, a red powder was obtained with a yield of 70% (Figure 2a).

4.2. Materials Characterization. The powder structure was characterized by XRD using a PANalytical X-ray diffractometer equipped with CuKα radiation. Infrared spectra were recorded on a Varian 640 FTIR spectrometer in KBr pellets within the range of 500–4000 cm^{–1}. Thermal analysis was run on a Shimadzu thermogravimetric analyzer (TGA) at a heating rate of 10 °C min^{–1} in a nitrogen atmosphere. IR samples were prepared as discs obtained from a 200 mg aliquot of the powder mixture (KBr/CP I = 100:1) desiccated for 30 min. IR spectra were obtained using a Nicolet Magna 550 II FT-IR spectrophotometer within the wavelength range of 4000–400 cm^{–1}. UV/vis absorption spectroscopy was performed with a Hitachi U-3010 spectrophotometer. For the electrochemical study, the cyclic voltammetry curves were acquired with an electronic assembly of a potentiostat/galvanostat Volta Lab PGZ301 assisted by a computer and a measuring cell.

4.3. Photocatalytic Activity. The reactivity of the monodisperse complex was tested by the degradation of ibuprofen in solution. The test was conducted in a Pyrex

Scheme 2. Possible Photocatalytic Mechanism Proposed for the Degradation of IBP by the Coordination Polymers



reactor (diameter: 2 cm; total capacity: 50 mL), with a cooling device, and placed in an elliptical compartment. The reaction mixture was stirred continuously with a magnetic bar. The tests were run at (20 ± 1) °C, in an isothermal reaction system, with the temperature being maintained constant with a water bath. The sample solution was irradiated with a lamp (Philips 15W TL-D), which emits a polychromatic radiation centered at 365 nm. The distance, separating the lamp and the reactor wall, is 10 cm. Solar irradiation tests were carried outdoors, in an open space neighboring the building hosting our laboratory in Constantine, Figure 17.



Figure 17. LSTE laboratory platform sun light in Constantine. Photograph courtesy of Adala Amina.

The sunlight intensity (May 2020) was measured at different time intervals. The mean values of the intensities are gathered in Table 3.

Table 3. Average Values of Sunlight Intensity

day	1	2	3
light intensity (mW cm^{-2})	2.149	2.432	1.542

To work out the adsorption–desorption equilibrium, a 1 g/L suspension of the coordination polymer was added to 100 mL of 5.10^{-5} M ibuprofen. The mixture was maintained in the dark for 30 min, under continuous stirring with a magnetic stirrer. Then, 4 mL was withdrawn at selected time intervals from the reaction mixture and immediately centrifuged to quickly remove the photocatalyst; the supernatant solution was analyzed with a Shimadzu LC-20C high-performance liquid chromatography instrument, equipped with a Supelco HC-C 18 column ($5 \mu\text{m} \times 4.6 \text{ mm}$). The mobile phase is a 60/40 mixture of acetonitrile and ultrapure water, with a 1.0 mL min^{-1} flow rate. The detection wavelength was set at 222 nm.

■ APPENDIX A. SUPPLEMENTARY

Data CCDC: 2120964 DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc29616s and 2124504 DOI: 10.5517/ccdc.csd.cc299qdr

■ ASSOCIATED CONTENT

SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.1c06049>.

Supplementary crystallographic data for CP (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Amina Adala – Department of Chemistry, Mentouri Brothers University, Constantine 25017, Algeria; Laboratory of Sciences and Technologies of Environment, Constantine 25017, Algeria; orcid.org/0000-0001-8982-2745; Phone: +123 (0)657665888; Email: adala.amina@umc.edu.dz

Authors

Nadra Debbache – Department of Chemistry, Mentouri Brothers University, Constantine 25017, Algeria; Laboratory of Sciences and Technologies of Environment, Constantine 25017, Algeria

Tahar Sehili – Department of Chemistry, Mentouri Brothers University, Constantine 25017, Algeria; Laboratory of Sciences and Technologies of Environment, Constantine 25017, Algeria

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acsomega.1c06049>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research for their financial support. We would like to thank Pr. Abdelaziz Boulkamh from University Constantine 1 for his help as an English expert.

■ REFERENCES

- (1) Quici, N.; Morgada, M. E.; Gettar, R. T.; Bolte, M.; Litter, M. I. Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe (III) and H₂O₂. *Appl. Catal., B* 2007, 71, 117–124.
- (2) Ou, X.; Quan, X.; Chen, S.; Zhang, F.; Zhao, Y. Photocatalytic reaction by Fe (III)–citrate complex and its effect on the photodegradation of atrazine in aqueous solution. *J. Photochem. Photobiol., A* 2008, 197, 382–388.
- (3) Nansheng, D.; Feng, W.; Fan, L.; Mei, X. Ferric citrate-induced photodegradation of dyes in aqueous solutions. *Chemosphere* 1998, 36, 3101–3112.
- (4) Hug, S. J.; Canonica, L.; Wegelin, M.; Gechter, D.; Von Gunten, U. Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 2114–2121.
- (5) Abrahamson, H. B.; Rezvani, A. B.; Brushmiller, J. G. Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron (III) with citric acid and other carboxylic acids. *Inorg. Chim. Acta* 1994, 226, 117–127.
- (6) García-Montaña, J.; Pérez-Estrada, L.; Oller, I.; Maldonado, M. I.; Torrades, F.; Peral, J. Pilot plant scale reactive dyes degradation by solar photo-Fenton and biological processes. *J. Photochem. Photobiol., A* 2008, 195, 205–214.
- (7) Kritikos, D. E.; Xekoukoulotakis, N. P.; Psillakis, E.; Mantzavinos, D. Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation. *Water Res.* 2007, 41, 2236–2246.
- (8) Li, M.; Liu, L.; Zhang, L.; Lv, X.; Ding, J.; Hou, H.; Fan, Y. Novel coordination polymers of Zn (II) and Cd (II) tuned by different aromatic polycarboxylates: synthesis, structures and photocatalytic properties. *CrystEngComm* 2014, 16, 6408–6416.
- (9) Dai, M.; Su, X. R.; Wang, X.; Wu, B.; Ren, Z. G.; Zhou, X.; Lang, J. P. Three zinc (II) coordination polymers based on tetrakis (4-pyridyl) cyclobutane and naphthalenedicarboxylate linkers: solvothermal syntheses, structures, and photocatalytic properties. *Cryst. Growth Des.* 2014, 14, 240–248.
- (10) Benhassine, A.; Boulebd, H.; Anak, B.; Bouraiou, A.; Bouacida, S.; Bencharif, M.; Belfaitah, A. Copper (II) and zinc (II) as metal-carboxylate coordination complexes based on (1-methyl-1H-benzo [d] imidazol-2-yl) methanol derivative: Synthesis, crystal structure, spectroscopy, DFT calculations and antioxidant activity. *J. Mol. Struct.* 2018, 1160, 406–414.
- (11) Xu, L.; Fang, H.; Li, S.; Zhu, J.; Pan, C.; Pan, Y.; Feng, Q. Tailored Hydrothermal Synthesis of Specific Facet-Dominated TiO₂ Nanocrystals from Lepidocrocite-Type Layered Titanate Nanosheets: Systematic Investigation and Enhanced Photocatalytic Performance. *Langmuir* 2020, 36, 4477–4495.
- (12) Zhang, X.; Fan, L.; Fan, W.; Li, B.; Zhao, X. Assembly of a series of d 10 coordination polymers based on W-shaped 1, 3-di (2', 4'-dicarboxyphenyl) benzene: from syntheses, structural diversity, luminescence, to photocatalytic properties. *CrystEngComm* 2015, 17, 6681–6692.
- (13) Pettinari, C.; Tăbăcaru, A.; Galli, S. Coordination polymers and metal–organic frameworks based on poly (pyrazole)-containing ligands. *Coord. Chem. Rev.* 2016, 307, 1–31.
- (14) Zhao, S.; Li, M.; Shi, L. L.; Li, K.; Li, B. L.; Wu, B. Syntheses, structures and photocatalytic properties of three copper (II) coordination polymers. *Inorg. Chem. Commun.* 2016, 70, 185–188.
- (15) Wang, C. Y.; Wilseck, Z. M.; LaDuca, R. L. 1D+ 1D→ 1D polyrotaxane, 2D+ 2D→ 3D interpenetrated, and 3D self-penetrated divalent metal terephthalate bis (pyridylformyl) piperazine coordination polymers. *Inorg. Chem.* 2011, 50, 8997–9003.
- (16) (a) Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B. Luminescent functional metal–organic frameworks. *Chem. Rev.* 2012, 112, 1126–1162. (b) Chang, Y. C.; Wang, S. L. From stimuli-responsive polymorphic organic dye crystals to photoluminescent cationic open-framework metal phosphate. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 9848–9851.
- (17) (a) Yu, Z. T.; Liao, Z. L.; Jiang, Y. S.; Li, G. H.; Chen, J. S. Water-Insoluble Ag–U–Organic Assemblies with Photocatalytic Activity. *Chem. – Eur. J.* 2005, 11, 2642–2650. (b) Lin, H.; Maggard, P. A. Synthesis and structures of a new series of silver-vanadate hybrid solids and their optical and photocatalytic properties. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 8044–8052. (c) Liao, Z. L.; Li, G. D.; Bi, M. H.; Chen, J. S. Preparation, structures, and photocatalytic properties of three new uranyl–organic assembly compounds. *Inorg. Chem.* 2008, 47, 4844–4853. (d) Wang, F.; Liu, Z. S.; Yang, H.; Tan, Y. X.; Zhang, J. Hybrid zeolitic imidazolate frameworks with catalytically active TO4 building blocks. *Am. Ethnol.* 2011, 123, 470–473. (e) Das, M. C.; Xu, H.; Wang, Z.; Srinivas, G.; Zhou, W.; Yue, Y. F.; Chen, B. A Zn 4 O-containing doubly interpenetrated porous metal–organic framework for photocatalytic decomposition of methyl orange. *Chem. Commun.* 2011, 47, 11715–11717.
- (18) Behnajady, M. A.; Modirshahla, N.; Shokri, M. Photo-destruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters. *Chemosphere* 2004, 55, 129–134.
- (19) Qin, J. S.; Zhang, S. R.; Du, D. Y.; Shen, P.; Bao, S. J.; Lan, Y. Q.; Su, Z. M. A microporous anionic metal–organic framework for sensing luminescence of lanthanide (III) ions and selective absorption of dyes by ionic exchange. *Chem. – Eur. J.* 2014, 20, 5625–5630.

- (20) Wen, X.; Wang, S.; Ding, Y.; Wang, Z. L.; Yang, S. Controlled growth of large-area, uniform, vertically aligned arrays of α -Fe₂O₃ nanobelts and nanowires. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 215–220.
- (21) (a) Pandey, S.; Das, P. P.; Singh, A. K.; Mukherjee, R. Cobalt (ii), nickel (ii) and copper (ii) complexes of a hexadentate pyridine amide ligand. Effect of donor atom (ether vs. thioether) on coordination geometry, spin-state of cobalt and M III–M II redox potential. *Dalton Trans.* 2011, 40, 10758–10768. (b) Singh, A. K.; Mukherjee, R. Structure and properties of bivalent nickel and copper complexes with pyrazine-amide-thioether coordination: stabilization of trivalent nickel. *Dalton Trans.* 2005, 17, 2886–2891. (c) Benvidi, A.; Kakoolaki, P.; Gorji, A. R.; Mazloun-Ardakani, M.; Zare, H. R.; Vafazadeh, R. Application of Co (II) complex multi-wall carbon nanotube modified carbon paste electrodes for electrocatalytic determination of hydroxylamine. *Anal. Methods* 2013, 5, 6649–6655. (d) Allen, C. A. L. *Tolerance of Metal-Organic Frameworks to Functionalization*; Doctoral dissertation, UC San Diego, 2014.
- (22) (a) Jing, H. P.; Wang, C. C.; Zhang, Y. W.; Wang, P.; Li, R. Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8. *RSC Adv.* 2014, 4, 54454–54462. (b) Cui, L. S.; Meng, X. M.; Li, Y. G.; Huang, K. R.; Li, Y. C.; Long, J. Q.; Yao, P. F. Syntheses, structural diversity, and photocatalytic-degradation properties for methylene blue of Co (ii) and Ni (ii) MOFs based on terephthalic acid and different imidazole bridging ligands. *CrystEngComm* 2019, 21, 3798–3809.
- (23) Zhang, G.; Fu, Y.; Xie, Z.; Zhang, Q. Synthesis and photovoltaic properties of new low bandgap isoindigo-based conjugated polymers. *Macromolecules* 2011, 44, 1414–1420.
- (24) Cornell, R. M.; Schwertmann, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*; John Wiley & Sons, 2003.
- (25) Jubb, A. M.; Allen, H. C. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2010, 2, 2804–2812.
- (26) Strathmann, T. J.; Stone, A. T. Reduction of oxamyl and related pesticides by FeII: influence of organic ligands and natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 2002, 36, 5172–5183.
- (27) Bordiga, S.; Lamberti, C.; Ricchiardi, G.; Regli, L.; Bonino, F.; Damini, A.; Zecchina, A. Electronic and vibrational properties of a MOF-5 metal–organic framework: ZnO quantum dot behaviour. *Chem. Commun.* 2004, 20, 2300–2301.
- (28) Mechakra, H.; Sehili, T.; Kribeche, M. A.; Ayachi, A. A.; Rossignol, S.; George, C. Use of natural iron oxide as heterogeneous catalyst in photo-Fenton-like oxidation of chlorophenylurea herbicide in aqueous solution: Reaction monitoring and degradation pathways. *J. Photochem. Photobiol., A* 2016, 317, 140–150.
- (29) Kribeche, M. E. A.; Mechakra, H.; Sehili, T.; Brosillon, S. Oxidative photodegradation of herbicide fenuron in aqueous solution by natural iron oxide α -Fe₂O₃, influence of polycarboxylic acids. *Environ. Technol.* 2016, 37, 172–182.
- (30) Buxton, G. V.; Greenstock, C. L.; Helman, W. P.; Ross, A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (\cdot OH/ \cdot O $^-$ in aqueous solution). *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1988, 17, 513–886.
- (31) Ding, X.; Zhao, K.; Zhang, L. Enhanced photocatalytic removal of sodium pentachlorophenate with self-doped Bi₂WO₆ under visible light by generating more superoxide ions. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 5823–5831.
- (32) Wang, H.; Wang, J. Comparative study on electrochemical degradation of 2, 4-dichlorophenol by different Pd/C gas-diffusion cathodes. *Appl. Catal., B* 2009, 89, 111–117.
- (33) Huang, C. P.; Chu, C. S. Indirect electrochemical oxidation of chlorophenols in dilute aqueous solutions. *J. Environ. Eng.* 2012, 138, 375–385.
- (34) Lair, A.; Ferronato, C.; Chovelon, J. M.; Herrmann, J. M. Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: an investigation of the influence of inorganic anions. *J. Photochem. Photobiol., A* 2008, 193, 193–203.
- (35) Daneshvar, N.; Behnajady, M. A.; Asghar, Y. Z. Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. *J. Hazard. Mater.* 2007, 139, 275–279.
- (36) Kochany, J. Effects of carbonates on the aquatic photo-degradation rate of bromoxynil (3, 5-dibromo-4-hydroxybenzotriole) herbicide. *Chemosphere* 1992, 24, 1119–1126.
- (37) Piscopo, A.; Robert, D.; Weber, J. V. Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution. *Appl. Catal., B* 2001, 35, 117–124.
- (38) Chen, H. Y.; Zahraa, O.; Bouchy, M. Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions. *J. Photochem. Photobiol., A* 1997, 108, 37–44.
- (39) Minero, C.; Mariella, G.; Maurino, V.; Vione, D.; Pelizzetti, E. Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. 2. Competitive reactions of phenol and alcohols on a titanium dioxide–fluoride system. *Langmuir* 2000, 16, 8964–8972.
- (40) Wardman, P. Reduction potentials of one-electron couples involving free radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1989, 18, 1637–1755.
- (41) De Laat, J.; Le, G. T.; Legube, B. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe (II)/H₂O₂ and Fe (III)/H₂O₂. *Chemosphere* 2004, 55, 715–723.
- (42) Le Truong, G.; De Laat, J.; Legube, B. Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂. *Water Res.* 2004, 38, 2384–2394.
- (43) Hou, Y. L.; Sun, R. W. Y.; Zhou, X. P.; Wang, J. H.; Li, D. A copper (I)/copper (II)–salen coordination polymer as a bimetallic catalyst for three-component Strecker reactions and degradation of organic dyes. *Chem. Commun.* 2014, 50, 2295–2297.
- (44) Chen, C.; Ma, W.; Zhao, J. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39, 4206–4219.
- (45) Zhang, H.; Chen, D.; Lv, X.; Wang, Y.; Chang, H.; Li, J. Energy-efficient photodegradation of azo dyes with TiO₂ nanoparticles based on photoisomerization and alternate UV–visible light. *Environ. Sci. Technol.* 2010, 44, 1107–1111.
- (46) López-Muñoz, M. J.; Aguado, J.; Arencibia, A.; Pascual, R. Mercury removal from aqueous solutions of HgCl₂ by heterogeneous photocatalysis with TiO₂. *Appl. Catal., B* 2011, 104, 220–228.
- (47) Zhang, H.; Lv, X.; Li, Y.; Wang, Y.; Li, J. P25-graphene composite as a high performance photocatalyst. *ACS Nano* 2010, 4, 380–386.
- (48) Gordon, T. R.; Cargnello, M.; Paik, T.; Mangolini, F.; Weber, R. T.; Fornasiero, P.; Murray, C. B. Nonaqueous synthesis of TiO₂ nanocrystals using TiF₄ to engineer morphology, oxygen vacancy concentration, and photocatalytic activity. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 6751–6761.
- (49) Shanavas, S.; Priyadharsan, A.; Gkanas, E. I.; Acevedo, R.; Anbarasan, P. M. High efficient catalytic degradation of tetracycline and ibuprofen using visible light driven novel Cu/Bi₂Ti₂O₇/rGO nanocomposite: kinetics, intermediates and mechanism. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019, 72, 512–528.
- (50) Lei, Z. D.; Wang, J. J.; Wang, L.; Yang, X. Y.; Xu, G.; Tang, L. Efficient photocatalytic degradation of ibuprofen in aqueous solution using novel visible-light responsive graphene quantum dot/AgVO₃ nanoribbons. *J. Hazard. Mater.* 2016, 312, 298–306.
- (51) Xiao, Z.; Wang, Y.; Huang, Y. C.; Wei, Z.; Dong, C. L.; Ma, J.; Wang, S. Filling the oxygen vacancies in Co₃O₄ with phosphorus: an ultra-efficient electrocatalyst for overall water splitting. *Energy Environ. Sci.* 2017, 10, 2563–2569.
- (52) Liu, S. H.; Tang, W. T. Photodecomposition of ibuprofen over g-C₃N₄/Bi₂WO₆/rGO heterostructured composites under visible/solar light. *Sci. Total Environ.* 2020, 731, No. 139172.
- (53) Liu, S.; Zhang, Z.; Liu, Q.; Luo, H.; Zheng, W. Spectrophotometric determination of vitamin B1 in a pharmaceutical formulation using triphenylmethane acid dyes. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2002, 30, 685–694.

(54) da Silva, J. C. C.; Teodoro, J. A. R.; Afonso, R. J. D. C. F.; Aquino, S. F.; Augusti, R. Photolysis and photocatalysis of ibuprofen in aqueous medium: characterization of by-products via liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry and assessment of their toxicities against *Artemia Salina*. *J. Mass Spectrom.* **2014**, *49*, 145–153.

(55) Jallouli, N.; Pastrana-Martinez, L. M.; Ribeiro, A. R.; Moreira, N. F.; Faria, J. L.; Hentati, O.; Ksibi, M. Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system. *Chem. Eng. J.* **2018**, *334*, 976–984.

(56) Vickers, N. J. Animal communication: when i'm calling you, will you answer too? *Curr. Biol.* **2017**, *27*, R713–R715.

JACS Au
AN OPEN ACCESS JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

Editor-in-Chief
Prof. Christopher W. Jones
Georgia Institute of Technology, USA

Open for Submissions

pubs.acs.org/jacsau ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

2. Fichiers CIF :
2.1.CIF {[Zn(II)(BIPY)(Ph_t)].H₂O}_n.

```
#####  
#  
#           Cambridge Crystallographic Data Centre  
#           CCDC  
#  
#####  
# If this CIF has been generated from an entry in the Cambridge  
# Structural Database, then it will include bibliographic, chemical,  
# crystal, experimental, refinement or atomic coordinate data resulting  
# from the CCDC's data processing and validation procedures.  
#####  
data_VESTA_phase_1  
_symmetry_cell_setting      cubic  
_symmetry_space_group_name_H-M  'F m -3 m'  
_symmetry_Int_Tables_number    225  
_space_group_name_Hall        '-F 4 2 3'  
loop_  
_symmetry_equiv_pos_site_id  
_symmetry_equiv_pos_as_xyz  
1 x,y,z  
2 -x,-y,-z  
3 -x,-y,z  
4 x,y,-z  
5 -x,y,-z  
6 x,-y,z  
7 x,-y,-z  
8 -x,y,z  
9 z,x,y  
10 -z,-x,-y
```

- 11 z,-x,-y
- 12 -z,x,y
- 13 -z,-x,y
- 14 z,x,-y
- 15 -z,x,-y
- 16 z,-x,y
- 17 y,z,x
- 18 -y,-z,-x
- 19 -y,z,-x
- 20 y,-z,x
- 21 y,-z,-x
- 22 -y,z,x
- 23 -y,-z,x
- 24 y,z,-x
- 25 y,x,-z
- 26 -y,-x,z
- 27 -y,-x,-z
- 28 y,x,z
- 29 y,-x,z
- 30 -y,x,-z
- 31 -y,x,z
- 32 y,-x,-z
- 33 x,z,-y
- 34 -x,-z,y
- 35 -x,z,y
- 36 x,-z,-y
- 37 -x,-z,-y
- 38 x,z,y
- 39 x,-z,y
- 40 -x,z,-y
- 41 z,y,-x
- 42 -z,-y,x

- 43 $z, -y, x$
44 $-z, y, -x$
45 $-z, y, x$
46 $z, -y, -x$
47 $-z, -y, -x$
48 z, y, x
49 $x, 1/2+y, 1/2+z$
50 $-x, 1/2-y, 1/2-z$
51 $-x, 1/2-y, 1/2+z$
52 $x, 1/2+y, 1/2-z$
53 $-x, 1/2+y, 1/2-z$
54 $x, 1/2-y, 1/2+z$
55 $x, 1/2-y, 1/2-z$
56 $-x, 1/2+y, 1/2+z$
57 $z, 1/2+x, 1/2+y$
58 $-z, 1/2-x, 1/2-y$
59 $z, 1/2-x, 1/2-y$
60 $-z, 1/2+x, 1/2+y$
61 $-z, 1/2-x, 1/2+y$
62 $z, 1/2+x, 1/2-y$
63 $-z, 1/2+x, 1/2-y$
64 $z, 1/2-x, 1/2+y$
65 $y, 1/2+z, 1/2+x$
66 $-y, 1/2-z, 1/2-x$
67 $-y, 1/2+z, 1/2-x$
68 $y, 1/2-z, 1/2+x$
69 $y, 1/2-z, 1/2-x$
70 $-y, 1/2+z, 1/2+x$
71 $-y, 1/2-z, 1/2+x$
72 $y, 1/2+z, 1/2-x$
73 $y, 1/2+x, 1/2-z$
74 $-y, 1/2-x, 1/2+z$

- 75 $-y, 1/2-x, 1/2-z$
76 $y, 1/2+x, 1/2+z$
77 $y, 1/2-x, 1/2+z$
78 $-y, 1/2+x, 1/2-z$
79 $-y, 1/2+x, 1/2+z$
80 $y, 1/2-x, 1/2-z$
81 $x, 1/2+z, 1/2-y$
82 $-x, 1/2-z, 1/2+y$
83 $-x, 1/2+z, 1/2+y$
84 $x, 1/2-z, 1/2-y$
85 $-x, 1/2-z, 1/2-y$
86 $x, 1/2+z, 1/2+y$
87 $x, 1/2-z, 1/2+y$
88 $-x, 1/2+z, 1/2-y$
89 $z, 1/2+y, 1/2-x$
90 $-z, 1/2-y, 1/2+x$
91 $z, 1/2-y, 1/2+x$
92 $-z, 1/2+y, 1/2-x$
93 $-z, 1/2+y, 1/2+x$
94 $z, 1/2-y, 1/2-x$
95 $-z, 1/2-y, 1/2-x$
96 $z, 1/2+y, 1/2+x$
97 $1/2+x, y, 1/2+z$
98 $1/2-x, -y, 1/2-z$
99 $1/2-x, -y, 1/2+z$
100 $1/2+x, y, 1/2-z$
101 $1/2-x, y, 1/2-z$
102 $1/2+x, -y, 1/2+z$
103 $1/2+x, -y, 1/2-z$
104 $1/2-x, y, 1/2+z$
105 $1/2+z, x, 1/2+y$
106 $1/2-z, -x, 1/2-y$

107 $1/2+z,-x,1/2-y$
108 $1/2-z,x,1/2+y$
109 $1/2-z,-x,1/2+y$
110 $1/2+z,x,1/2-y$
111 $1/2-z,x,1/2-y$
112 $1/2+z,-x,1/2+y$
113 $1/2+y,z,1/2+x$
114 $1/2-y,-z,1/2-x$
115 $1/2-y,z,1/2-x$
116 $1/2+y,-z,1/2+x$
117 $1/2+y,-z,1/2-x$
118 $1/2-y,z,1/2+x$
119 $1/2-y,-z,1/2+x$
120 $1/2+y,z,1/2-x$
121 $1/2+y,x,1/2-z$
122 $1/2-y,-x,1/2+z$
123 $1/2-y,-x,1/2-z$
124 $1/2+y,x,1/2+z$
125 $1/2+y,-x,1/2+z$
126 $1/2-y,x,1/2-z$
127 $1/2-y,x,1/2+z$
128 $1/2+y,-x,1/2-z$
129 $1/2+x,z,1/2-y$
130 $1/2-x,-z,1/2+y$
131 $1/2-x,z,1/2+y$
132 $1/2+x,-z,1/2-y$
133 $1/2-x,-z,1/2-y$
134 $1/2+x,z,1/2+y$
135 $1/2+x,-z,1/2+y$
136 $1/2-x,z,1/2-y$
137 $1/2+z,y,1/2-x$
138 $1/2-z,-y,1/2+x$

139 $1/2+z,-y,1/2+x$
140 $1/2-z,y,1/2-x$
141 $1/2-z,y,1/2+x$
142 $1/2+z,-y,1/2-x$
143 $1/2-z,-y,1/2-x$
144 $1/2+z,y,1/2+x$
145 $1/2+x,1/2+y,z$
146 $1/2-x,1/2-y,-z$
147 $1/2-x,1/2-y,z$
148 $1/2+x,1/2+y,-z$
149 $1/2-x,1/2+y,-z$
150 $1/2+x,1/2-y,z$
151 $1/2+x,1/2-y,-z$
152 $1/2-x,1/2+y,z$
153 $1/2+z,1/2+x,y$
154 $1/2-z,1/2-x,-y$
155 $1/2+z,1/2-x,-y$
156 $1/2-z,1/2+x,y$
157 $1/2-z,1/2-x,y$
158 $1/2+z,1/2+x,-y$
159 $1/2-z,1/2+x,-y$
160 $1/2+z,1/2-x,y$
161 $1/2+y,1/2+z,x$
162 $1/2-y,1/2-z,-x$
163 $1/2-y,1/2+z,-x$
164 $1/2+y,1/2-z,x$
165 $1/2+y,1/2-z,-x$
166 $1/2-y,1/2+z,x$
167 $1/2-y,1/2-z,x$
168 $1/2+y,1/2+z,-x$
169 $1/2+y,1/2+x,-z$
170 $1/2-y,1/2-x,z$

171 $1/2-y, 1/2-x, -z$
172 $1/2+y, 1/2+x, z$
173 $1/2+y, 1/2-x, z$
174 $1/2-y, 1/2+x, -z$
175 $1/2-y, 1/2+x, z$
176 $1/2+y, 1/2-x, -z$
177 $1/2+x, 1/2+z, -y$
178 $1/2-x, 1/2-z, y$
179 $1/2-x, 1/2+z, y$
180 $1/2+x, 1/2-z, -y$
181 $1/2-x, 1/2-z, -y$
182 $1/2+x, 1/2+z, y$
183 $1/2+x, 1/2-z, y$
184 $1/2-x, 1/2+z, -y$
185 $1/2+z, 1/2+y, -x$
186 $1/2-z, 1/2-y, x$
187 $1/2+z, 1/2-y, x$
188 $1/2-z, 1/2+y, -x$
189 $1/2-z, 1/2+y, x$
190 $1/2+z, 1/2-y, -x$
191 $1/2-z, 1/2-y, -x$
192 $1/2+z, 1/2+y, x$
_cell_length_a 25.519300
_cell_length_b 25.519300
_cell_length_c 25.519300
_cell_angle_alpha 90.000000
_cell_angle_beta 90.000000
_cell_angle_gamma 90.000000
_cell_volume 16619.1
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

O1 O 0.250000 0.250000 0.250000

O2 O 0.2201(4) 0.2201(4) 0.1343(4)

C3 C 0.2215(4) 0.2215(4) 0.0254(5)

C2 C 0.250000 0.2500(7) 0.054400

C1 C 0.250000 0.2500(7) 0.110300

Zn1 Zn 0.20621(3) 0.20621(3) 0.20621(3)

N4 N 0.20621 0.20621 0.00000

C3 C 0.2215(4) 0.2215(4) -0.0254(5)

C2 C 0.250000 0.2500(7) -0.054400

C1 C 0.250000 0.2500(7) -0.110300

O2 O 0.2201(4) 0.2201(4) -0.1343(4)

C3 C 0.2785(4) 0.2785(4) -0.0254(5)

N4 N 0.29379 0.29379 0.00000

O2 O 0.2799(4) 0.2799(4) -0.1343(4)

C3 C 0.2785(4) 0.2785(4) 0.0254(5)

O2 O 0.2799(4) 0.2799(4) 0.1343(4)

Zn1 Zn 0.20621(3) 0.20621(3) -0.20621(3)

O2 O 0.1343(4) 0.2201(4) 0.2201(4)

C3 C 0.0254(5) 0.2215(4) 0.2215(4)

C2 C 0.054400 0.250000 0.2500(7)

C1 C 0.110300 0.250000 0.2500(7)

N4 N 0.00000 0.20621 0.20621

C3 C -0.0254(5) 0.2215(4) 0.2215(4)

C2 C -0.054400 0.250000 0.2500(7)

C1 C -0.110300 0.250000 0.2500(7)

O2 O -0.1343(4) 0.2201(4) 0.2201(4)

C3 C -0.0254(5) 0.2785(4) 0.2785(4)

N4 N 0.00000 0.29379 0.29379

O2 O -0.1343(4) 0.2799(4) 0.2799(4)

C3 C 0.0254(5) 0.2785(4) 0.2785(4)
O2 O 0.1343(4) 0.2799(4) 0.2799(4)
Zn1 Zn -0.20621(3) 0.20621(3) 0.20621(3)
O2 O 0.1343(4) 0.2201(4) -0.2201(4)
C3 C 0.0254(5) 0.2215(4) -0.2215(4)
C2 C 0.054400 0.250000 -0.2500(7)
C1 C 0.110300 0.250000 -0.2500(7)
N4 N 0.00000 0.20621 -0.20621
C3 C -0.0254(5) 0.2215(4) -0.2215(4)
C2 C -0.054400 0.250000 -0.2500(7)
C1 C -0.110300 0.250000 -0.2500(7)
O2 O -0.1343(4) 0.2201(4) -0.2201(4)
C3 C -0.0254(5) 0.2785(4) -0.2785(4)
N4 N 0.00000 0.29379 -0.29379
O2 O -0.1343(4) 0.2799(4) -0.2799(4)
C3 C 0.0254(5) 0.2785(4) -0.2785(4)
O2 O 0.1343(4) 0.2799(4) -0.2799(4)
Zn1 Zn -0.20621(3) 0.20621(3) -0.20621(3)
O1 O 0.250000 0.250000 -0.250000
O1 O -0.250000 0.250000 -0.250000
O1 O -0.250000 0.250000 0.250000
O2 O -0.2201(4) 0.2201(4) -0.1343(4)
O2 O -0.2201(4) 0.2201(4) 0.1343(4)
O2 O 0.2201(4) 0.1343(4) 0.2201(4)
O2 O -0.2201(4) 0.1343(4) -0.2201(4)
O2 O -0.2201(4) 0.1343(4) 0.2201(4)
O2 O 0.2201(4) 0.1343(4) -0.2201(4)
Zn1 Zn -0.20621(3) 0.29379(3) 0.29379(3)
Zn1 Zn -0.20621(3) 0.29379(3) -0.29379(3)
Zn1 Zn 0.20621(3) 0.29379(3) -0.29379(3)
Zn1 Zn 0.20621(3) 0.29379(3) 0.29379(3)
Zn1 Zn 0.29379(3) 0.20621(3) 0.29379(3)

Zn1 Zn 0.29379(3) 0.29379(3) -0.20621(3)

Zn1 Zn 0.29379(3) 0.29379(3) 0.20621(3)

#END

2.1. CIF {[Zn(II) (HYD)(Ph)]}n:

```
#####  
#  
#           Cambridge Crystallographic Data Centre  
#           CCDC  
#  
#####  
#  
# If this CIF has been generated from an entry in the Cambridge  
# Structural Database, then it will include bibliographic, chemical,  
# crystal, experimental, refinement or atomic coordinate data resulting  
# from the CCDC's data processing and validation procedures.  
#  
#####
```

```
data_VESTA_phase_1  
_symmetry_cell_setting      orthorhombic  
_symmetry_space_group_name_H-M 'I 2 2 2'  
_symmetry_Int_Tables_number 23  
_space_group_name_Hall      'I 2 2'  
loop_  
_symmetry_equiv_pos_site_id  
_symmetry_equiv_pos_as_xyz  
1 x,y,z  
2 -x,-y,z  
3 -x,y,-z  
4 x,-y,-z  
5 1/2+x,1/2+y,1/2+z  
6 1/2-x,1/2-y,1/2+z  
7 1/2-x,1/2+y,1/2-z  
8 1/2+x,1/2-y,1/2-z  
_cell_length_a              17.926901  
_cell_length_b              19.269899  
_cell_length_c              50.450001  
_cell_angle_alpha           90.000000  
_cell_angle_beta            90.000000  
_cell_angle_gamma           90.000000  
_cell_volume                 17427.9  
loop_  
_atom_site_label  
_atom_site_type_symbol  
_atom_site_fract_x  
_atom_site_fract_y  
_atom_site_fract_z  
C8 C 0.2091(5) 0.1647(5) 0.2080(4)
```

C9 C 0.2397(9) 0.1918(7) 0.1849(2)
C10 C 0.3134(10) 0.2143(7) 0.1847(2)
C15 C 0.3565(5) 0.2096(7) 0.2075(4)
C16 C 0.3258(8) 0.1825(7) 0.2306(2)
C17 C 0.2522(9) 0.1601(5) 0.2309(2)
C45 C 0.8008(7) 0.1770(7) 0.2073(4)
C35 C 0.7675(9) 0.2014(7) 0.1842(4)
C36 C 0.6922(9) 0.2185(5) 0.1841(4)
C34 C 0.6501(5) 0.2112(7) 0.2070(4)
C33 C 0.6834(11) 0.1869(7) 0.2301(4)
C46 C 0.7587(11) 0.1698(7) 0.2302(2)
O2 O 0.4315(8) 0.2173(7) 0.2052(2)
O3 O 0.5764(8) 0.2235(5) 0.2055(2)
C1F C 0.005100 0.182500 -0.013000
C2F C 0.035200 0.246900 -0.029900
C3F C 0.085700 0.298300 -0.016800
C4F C 0.073100 0.307600 0.011300
C5F C 0.040200 0.249700 0.028900
C6F C 0.041800 0.177000 0.011500
N1 N 0.4350(8) 0.1832(5) 0.2603(4)
O6 O 0.0945(7) 0.1368(5) 0.1834(4)
C8D C 0.002800 0.153000 -0.054000
C9D C 0.049600 0.173500 -0.033500
C10D C 0.070700 0.165000 0.045400
C11D C 0.012700 0.202100 -0.074800
O15 O 0.9058(10) 0.1112(8) 0.2322(4)
C20 C 0.8906(11) 0.1381(10) 0.2130(5)
C18 C 0.1270(10) 0.1434(7) 0.2048(4)
O12 O 0.1007(7) 0.1168(5) 0.2268(2)
C19 C 0.3589(11) 0.2330(9) 0.1544(4)
O13 O 0.9112(7) 0.1486(7) 0.1883(4)
C22 C 0.3572(10) 0.1722(7) 0.2537(4)
C24 C 0.4198(13) 0.1679(10) 0.3088(4)
C27 C 0.5882(11) 0.1672(9) 0.3068(4)
C23 C 0.4740(9) 0.1563(7) 0.2845(4)
C25 C 0.4624(13) 0.1257(13) 0.3284(4)
C29 C 0.4018(10) 0.1695(9) 0.1447(4)
C28 C 0.3888(13) 0.3071(11) 0.1613(4)
C30 C 0.2773(14) 0.2455(11) 0.1354(5)
C31 C 0.5371(9) 0.2051(8) 0.2850(4)
N2 N 0.5872(13) 0.1945(7) 0.2587(4)
C37 C 0.6568(14) 0.1902(10) 0.2608(4)
C39 C 0.7241(13) 0.2908(11) 0.1417(4)
C41 C 0.5883(11) 0.2211(10) 0.1469(4)
C42 C 0.6554(13) 0.2619(10) 0.1619(4)
C43 C 0.6317(11) 0.3406(10) 0.1702(4)
O8 O 0.000000 0.000000 0.2040(2)
C1D C 0.000000 0.000000 0.1064(4)
C2D C 0.003(5) 0.0626(2) 0.0927(4)
C3D C 0.0043(16) 0.0624(2) 0.0651(4)

C4D C 0.000000 0.000000 0.0513(4)
C5D C 0.002(4) -0.0627(2) 0.0651(4)
C6D C 0.006(4) -0.0624(4) 0.0926(4)
C7D C 0.000000 0.000000 0.1377(4)
O1D O 0.0015(8) 0.0596(4) 0.14778(16)
O3D O 0.000000 0.000000 0.0257(5)
C12D C 0.041500 0.107100 0.047800
N1F N 0.000400 0.118800 0.025200
Zn2 Zn 0.00245(16) 0.08750(9) 0.18493(3)
C11 C 0.5389(10) 0.1797(9) 0.3364(4)
Zn1 Zn 0.000000 0.0485(4) 0.000000
C1F C 0.005100 0.182500 -0.013000
C2F C 0.035200 0.246900 -0.029900
C3F C 0.085700 0.298300 -0.016800
C4F C 0.073100 0.307600 0.011300
C5F C 0.040200 0.249700 0.028900
C6F C 0.041800 0.177000 0.011500
C2D C 0.003(5) 0.0626(2) 0.0927(4)
C3D C 0.0043(16) 0.0624(2) 0.0651(4)
C5D C 0.002(4) -0.0627(2) 0.0651(4)
C6D C 0.006(4) -0.0624(4) 0.0926(4)
O1D O 0.0015(8) 0.0596(4) 0.14778(16)
C12D C 0.041500 0.107100 0.047800
N1F N 0.000400 0.118800 0.025200
C8D C 0.002800 0.153000 -0.054000
C9D C 0.049600 0.173500 -0.033500
C10D C 0.070700 0.165000 0.045400
C11D C 0.012700 0.202100 -0.074800
C1F C 0.005100 0.182500 -0.013000
C2F C 0.035200 0.246900 -0.029900
C3F C 0.085700 0.298300 -0.016800
C4F C 0.073100 0.307600 0.011300
C5F C 0.040200 0.249700 0.028900
C6F C 0.041800 0.177000 0.011500
C1D C 0.000000 0.000000 0.1064(4)
C2D C 0.003(5) 0.0626(2) 0.0927(4)
C3D C 0.0043(16) 0.0624(2) 0.0651(4)
C4D C 0.000000 0.000000 0.0513(4)
C5D C 0.002(4) -0.0627(2) 0.0651(4)
C6D C 0.006(4) -0.0624(4) 0.0926(4)
C7D C 0.000000 0.000000 0.1377(4)
O1D O 0.0015(8) 0.0596(4) 0.14778(16)
O3D O 0.000000 0.000000 0.0257(5)
C12D C 0.041500 0.107100 0.047800
N1F N 0.000400 0.118800 0.025200
C8D C 0.002800 0.153000 -0.054000
C9D C 0.049600 0.173500 -0.033500
C10D C 0.070700 0.165000 0.045400
C11D C 0.012700 0.202100 -0.074800
C1F C 0.005100 0.182500 -0.013000

C2F C 0.035200 0.246900 -0.029900
C2D C 0.003(5) 0.0626(2) 0.0927(4)
C3D C 0.0043(16) 0.0624(2) 0.0651(4)
C5D C 0.002(4) -0.0627(2) 0.0651(4)
C6D C 0.006(4) -0.0624(4) 0.0926(4)
O1D O 0.0015(8) 0.0596(4) 0.14778(16)
C12D C 0.041500 0.107100 0.047800
C8D C 0.002800 0.153000 -0.054000
C9D C 0.049600 0.173500 -0.033500
C10D C 0.070700 0.165000 0.045400
C11D C 0.012700 0.202100 -0.074800
C8 C 0.2091(5) 0.1647(5) 0.2080(4)
C9 C 0.2397(9) 0.1918(7) 0.1849(2)
C10 C 0.3134(10) 0.2143(7) 0.1847(2)
C15 C 0.3565(5) 0.2096(7) 0.2075(4)
C35 C 0.7675(9) 0.2014(7) 0.1842(4)
C46 C 0.7587(11) 0.1698(7) 0.2302(2)
O2 O 0.4315(8) 0.2173(7) 0.2052(2)
O3 O 0.5764(8) 0.2235(5) 0.2055(2)
N1 N 0.4350(8) 0.1832(5) 0.2603(4)
O6 O 0.0945(7) 0.1368(5) 0.1834(4)
O15 O 0.9058(10) 0.1112(8) 0.2322(4)
C20 C 0.8906(11) 0.1381(10) 0.2130(5)
C18 C 0.1270(10) 0.1434(7) 0.2048(4)
O12 O 0.1007(7) 0.1168(5) 0.2268(2)
C19 C 0.3589(11) 0.2330(9) 0.1544(4)
O13 O 0.9112(7) 0.1486(7) 0.1883(4)
C22 C 0.3572(10) 0.1722(7) 0.2537(4)
C24 C 0.4198(13) 0.1679(10) 0.3088(4)
C27 C 0.5882(11) 0.1672(9) 0.3068(4)
C23 C 0.4740(9) 0.1563(7) 0.2845(4)
C25 C 0.4624(13) 0.1257(13) 0.3284(4)
C29 C 0.4018(10) 0.1695(9) 0.1447(4)
C28 C 0.3888(13) 0.3071(11) 0.1613(4)
C30 C 0.2773(14) 0.2455(11) 0.1354(5)
C31 C 0.5371(9) 0.2051(8) 0.2850(4)
N2 N 0.5872(13) 0.1945(7) 0.2587(4)
C37 C 0.6568(14) 0.1902(10) 0.2608(4)
C39 C 0.7241(13) 0.2908(11) 0.1417(4)
C41 C 0.5883(11) 0.2211(10) 0.1469(4)
C42 C 0.6554(13) 0.2619(10) 0.1619(4)
C43 C 0.6317(11) 0.3406(10) 0.1702(4)
Zn2 Zn 0.00245(16) 0.08750(9) 0.18493(3)
C11 C 0.5389(10) 0.1797(9) 0.3364(4)
Zn1 Zn 0.000000 0.0485(4) 0.000000
C8 C 0.2091(5) 0.1647(5) 0.2080(4)
C9 C 0.2397(9) 0.1918(7) 0.1849(2)
C10 C 0.3134(10) 0.2143(7) 0.1847(2)
C15 C 0.3565(5) 0.2096(7) 0.2075(4)
C16 C 0.3258(8) 0.1825(7) 0.2306(2)

C17 C 0.2522(9) 0.1601(5) 0.2309(2)
C45 C 0.8008(7) 0.1770(7) 0.2073(4)
C35 C 0.7675(9) 0.2014(7) 0.1842(4)
C36 C 0.6922(9) 0.2185(5) 0.1841(4)
C34 C 0.6501(5) 0.2112(7) 0.2070(4)
C33 C 0.6834(11) 0.1869(7) 0.2301(4)
C46 C 0.7587(11) 0.1698(7) 0.2302(2)
O2 O 0.4315(8) 0.2173(7) 0.2052(2)
O3 O 0.5764(8) 0.2235(5) 0.2055(2)
N1 N 0.4350(8) 0.1832(5) 0.2603(4)
O6 O 0.0945(7) 0.1368(5) 0.1834(4)
O15 O 0.9058(10) 0.1112(8) 0.2322(4)
C20 C 0.8906(11) 0.1381(10) 0.2130(5)
C18 C 0.1270(10) 0.1434(7) 0.2048(4)
O12 O 0.1007(7) 0.1168(5) 0.2268(2)
C19 C 0.3589(11) 0.2330(9) 0.1544(4)
O13 O 0.9112(7) 0.1486(7) 0.1883(4)
C22 C 0.3572(10) 0.1722(7) 0.2537(4)
C24 C 0.4198(13) 0.1679(10) 0.3088(4)
C27 C 0.5882(11) 0.1672(9) 0.3068(4)
C23 C 0.4740(9) 0.1563(7) 0.2845(4)
C25 C 0.4624(13) 0.1257(13) 0.3284(4)
C29 C 0.4018(10) 0.1695(9) 0.1447(4)
C28 C 0.3888(13) 0.3071(11) 0.1613(4)
C30 C 0.2773(14) 0.2455(11) 0.1354(5)
C31 C 0.5371(9) 0.2051(8) 0.2850(4)
N2 N 0.5872(13) 0.1945(7) 0.2587(4)
C37 C 0.6568(14) 0.1902(10) 0.2608(4)
C39 C 0.7241(13) 0.2908(11) 0.1417(4)
C41 C 0.5883(11) 0.2211(10) 0.1469(4)
C42 C 0.6554(13) 0.2619(10) 0.1619(4)
C43 C 0.6317(11) 0.3406(10) 0.1702(4)
O8 O 0.000000 0.000000 0.2040(2)
Zn2 Zn 0.00245(16) 0.08750(9) 0.18493(3)
C11 C 0.5389(10) 0.1797(9) 0.3364(4)
C8 C 0.2091(5) 0.1647(5) 0.2080(4)
C9 C 0.2397(9) 0.1918(7) 0.1849(2)
C10 C 0.3134(10) 0.2143(7) 0.1847(2)
C15 C 0.3565(5) 0.2096(7) 0.2075(4)
C16 C 0.3258(8) 0.1825(7) 0.2306(2)
C17 C 0.2522(9) 0.1601(5) 0.2309(2)
C45 C 0.8008(7) 0.1770(7) 0.2073(4)
C35 C 0.7675(9) 0.2014(7) 0.1842(4)
C36 C 0.6922(9) 0.2185(5) 0.1841(4)
C34 C 0.6501(5) 0.2112(7) 0.2070(4)
C33 C 0.6834(11) 0.1869(7) 0.2301(4)
C46 C 0.7587(11) 0.1698(7) 0.2302(2)
O2 O 0.4315(8) 0.2173(7) 0.2052(2)
O3 O 0.5764(8) 0.2235(5) 0.2055(2)
N1 N 0.4350(8) 0.1832(5) 0.2603(4)

O6 O 0.0945(7) 0.1368(5) 0.1834(4)
O15 O 0.9058(10) 0.1112(8) 0.2322(4)
C20 C 0.8906(11) 0.1381(10) 0.2130(5)
C18 C 0.1270(10) 0.1434(7) 0.2048(4)
O12 O 0.1007(7) 0.1168(5) 0.2268(2)
C19 C 0.3589(11) 0.2330(9) 0.1544(4)
O13 O 0.9112(7) 0.1486(7) 0.1883(4)
C22 C 0.3572(10) 0.1722(7) 0.2537(4)
C24 C 0.4198(13) 0.1679(10) 0.3088(4)
C27 C 0.5882(11) 0.1672(9) 0.3068(4)
C23 C 0.4740(9) 0.1563(7) 0.2845(4)
C25 C 0.4624(13) 0.1257(13) 0.3284(4)
C29 C 0.4018(10) 0.1695(9) 0.1447(4)
C28 C 0.3888(13) 0.3071(11) 0.1613(4)
C30 C 0.2773(14) 0.2455(11) 0.1354(5)
C31 C 0.5371(9) 0.2051(8) 0.2850(4)
N2 N 0.5872(13) 0.1945(7) 0.2587(4)
C37 C 0.6568(14) 0.1902(10) 0.2608(4)
C39 C 0.7241(13) 0.2908(11) 0.1417(4)
C41 C 0.5883(11) 0.2211(10) 0.1469(4)
C42 C 0.6554(13) 0.2619(10) 0.1619(4)
C43 C 0.6317(11) 0.3406(10) 0.1702(4)
Zn2 Zn 0.00245(16) 0.08750(9) 0.18493(3)
C11 C 0.5389(10) 0.1797(9) 0.3364(4)
O13 O 0.9112(7) 0.1486(7) 0.1883(4)
O13 O 0.9112(7) 0.1486(7) 0.1883(4)
Zn2 Zn 0.00245(16) 0.08750(9) 0.18493(3)
Zn2 Zn 0.00245(16) 0.08750(9) 0.18493(3)
Zn2 Zn 0.00245(16) 0.08750(9) 0.18493(3)
C4F C -0.073100 -0.307600 0.011300
C5F C -0.040200 -0.249700 0.028900
C6F C -0.041800 -0.177000 0.011500
C10D C -0.070700 -0.165000 0.045400
C2D C -0.003(5) -0.0626(2) 0.0927(4)
C3D C -0.0043(16) -0.0624(2) 0.0651(4)
O1D O -0.0015(8) -0.0596(4) 0.14778(16)
C12D C -0.041500 -0.107100 0.047800
N1F N -0.000400 -0.118800 0.025200
C4F C -0.073100 -0.307600 0.011300
C5F C -0.040200 -0.249700 0.028900
C6F C -0.041800 -0.177000 0.011500
C2D C -0.003(5) -0.0626(2) 0.0927(4)
C3D C -0.0043(16) -0.0624(2) 0.0651(4)
O1D O -0.0015(8) -0.0596(4) 0.14778(16)
C12D C -0.041500 -0.107100 0.047800
N1F N -0.000400 -0.118800 0.025200
C10D C -0.070700 -0.165000 0.045400
C4F C -0.073100 -0.307600 0.011300
C5F C -0.040200 -0.249700 0.028900
C6F C -0.041800 -0.177000 0.011500

C2D C -0.003(5) -0.0626(2) 0.0927(4)
C3D C -0.0043(16) -0.0624(2) 0.0651(4)
O1D O -0.0015(8) -0.0596(4) 0.14778(16)
C12D C -0.041500 -0.107100 0.047800
N1F N -0.000400 -0.118800 0.025200
C10D C -0.070700 -0.165000 0.045400
C2D C -0.003(5) -0.0626(2) 0.0927(4)
C3D C -0.0043(16) -0.0624(2) 0.0651(4)
O1D O -0.0015(8) -0.0596(4) 0.14778(16)
C12D C -0.041500 -0.107100 0.047800
C10D C -0.070700 -0.165000 0.045400
C1F C -0.005100 -0.182500 -0.013000
C2F C -0.035200 -0.246900 -0.029900
C3F C -0.085700 -0.298300 -0.016800
C8D C -0.002800 -0.153000 -0.054000
C9D C -0.049600 -0.173500 -0.033500
C11D C -0.012700 -0.202100 -0.074800
C1F C -0.005100 -0.182500 -0.013000
C2F C -0.035200 -0.246900 -0.029900
C3F C -0.085700 -0.298300 -0.016800
C8D C -0.002800 -0.153000 -0.054000
C9D C -0.049600 -0.173500 -0.033500
C11D C -0.012700 -0.202100 -0.074800
C1F C -0.005100 -0.182500 -0.013000
C2F C -0.035200 -0.246900 -0.029900
C3F C -0.085700 -0.298300 -0.016800
C8D C -0.002800 -0.153000 -0.054000
C9D C -0.049600 -0.173500 -0.033500
C11D C -0.012700 -0.202100 -0.074800
C1F C -0.005100 -0.182500 -0.013000
C2F C -0.035200 -0.246900 -0.029900
C8D C -0.002800 -0.153000 -0.054000
C9D C -0.049600 -0.173500 -0.033500
C11D C -0.012700 -0.202100 -0.074800
C5D C -0.002(4) 0.0627(2) 0.0651(4)
C6D C -0.006(4) 0.0624(4) 0.0926(4)
C5D C -0.002(4) 0.0627(2) 0.0651(4)
C6D C -0.006(4) 0.0624(4) 0.0926(4)
C5D C -0.002(4) 0.0627(2) 0.0651(4)
C6D C -0.006(4) 0.0624(4) 0.0926(4)
C5D C -0.002(4) 0.0627(2) 0.0651(4)
C6D C -0.006(4) 0.0624(4) 0.0926(4)
C4F C -0.073100 0.307600 -0.011300
C5F C -0.040200 0.249700 -0.028900
C6F C -0.041800 0.177000 -0.011500
C10D C -0.070700 0.165000 -0.045400
C1D C 0.000000 0.000000 -0.1064(4)
C2D C -0.003(5) 0.0626(2) -0.0927(4)
C3D C -0.0043(16) 0.0624(2) -0.0651(4)
C4D C 0.000000 0.000000 -0.0513(4)

C7D C 0.000000 0.000000 -0.1377(4)
O1D O -0.0015(8) 0.0596(4) -0.14778(16)
O3D O 0.000000 0.000000 -0.0257(5)
C12D C -0.041500 0.107100 -0.047800
N1F N -0.000400 0.118800 -0.025200
C4F C -0.073100 0.307600 -0.011300
C5F C -0.040200 0.249700 -0.028900
C6F C -0.041800 0.177000 -0.011500
C2D C -0.003(5) 0.0626(2) -0.0927(4)
C3D C -0.0043(16) 0.0624(2) -0.0651(4)
O1D O -0.0015(8) 0.0596(4) -0.14778(16)
C12D C -0.041500 0.107100 -0.047800
N1F N -0.000400 0.118800 -0.025200
C10D C -0.070700 0.165000 -0.045400
C4F C -0.073100 0.307600 -0.011300
C5F C -0.040200 0.249700 -0.028900
C6F C -0.041800 0.177000 -0.011500
C1D C 0.000000 0.000000 -0.1064(4)
C2D C -0.003(5) 0.0626(2) -0.0927(4)
C3D C -0.0043(16) 0.0624(2) -0.0651(4)
C4D C 0.000000 0.000000 -0.0513(4)
C7D C 0.000000 0.000000 -0.1377(4)
O1D O -0.0015(8) 0.0596(4) -0.14778(16)
O3D O 0.000000 0.000000 -0.0257(5)
C12D C -0.041500 0.107100 -0.047800
N1F N -0.000400 0.118800 -0.025200
C10D C -0.070700 0.165000 -0.045400
C2D C -0.003(5) 0.0626(2) -0.0927(4)
C3D C -0.0043(16) 0.0624(2) -0.0651(4)
O1D O -0.0015(8) 0.0596(4) -0.14778(16)
C12D C -0.041500 0.107100 -0.047800
C10D C -0.070700 0.165000 -0.045400
C1F C -0.005100 0.182500 0.013000
C2F C -0.035200 0.246900 0.029900
C3F C -0.085700 0.298300 0.016800
C8D C -0.002800 0.153000 0.054000
C9D C -0.049600 0.173500 0.033500
C11D C -0.012700 0.202100 0.074800
C1F C -0.005100 0.182500 0.013000
C2F C -0.035200 0.246900 0.029900
C3F C -0.085700 0.298300 0.016800
C8D C -0.002800 0.153000 0.054000
C9D C -0.049600 0.173500 0.033500
C11D C -0.012700 0.202100 0.074800
C1F C -0.005100 0.182500 0.013000
C2F C -0.035200 0.246900 0.029900
C3F C -0.085700 0.298300 0.016800
C8D C -0.002800 0.153000 0.054000
C9D C -0.049600 0.173500 0.033500
C11D C -0.012700 0.202100 0.074800

C1F C -0.005100 0.182500 0.013000
C2F C -0.035200 0.246900 0.029900
C8D C -0.002800 0.153000 0.054000
C9D C -0.049600 0.173500 0.033500
C11D C -0.012700 0.202100 0.074800
C5D C -0.002(4) -0.0627(2) -0.0651(4)
C6D C -0.006(4) -0.0624(4) -0.0926(4)
C5D C -0.002(4) -0.0627(2) -0.0651(4)
C6D C -0.006(4) -0.0624(4) -0.0926(4)
C5D C -0.002(4) -0.0627(2) -0.0651(4)
C6D C -0.006(4) -0.0624(4) -0.0926(4)
C5D C -0.002(4) -0.0627(2) -0.0651(4)
C6D C -0.006(4) -0.0624(4) -0.0926(4)
C4F C 0.073100 -0.307600 -0.011300
C5F C 0.040200 -0.249700 -0.028900
C6F C 0.041800 -0.177000 -0.011500
C10D C 0.070700 -0.165000 -0.045400
C2D C 0.003(5) -0.0626(2) -0.0927(4)
C3D C 0.0043(16) -0.0624(2) -0.0651(4)
O1D O 0.0015(8) -0.0596(4) -0.14778(16)
C12D C 0.041500 -0.107100 -0.047800
N1F N 0.000400 -0.118800 -0.025200
C4F C 0.073100 -0.307600 -0.011300
C5F C 0.040200 -0.249700 -0.028900
C6F C 0.041800 -0.177000 -0.011500
C2D C 0.003(5) -0.0626(2) -0.0927(4)
C3D C 0.0043(16) -0.0624(2) -0.0651(4)
O1D O 0.0015(8) -0.0596(4) -0.14778(16)
C12D C 0.041500 -0.107100 -0.047800
N1F N 0.000400 -0.118800 -0.025200
C10D C 0.070700 -0.165000 -0.045400
C4F C 0.073100 -0.307600 -0.011300
C5F C 0.040200 -0.249700 -0.028900
C6F C 0.041800 -0.177000 -0.011500
C2D C 0.003(5) -0.0626(2) -0.0927(4)
C3D C 0.0043(16) -0.0624(2) -0.0651(4)
O1D O 0.0015(8) -0.0596(4) -0.14778(16)
C12D C 0.041500 -0.107100 -0.047800
N1F N 0.000400 -0.118800 -0.025200
C10D C 0.070700 -0.165000 -0.045400
C2D C 0.003(5) -0.0626(2) -0.0927(4)
C3D C 0.0043(16) -0.0624(2) -0.0651(4)
O1D O 0.0015(8) -0.0596(4) -0.14778(16)
C12D C 0.041500 -0.107100 -0.047800
C10D C 0.070700 -0.165000 -0.045400
C1F C 0.005100 -0.182500 0.013000
C2F C 0.035200 -0.246900 0.029900
C3F C 0.085700 -0.298300 0.016800
C8D C 0.002800 -0.153000 0.054000
C9D C 0.049600 -0.173500 0.033500

C11D C 0.012700 -0.202100 0.074800
C1F C 0.005100 -0.182500 0.013000
C2F C 0.035200 -0.246900 0.029900
C3F C 0.085700 -0.298300 0.016800
C8D C 0.002800 -0.153000 0.054000
C9D C 0.049600 -0.173500 0.033500
C11D C 0.012700 -0.202100 0.074800
C1F C 0.005100 -0.182500 0.013000
C2F C 0.035200 -0.246900 0.029900
C3F C 0.085700 -0.298300 0.016800
C8D C 0.002800 -0.153000 0.054000
C9D C 0.049600 -0.173500 0.033500
C11D C 0.012700 -0.202100 0.074800
C1F C 0.005100 -0.182500 0.013000
C2F C 0.035200 -0.246900 0.029900
C8D C 0.002800 -0.153000 0.054000
C9D C 0.049600 -0.173500 0.033500
C11D C 0.012700 -0.202100 0.074800
C5D C 0.002(4) 0.0627(2) -0.0651(4)
C6D C 0.006(4) 0.0624(4) -0.0926(4)
C5D C 0.002(4) 0.0627(2) -0.0651(4)
C6D C 0.006(4) 0.0624(4) -0.0926(4)
C5D C 0.002(4) 0.0627(2) -0.0651(4)
C6D C 0.006(4) 0.0624(4) -0.0926(4)
C5D C 0.002(4) 0.0627(2) -0.0651(4)
C6D C 0.006(4) 0.0624(4) -0.0926(4)
O1F O -0.108(3) -0.032(2) -0.0060(16)
O1F O -0.108(3) 0.032(2) 0.0060(16)
O1F O -0.108(3) -0.032(2) -0.0060(16)
Zn2 Zn 0.5048(2) 0.20428(11) 0.23233(5)
O5 O 0.5178(7) 0.1035(5) 0.22263(17)
O5 O 0.5178(7) 0.1035(5) 0.22263(17)
Zn2 Zn 0.5048(2) 0.20428(11) 0.23233(5)
O5 O 0.5178(7) 0.1035(5) 0.22263(17)
Zn2 Zn 0.5048(2) 0.20428(11) 0.23233(5)
O5 O 0.5178(7) 0.1035(5) 0.22263(17)
O10 O 0.4935(9) 0.3039(5) 0.23715(18)
C8 C -0.2091(5) -0.1647(5) 0.2080(4)
C9 C -0.2397(9) -0.1918(7) 0.1849(2)
C10 C -0.3134(10) -0.2143(7) 0.1847(2)
C15 C -0.3565(5) -0.2096(7) 0.2075(4)
C16 C -0.3258(8) -0.1825(7) 0.2306(2)

C17 C -0.2522(9) -0.1601(5) 0.2309(2)
C45 C -0.8008(7) -0.1770(7) 0.2073(4)
C35 C -0.7675(9) -0.2014(7) 0.1842(4)
C36 C -0.6922(9) -0.2185(5) 0.1841(4)
C34 C -0.6501(5) -0.2112(7) 0.2070(4)
C33 C -0.6834(11) -0.1869(7) 0.2301(4)
C46 C -0.7587(11) -0.1698(7) 0.2302(2)
O2 O -0.4315(8) -0.2173(7) 0.2052(2)
O3 O -0.5764(8) -0.2235(5) 0.2055(2)
N1 N -0.4350(8) -0.1832(5) 0.2603(4)
O6 O -0.0945(7) -0.1368(5) 0.1834(4)
O15 O -0.9058(10) -0.1112(8) 0.2322(4)
C20 C -0.8906(11) -0.1381(10) 0.2130(5)
C18 C -0.1270(10) -0.1434(7) 0.2048(4)
O12 O -0.1007(7) -0.1168(5) 0.2268(2)
C19 C -0.3589(11) -0.2330(9) 0.1544(4)
O13 O -0.9112(7) -0.1486(7) 0.1883(4)
C22 C -0.3572(10) -0.1722(7) 0.2537(4)
C24 C -0.4198(13) -0.1679(10) 0.3088(4)
C27 C -0.5882(11) -0.1672(9) 0.3068(4)
C23 C -0.4740(9) -0.1563(7) 0.2845(4)
C25 C -0.4624(13) -0.1257(13) 0.3284(4)
C29 C -0.4018(10) -0.1695(9) 0.1447(4)
C28 C -0.3888(13) -0.3071(11) 0.1613(4)
C30 C -0.2773(14) -0.2455(11) 0.1354(5)
C31 C -0.5371(9) -0.2051(8) 0.2850(4)
N2 N -0.5872(13) -0.1945(7) 0.2587(4)
C37 C -0.6568(14) -0.1902(10) 0.2608(4)
C39 C -0.7241(13) -0.2908(11) 0.1417(4)
C41 C -0.5883(11) -0.2211(10) 0.1469(4)
C42 C -0.6554(13) -0.2619(10) 0.1619(4)
C43 C -0.6317(11) -0.3406(10) 0.1702(4)
Zn2 Zn -0.00245(16) -0.08750(9) 0.18493(3)
C11 C -0.5389(10) -0.1797(9) 0.3364(4)
Zn1 Zn 0.000000 -0.0485(4) 0.000000
C8 C -0.2091(5) -0.1647(5) 0.2080(4)
C9 C -0.2397(9) -0.1918(7) 0.1849(2)
C10 C -0.3134(10) -0.2143(7) 0.1847(2)
C15 C -0.3565(5) -0.2096(7) 0.2075(4)
C35 C -0.7675(9) -0.2014(7) 0.1842(4)
C46 C -0.7587(11) -0.1698(7) 0.2302(2)
O2 O -0.4315(8) -0.2173(7) 0.2052(2)
O3 O -0.5764(8) -0.2235(5) 0.2055(2)
N1 N -0.4350(8) -0.1832(5) 0.2603(4)
O6 O -0.0945(7) -0.1368(5) 0.1834(4)
O15 O -0.9058(10) -0.1112(8) 0.2322(4)
C20 C -0.8906(11) -0.1381(10) 0.2130(5)
C18 C -0.1270(10) -0.1434(7) 0.2048(4)
O12 O -0.1007(7) -0.1168(5) 0.2268(2)
C19 C -0.3589(11) -0.2330(9) 0.1544(4)

O13 O -0.9112(7) -0.1486(7) 0.1883(4)
C22 C -0.3572(10) -0.1722(7) 0.2537(4)
C24 C -0.4198(13) -0.1679(10) 0.3088(4)
C27 C -0.5882(11) -0.1672(9) 0.3068(4)
C23 C -0.4740(9) -0.1563(7) 0.2845(4)
C25 C -0.4624(13) -0.1257(13) 0.3284(4)
C29 C -0.4018(10) -0.1695(9) 0.1447(4)
C28 C -0.3888(13) -0.3071(11) 0.1613(4)
C30 C -0.2773(14) -0.2455(11) 0.1354(5)
C31 C -0.5371(9) -0.2051(8) 0.2850(4)
N2 N -0.5872(13) -0.1945(7) 0.2587(4)
C37 C -0.6568(14) -0.1902(10) 0.2608(4)
C39 C -0.7241(13) -0.2908(11) 0.1417(4)
C41 C -0.5883(11) -0.2211(10) 0.1469(4)
C42 C -0.6554(13) -0.2619(10) 0.1619(4)
C43 C -0.6317(11) -0.3406(10) 0.1702(4)
Zn2 Zn -0.00245(16) -0.08750(9) 0.18493(3)
C11 C -0.5389(10) -0.1797(9) 0.3364(4)
Zn1 Zn 0.000000 -0.0485(4) 0.000000
C8 C -0.2091(5) -0.1647(5) 0.2080(4)
C9 C -0.2397(9) -0.1918(7) 0.1849(2)
C10 C -0.3134(10) -0.2143(7) 0.1847(2)
C15 C -0.3565(5) -0.2096(7) 0.2075(4)
C16 C -0.3258(8) -0.1825(7) 0.2306(2)
C17 C -0.2522(9) -0.1601(5) 0.2309(2)
C45 C -0.8008(7) -0.1770(7) 0.2073(4)
C35 C -0.7675(9) -0.2014(7) 0.1842(4)
C36 C -0.6922(9) -0.2185(5) 0.1841(4)
C34 C -0.6501(5) -0.2112(7) 0.2070(4)
C33 C -0.6834(11) -0.1869(7) 0.2301(4)
C46 C -0.7587(11) -0.1698(7) 0.2302(2)
O2 O -0.4315(8) -0.2173(7) 0.2052(2)
O3 O -0.5764(8) -0.2235(5) 0.2055(2)
N1 N -0.4350(8) -0.1832(5) 0.2603(4)
O6 O -0.0945(7) -0.1368(5) 0.1834(4)
O15 O -0.9058(10) -0.1112(8) 0.2322(4)
C20 C -0.8906(11) -0.1381(10) 0.2130(5)
C18 C -0.1270(10) -0.1434(7) 0.2048(4)
O12 O -0.1007(7) -0.1168(5) 0.2268(2)
C19 C -0.3589(11) -0.2330(9) 0.1544(4)
O13 O -0.9112(7) -0.1486(7) 0.1883(4)
C22 C -0.3572(10) -0.1722(7) 0.2537(4)
C24 C -0.4198(13) -0.1679(10) 0.3088(4)
C27 C -0.5882(11) -0.1672(9) 0.3068(4)
C23 C -0.4740(9) -0.1563(7) 0.2845(4)
C25 C -0.4624(13) -0.1257(13) 0.3284(4)
C29 C -0.4018(10) -0.1695(9) 0.1447(4)
C28 C -0.3888(13) -0.3071(11) 0.1613(4)
C30 C -0.2773(14) -0.2455(11) 0.1354(5)
C31 C -0.5371(9) -0.2051(8) 0.2850(4)

N2 N -0.5872(13) -0.1945(7) 0.2587(4)
C37 C -0.6568(14) -0.1902(10) 0.2608(4)
C39 C -0.7241(13) -0.2908(11) 0.1417(4)
C41 C -0.5883(11) -0.2211(10) 0.1469(4)
C42 C -0.6554(13) -0.2619(10) 0.1619(4)
C43 C -0.6317(11) -0.3406(10) 0.1702(4)
Zn2 Zn -0.00245(16) -0.08750(9) 0.18493(3)
C11 C -0.5389(10) -0.1797(9) 0.3364(4)
C8 C -0.2091(5) -0.1647(5) 0.2080(4)
C9 C -0.2397(9) -0.1918(7) 0.1849(2)
C10 C -0.3134(10) -0.2143(7) 0.1847(2)
C15 C -0.3565(5) -0.2096(7) 0.2075(4)
C16 C -0.3258(8) -0.1825(7) 0.2306(2)
C17 C -0.2522(9) -0.1601(5) 0.2309(2)
C45 C -0.8008(7) -0.1770(7) 0.2073(4)
C35 C -0.7675(9) -0.2014(7) 0.1842(4)
C36 C -0.6922(9) -0.2185(5) 0.1841(4)
C34 C -0.6501(5) -0.2112(7) 0.2070(4)
C33 C -0.6834(11) -0.1869(7) 0.2301(4)
C46 C -0.7587(11) -0.1698(7) 0.2302(2)
O2 O -0.4315(8) -0.2173(7) 0.2052(2)
O3 O -0.5764(8) -0.2235(5) 0.2055(2)
N1 N -0.4350(8) -0.1832(5) 0.2603(4)
O6 O -0.0945(7) -0.1368(5) 0.1834(4)
O15 O -0.9058(10) -0.1112(8) 0.2322(4)
C20 C -0.8906(11) -0.1381(10) 0.2130(5)
C18 C -0.1270(10) -0.1434(7) 0.2048(4)
O12 O -0.1007(7) -0.1168(5) 0.2268(2)
C19 C -0.3589(11) -0.2330(9) 0.1544(4)
O13 O -0.9112(7) -0.1486(7) 0.1883(4)
C22 C -0.3572(10) -0.1722(7) 0.2537(4)
C24 C -0.4198(13) -0.1679(10) 0.3088(4)
C27 C -0.5882(11) -0.1672(9) 0.3068(4)
C23 C -0.4740(9) -0.1563(7) 0.2845(4)
C25 C -0.4624(13) -0.1257(13) 0.3284(4)
C29 C -0.4018(10) -0.1695(9) 0.1447(4)
C28 C -0.3888(13) -0.3071(11) 0.1613(4)
C30 C -0.2773(14) -0.2455(11) 0.1354(5)
C31 C -0.5371(9) -0.2051(8) 0.2850(4)
N2 N -0.5872(13) -0.1945(7) 0.2587(4)
C37 C -0.6568(14) -0.1902(10) 0.2608(4)
C39 C -0.7241(13) -0.2908(11) 0.1417(4)
C41 C -0.5883(11) -0.2211(10) 0.1469(4)
C42 C -0.6554(13) -0.2619(10) 0.1619(4)
C43 C -0.6317(11) -0.3406(10) 0.1702(4)
Zn2 Zn -0.00245(16) -0.08750(9) 0.18493(3)
C11 C -0.5389(10) -0.1797(9) 0.3364(4)
O13 O -0.9112(7) -0.1486(7) 0.1883(4)
O13 O -0.9112(7) -0.1486(7) 0.1883(4)
Zn2 Zn -0.00245(16) -0.08750(9) 0.18493(3)

Zn2 Zn -0.00245(16) -0.08750(9) 0.18493(3)
Zn2 Zn -0.00245(16) -0.08750(9) 0.18493(3)
O1F O 0.108(3) 0.032(2) -0.0060(16)
O1F O 0.108(3) -0.032(2) 0.0060(16)
O1F O 0.108(3) 0.032(2) -0.0060(16)
O1F O 0.108(3) 0.032(2) -0.0060(16)
O1F O 0.108(3) 0.032(2) -0.0060(16)
Zn2 Zn -0.5048(2) -0.20428(11) 0.23233(5)
O5 O -0.5178(7) -0.1035(5) 0.22263(17)
O5 O -0.5178(7) -0.1035(5) 0.22263(17)
Zn2 Zn -0.5048(2) -0.20428(11) 0.23233(5)
O5 O -0.5178(7) -0.1035(5) 0.22263(17)
Zn2 Zn -0.5048(2) -0.20428(11) 0.23233(5)
O5 O -0.5178(7) -0.1035(5) 0.22263(17)
O10 O -0.4935(9) -0.3039(5) 0.23715(18)
C8 C -0.2091(5) 0.1647(5) -0.2080(4)
C9 C -0.2397(9) 0.1918(7) -0.1849(2)
C10 C -0.3134(10) 0.2143(7) -0.1847(2)
C15 C -0.3565(5) 0.2096(7) -0.2075(4)
C16 C -0.3258(8) 0.1825(7) -0.2306(2)
C17 C -0.2522(9) 0.1601(5) -0.2309(2)
C45 C -0.8008(7) 0.1770(7) -0.2073(4)
C35 C -0.7675(9) 0.2014(7) -0.1842(4)
C36 C -0.6922(9) 0.2185(5) -0.1841(4)
C34 C -0.6501(5) 0.2112(7) -0.2070(4)
C33 C -0.6834(11) 0.1869(7) -0.2301(4)
C46 C -0.7587(11) 0.1698(7) -0.2302(2)
O2 O -0.4315(8) 0.2173(7) -0.2052(2)
O3 O -0.5764(8) 0.2235(5) -0.2055(2)
N1 N -0.4350(8) 0.1832(5) -0.2603(4)
O6 O -0.0945(7) 0.1368(5) -0.1834(4)
O15 O -0.9058(10) 0.1112(8) -0.2322(4)
C20 C -0.8906(11) 0.1381(10) -0.2130(5)
C18 C -0.1270(10) 0.1434(7) -0.2048(4)
O12 O -0.1007(7) 0.1168(5) -0.2268(2)
C19 C -0.3589(11) 0.2330(9) -0.1544(4)
O13 O -0.9112(7) 0.1486(7) -0.1883(4)
C22 C -0.3572(10) 0.1722(7) -0.2537(4)
C24 C -0.4198(13) 0.1679(10) -0.3088(4)
C27 C -0.5882(11) 0.1672(9) -0.3068(4)
C23 C -0.4740(9) 0.1563(7) -0.2845(4)
C25 C -0.4624(13) 0.1257(13) -0.3284(4)
C29 C -0.4018(10) 0.1695(9) -0.1447(4)
C28 C -0.3888(13) 0.3071(11) -0.1613(4)

C30 C -0.2773(14) 0.2455(11) -0.1354(5)
C31 C -0.5371(9) 0.2051(8) -0.2850(4)
N2 N -0.5872(13) 0.1945(7) -0.2587(4)
C37 C -0.6568(14) 0.1902(10) -0.2608(4)
C39 C -0.7241(13) 0.2908(11) -0.1417(4)
C41 C -0.5883(11) 0.2211(10) -0.1469(4)
C42 C -0.6554(13) 0.2619(10) -0.1619(4)
C43 C -0.6317(11) 0.3406(10) -0.1702(4)
O8 O 0.000000 0.000000 -0.2040(2)
Zn2 Zn -0.00245(16) 0.08750(9) -0.18493(3)
C11 C -0.5389(10) 0.1797(9) -0.3364(4)
C8 C -0.2091(5) 0.1647(5) -0.2080(4)
C9 C -0.2397(9) 0.1918(7) -0.1849(2)
C10 C -0.3134(10) 0.2143(7) -0.1847(2)
C15 C -0.3565(5) 0.2096(7) -0.2075(4)
C35 C -0.7675(9) 0.2014(7) -0.1842(4)
C46 C -0.7587(11) 0.1698(7) -0.2302(2)
O2 O -0.4315(8) 0.2173(7) -0.2052(2)
O3 O -0.5764(8) 0.2235(5) -0.2055(2)
N1 N -0.4350(8) 0.1832(5) -0.2603(4)
O6 O -0.0945(7) 0.1368(5) -0.1834(4)
O15 O -0.9058(10) 0.1112(8) -0.2322(4)
C20 C -0.8906(11) 0.1381(10) -0.2130(5)
C18 C -0.1270(10) 0.1434(7) -0.2048(4)
O12 O -0.1007(7) 0.1168(5) -0.2268(2)
C19 C -0.3589(11) 0.2330(9) -0.1544(4)
O13 O -0.9112(7) 0.1486(7) -0.1883(4)
C22 C -0.3572(10) 0.1722(7) -0.2537(4)
C24 C -0.4198(13) 0.1679(10) -0.3088(4)
C27 C -0.5882(11) 0.1672(9) -0.3068(4)
C23 C -0.4740(9) 0.1563(7) -0.2845(4)
C25 C -0.4624(13) 0.1257(13) -0.3284(4)
C29 C -0.4018(10) 0.1695(9) -0.1447(4)
C28 C -0.3888(13) 0.3071(11) -0.1613(4)
C30 C -0.2773(14) 0.2455(11) -0.1354(5)
C31 C -0.5371(9) 0.2051(8) -0.2850(4)
N2 N -0.5872(13) 0.1945(7) -0.2587(4)
C37 C -0.6568(14) 0.1902(10) -0.2608(4)
C39 C -0.7241(13) 0.2908(11) -0.1417(4)
C41 C -0.5883(11) 0.2211(10) -0.1469(4)
C42 C -0.6554(13) 0.2619(10) -0.1619(4)
C43 C -0.6317(11) 0.3406(10) -0.1702(4)
Zn2 Zn -0.00245(16) 0.08750(9) -0.18493(3)
C11 C -0.5389(10) 0.1797(9) -0.3364(4)
C8 C -0.2091(5) 0.1647(5) -0.2080(4)
C9 C -0.2397(9) 0.1918(7) -0.1849(2)
C10 C -0.3134(10) 0.2143(7) -0.1847(2)
C15 C -0.3565(5) 0.2096(7) -0.2075(4)
C16 C -0.3258(8) 0.1825(7) -0.2306(2)
C17 C -0.2522(9) 0.1601(5) -0.2309(2)

C45 C -0.8008(7) 0.1770(7) -0.2073(4)
C35 C -0.7675(9) 0.2014(7) -0.1842(4)
C36 C -0.6922(9) 0.2185(5) -0.1841(4)
C34 C -0.6501(5) 0.2112(7) -0.2070(4)
C33 C -0.6834(11) 0.1869(7) -0.2301(4)
C46 C -0.7587(11) 0.1698(7) -0.2302(2)
O2 O -0.4315(8) 0.2173(7) -0.2052(2)
O3 O -0.5764(8) 0.2235(5) -0.2055(2)
N1 N -0.4350(8) 0.1832(5) -0.2603(4)
O6 O -0.0945(7) 0.1368(5) -0.1834(4)
O15 O -0.9058(10) 0.1112(8) -0.2322(4)
C20 C -0.8906(11) 0.1381(10) -0.2130(5)
C18 C -0.1270(10) 0.1434(7) -0.2048(4)
O12 O -0.1007(7) 0.1168(5) -0.2268(2)
C19 C -0.3589(11) 0.2330(9) -0.1544(4)
O13 O -0.9112(7) 0.1486(7) -0.1883(4)
C22 C -0.3572(10) 0.1722(7) -0.2537(4)
C24 C -0.4198(13) 0.1679(10) -0.3088(4)
C27 C -0.5882(11) 0.1672(9) -0.3068(4)
C23 C -0.4740(9) 0.1563(7) -0.2845(4)
C25 C -0.4624(13) 0.1257(13) -0.3284(4)
C29 C -0.4018(10) 0.1695(9) -0.1447(4)
C28 C -0.3888(13) 0.3071(11) -0.1613(4)
C30 C -0.2773(14) 0.2455(11) -0.1354(5)
C31 C -0.5371(9) 0.2051(8) -0.2850(4)
N2 N -0.5872(13) 0.1945(7) -0.2587(4)
C37 C -0.6568(14) 0.1902(10) -0.2608(4)
C39 C -0.7241(13) 0.2908(11) -0.1417(4)
C41 C -0.5883(11) 0.2211(10) -0.1469(4)
C42 C -0.6554(13) 0.2619(10) -0.1619(4)
C43 C -0.6317(11) 0.3406(10) -0.1702(4)
O8 O 0.000000 0.000000 -0.2040(2)
Zn2 Zn -0.00245(16) 0.08750(9) -0.18493(3)
C11 C -0.5389(10) 0.1797(9) -0.3364(4)
C8 C -0.2091(5) 0.1647(5) -0.2080(4)
C9 C -0.2397(9) 0.1918(7) -0.1849(2)
C10 C -0.3134(10) 0.2143(7) -0.1847(2)
C15 C -0.3565(5) 0.2096(7) -0.2075(4)
C16 C -0.3258(8) 0.1825(7) -0.2306(2)
C17 C -0.2522(9) 0.1601(5) -0.2309(2)
C45 C -0.8008(7) 0.1770(7) -0.2073(4)
C35 C -0.7675(9) 0.2014(7) -0.1842(4)
C36 C -0.6922(9) 0.2185(5) -0.1841(4)
C34 C -0.6501(5) 0.2112(7) -0.2070(4)
C33 C -0.6834(11) 0.1869(7) -0.2301(4)
C46 C -0.7587(11) 0.1698(7) -0.2302(2)
O2 O -0.4315(8) 0.2173(7) -0.2052(2)
O3 O -0.5764(8) 0.2235(5) -0.2055(2)
N1 N -0.4350(8) 0.1832(5) -0.2603(4)
O6 O -0.0945(7) 0.1368(5) -0.1834(4)

O15 O -0.9058(10) 0.1112(8) -0.2322(4)
C20 C -0.8906(11) 0.1381(10) -0.2130(5)
C18 C -0.1270(10) 0.1434(7) -0.2048(4)
O12 O -0.1007(7) 0.1168(5) -0.2268(2)
C19 C -0.3589(11) 0.2330(9) -0.1544(4)
O13 O -0.9112(7) 0.1486(7) -0.1883(4)
C22 C -0.3572(10) 0.1722(7) -0.2537(4)
C24 C -0.4198(13) 0.1679(10) -0.3088(4)
C27 C -0.5882(11) 0.1672(9) -0.3068(4)
C23 C -0.4740(9) 0.1563(7) -0.2845(4)
C25 C -0.4624(13) 0.1257(13) -0.3284(4)
C29 C -0.4018(10) 0.1695(9) -0.1447(4)
C28 C -0.3888(13) 0.3071(11) -0.1613(4)
C30 C -0.2773(14) 0.2455(11) -0.1354(5)
C31 C -0.5371(9) 0.2051(8) -0.2850(4)
N2 N -0.5872(13) 0.1945(7) -0.2587(4)
C37 C -0.6568(14) 0.1902(10) -0.2608(4)
C39 C -0.7241(13) 0.2908(11) -0.1417(4)
C41 C -0.5883(11) 0.2211(10) -0.1469(4)
C42 C -0.6554(13) 0.2619(10) -0.1619(4)
C43 C -0.6317(11) 0.3406(10) -0.1702(4)
Zn2 Zn -0.00245(16) 0.08750(9) -0.18493(3)
C11 C -0.5389(10) 0.1797(9) -0.3364(4)
O13 O -0.9112(7) 0.1486(7) -0.1883(4)
O13 O -0.9112(7) 0.1486(7) -0.1883(4)
Zn2 Zn -0.00245(16) 0.08750(9) -0.18493(3)
Zn2 Zn -0.00245(16) 0.08750(9) -0.18493(3)
Zn2 Zn -0.00245(16) 0.08750(9) -0.18493(3)
Zn2 Zn -0.5048(2) 0.20428(11) -0.23233(5)
O5 O -0.5178(7) 0.1035(5) -0.22263(17)
O5 O -0.5178(7) 0.1035(5) -0.22263(17)
Zn2 Zn -0.5048(2) 0.20428(11) -0.23233(5)
O5 O -0.5178(7) 0.1035(5) -0.22263(17)
Zn2 Zn -0.5048(2) 0.20428(11) -0.23233(5)
O5 O -0.5178(7) 0.1035(5) -0.22263(17)
O10 O -0.4935(9) 0.3039(5) -0.23715(18)
C8 C 0.2091(5) -0.1647(5) -0.2080(4)
C9 C 0.2397(9) -0.1918(7) -0.1849(2)
C10 C 0.3134(10) -0.2143(7) -0.1847(2)
C15 C 0.3565(5) -0.2096(7) -0.2075(4)
C16 C 0.3258(8) -0.1825(7) -0.2306(2)
C17 C 0.2522(9) -0.1601(5) -0.2309(2)
C45 C 0.8008(7) -0.1770(7) -0.2073(4)
C35 C 0.7675(9) -0.2014(7) -0.1842(4)
C36 C 0.6922(9) -0.2185(5) -0.1841(4)
C34 C 0.6501(5) -0.2112(7) -0.2070(4)
C33 C 0.6834(11) -0.1869(7) -0.2301(4)

C46 C 0.7587(11) -0.1698(7) -0.2302(2)
O2 O 0.4315(8) -0.2173(7) -0.2052(2)
O3 O 0.5764(8) -0.2235(5) -0.2055(2)
N1 N 0.4350(8) -0.1832(5) -0.2603(4)
O6 O 0.0945(7) -0.1368(5) -0.1834(4)
O15 O 0.9058(10) -0.1112(8) -0.2322(4)
C20 C 0.8906(11) -0.1381(10) -0.2130(5)
C18 C 0.1270(10) -0.1434(7) -0.2048(4)
O12 O 0.1007(7) -0.1168(5) -0.2268(2)
C19 C 0.3589(11) -0.2330(9) -0.1544(4)
O13 O 0.9112(7) -0.1486(7) -0.1883(4)
C22 C 0.3572(10) -0.1722(7) -0.2537(4)
C24 C 0.4198(13) -0.1679(10) -0.3088(4)
C27 C 0.5882(11) -0.1672(9) -0.3068(4)
C23 C 0.4740(9) -0.1563(7) -0.2845(4)
C25 C 0.4624(13) -0.1257(13) -0.3284(4)
C29 C 0.4018(10) -0.1695(9) -0.1447(4)
C28 C 0.3888(13) -0.3071(11) -0.1613(4)
C30 C 0.2773(14) -0.2455(11) -0.1354(5)
C31 C 0.5371(9) -0.2051(8) -0.2850(4)
N2 N 0.5872(13) -0.1945(7) -0.2587(4)
C37 C 0.6568(14) -0.1902(10) -0.2608(4)
C39 C 0.7241(13) -0.2908(11) -0.1417(4)
C41 C 0.5883(11) -0.2211(10) -0.1469(4)
C42 C 0.6554(13) -0.2619(10) -0.1619(4)
C43 C 0.6317(11) -0.3406(10) -0.1702(4)
Zn2 Zn 0.00245(16) -0.08750(9) -0.18493(3)
C11 C 0.5389(10) -0.1797(9) -0.3364(4)
C8 C 0.2091(5) -0.1647(5) -0.2080(4)
C9 C 0.2397(9) -0.1918(7) -0.1849(2)
C10 C 0.3134(10) -0.2143(7) -0.1847(2)
C15 C 0.3565(5) -0.2096(7) -0.2075(4)
C35 C 0.7675(9) -0.2014(7) -0.1842(4)
C46 C 0.7587(11) -0.1698(7) -0.2302(2)
O2 O 0.4315(8) -0.2173(7) -0.2052(2)
O3 O 0.5764(8) -0.2235(5) -0.2055(2)
N1 N 0.4350(8) -0.1832(5) -0.2603(4)
O6 O 0.0945(7) -0.1368(5) -0.1834(4)
O15 O 0.9058(10) -0.1112(8) -0.2322(4)
C20 C 0.8906(11) -0.1381(10) -0.2130(5)
C18 C 0.1270(10) -0.1434(7) -0.2048(4)
O12 O 0.1007(7) -0.1168(5) -0.2268(2)
C19 C 0.3589(11) -0.2330(9) -0.1544(4)
O13 O 0.9112(7) -0.1486(7) -0.1883(4)
C22 C 0.3572(10) -0.1722(7) -0.2537(4)
C24 C 0.4198(13) -0.1679(10) -0.3088(4)
C27 C 0.5882(11) -0.1672(9) -0.3068(4)
C23 C 0.4740(9) -0.1563(7) -0.2845(4)
C25 C 0.4624(13) -0.1257(13) -0.3284(4)
C29 C 0.4018(10) -0.1695(9) -0.1447(4)

C28 C 0.3888(13) -0.3071(11) -0.1613(4)
C30 C 0.2773(14) -0.2455(11) -0.1354(5)
C31 C 0.5371(9) -0.2051(8) -0.2850(4)
N2 N 0.5872(13) -0.1945(7) -0.2587(4)
C37 C 0.6568(14) -0.1902(10) -0.2608(4)
C39 C 0.7241(13) -0.2908(11) -0.1417(4)
C41 C 0.5883(11) -0.2211(10) -0.1469(4)
C42 C 0.6554(13) -0.2619(10) -0.1619(4)
C43 C 0.6317(11) -0.3406(10) -0.1702(4)
Zn2 Zn 0.00245(16) -0.08750(9) -0.18493(3)
C11 C 0.5389(10) -0.1797(9) -0.3364(4)
C8 C 0.2091(5) -0.1647(5) -0.2080(4)
C9 C 0.2397(9) -0.1918(7) -0.1849(2)
C10 C 0.3134(10) -0.2143(7) -0.1847(2)
C15 C 0.3565(5) -0.2096(7) -0.2075(4)
C16 C 0.3258(8) -0.1825(7) -0.2306(2)
C17 C 0.2522(9) -0.1601(5) -0.2309(2)
C45 C 0.8008(7) -0.1770(7) -0.2073(4)
C35 C 0.7675(9) -0.2014(7) -0.1842(4)
C36 C 0.6922(9) -0.2185(5) -0.1841(4)
C34 C 0.6501(5) -0.2112(7) -0.2070(4)
C33 C 0.6834(11) -0.1869(7) -0.2301(4)
C46 C 0.7587(11) -0.1698(7) -0.2302(2)
O2 O 0.4315(8) -0.2173(7) -0.2052(2)
O3 O 0.5764(8) -0.2235(5) -0.2055(2)
N1 N 0.4350(8) -0.1832(5) -0.2603(4)
O6 O 0.0945(7) -0.1368(5) -0.1834(4)
O15 O 0.9058(10) -0.1112(8) -0.2322(4)
C20 C 0.8906(11) -0.1381(10) -0.2130(5)
C18 C 0.1270(10) -0.1434(7) -0.2048(4)
O12 O 0.1007(7) -0.1168(5) -0.2268(2)
C19 C 0.3589(11) -0.2330(9) -0.1544(4)
O13 O 0.9112(7) -0.1486(7) -0.1883(4)
C22 C 0.3572(10) -0.1722(7) -0.2537(4)
C24 C 0.4198(13) -0.1679(10) -0.3088(4)
C27 C 0.5882(11) -0.1672(9) -0.3068(4)
C23 C 0.4740(9) -0.1563(7) -0.2845(4)
C25 C 0.4624(13) -0.1257(13) -0.3284(4)
C29 C 0.4018(10) -0.1695(9) -0.1447(4)
C28 C 0.3888(13) -0.3071(11) -0.1613(4)
C30 C 0.2773(14) -0.2455(11) -0.1354(5)
C31 C 0.5371(9) -0.2051(8) -0.2850(4)
N2 N 0.5872(13) -0.1945(7) -0.2587(4)
C37 C 0.6568(14) -0.1902(10) -0.2608(4)
C39 C 0.7241(13) -0.2908(11) -0.1417(4)
C41 C 0.5883(11) -0.2211(10) -0.1469(4)
C42 C 0.6554(13) -0.2619(10) -0.1619(4)
C43 C 0.6317(11) -0.3406(10) -0.1702(4)
Zn2 Zn 0.00245(16) -0.08750(9) -0.18493(3)
C11 C 0.5389(10) -0.1797(9) -0.3364(4)

C8 C 0.2091(5) -0.1647(5) -0.2080(4)
C9 C 0.2397(9) -0.1918(7) -0.1849(2)
C10 C 0.3134(10) -0.2143(7) -0.1847(2)
C15 C 0.3565(5) -0.2096(7) -0.2075(4)
C16 C 0.3258(8) -0.1825(7) -0.2306(2)
C17 C 0.2522(9) -0.1601(5) -0.2309(2)
C45 C 0.8008(7) -0.1770(7) -0.2073(4)
C35 C 0.7675(9) -0.2014(7) -0.1842(4)
C36 C 0.6922(9) -0.2185(5) -0.1841(4)
C34 C 0.6501(5) -0.2112(7) -0.2070(4)
C33 C 0.6834(11) -0.1869(7) -0.2301(4)
C46 C 0.7587(11) -0.1698(7) -0.2302(2)
O2 O 0.4315(8) -0.2173(7) -0.2052(2)
O3 O 0.5764(8) -0.2235(5) -0.2055(2)
N1 N 0.4350(8) -0.1832(5) -0.2603(4)
O6 O 0.0945(7) -0.1368(5) -0.1834(4)
O15 O 0.9058(10) -0.1112(8) -0.2322(4)
C20 C 0.8906(11) -0.1381(10) -0.2130(5)
C18 C 0.1270(10) -0.1434(7) -0.2048(4)
O12 O 0.1007(7) -0.1168(5) -0.2268(2)
C19 C 0.3589(11) -0.2330(9) -0.1544(4)
O13 O 0.9112(7) -0.1486(7) -0.1883(4)
C22 C 0.3572(10) -0.1722(7) -0.2537(4)
C24 C 0.4198(13) -0.1679(10) -0.3088(4)
C27 C 0.5882(11) -0.1672(9) -0.3068(4)
C23 C 0.4740(9) -0.1563(7) -0.2845(4)
C25 C 0.4624(13) -0.1257(13) -0.3284(4)
C29 C 0.4018(10) -0.1695(9) -0.1447(4)
C28 C 0.3888(13) -0.3071(11) -0.1613(4)
C30 C 0.2773(14) -0.2455(11) -0.1354(5)
C31 C 0.5371(9) -0.2051(8) -0.2850(4)
N2 N 0.5872(13) -0.1945(7) -0.2587(4)
C37 C 0.6568(14) -0.1902(10) -0.2608(4)
C39 C 0.7241(13) -0.2908(11) -0.1417(4)
C41 C 0.5883(11) -0.2211(10) -0.1469(4)
C42 C 0.6554(13) -0.2619(10) -0.1619(4)
C43 C 0.6317(11) -0.3406(10) -0.1702(4)
Zn2 Zn 0.00245(16) -0.08750(9) -0.18493(3)
C11 C 0.5389(10) -0.1797(9) -0.3364(4)
O13 O 0.9112(7) -0.1486(7) -0.1883(4)
O13 O 0.9112(7) -0.1486(7) -0.1883(4)
Zn2 Zn 0.00245(16) -0.08750(9) -0.18493(3)
Zn2 Zn 0.00245(16) -0.08750(9) -0.18493(3)
Zn2 Zn 0.00245(16) -0.08750(9) -0.18493(3)
Zn2 Zn 0.5048(2) -0.20428(11) -0.23233(5)
O5 O 0.5178(7) -0.1035(5) -0.22263(17)
O5 O 0.5178(7) -0.1035(5) -0.22263(17)
Zn2 Zn 0.5048(2) -0.20428(11) -0.23233(5)
O5 O 0.5178(7) -0.1035(5) -0.22263(17)
Zn2 Zn 0.5048(2) -0.20428(11) -0.23233(5)

O5 O 0.5178(7) -0.1035(5) -0.22263(17)
O10 O 0.4935(9) -0.3039(5) -0.23715(18)
O13 O -0.0888(7) 0.1486(7) 0.1883(4)
O13 O 0.0888(7) -0.1486(7) 0.1883(4)
O13 O 0.0888(7) 0.1486(7) -0.1883(4)
O13 O -0.0888(7) -0.1486(7) -0.1883(4)
Zn2 Zn 1.00245(16) 0.08750(9) 0.18493(3)
Zn2 Zn -1.00245(16) -0.08750(9) 0.18493(3)
Zn2 Zn -1.00245(16) 0.08750(9) -0.18493(3)
Zn2 Zn 1.00245(16) -0.08750(9) -0.18493(3)
O13 O -0.0888(7) 0.1486(7) 0.1883(4)
O13 O 0.0888(7) -0.1486(7) 0.1883(4)
O13 O 0.0888(7) 0.1486(7) -0.1883(4)
O13 O -0.0888(7) -0.1486(7) -0.1883(4)
Zn2 Zn 1.00245(16) 0.08750(9) 0.18493(3)
Zn2 Zn -1.00245(16) -0.08750(9) 0.18493(3)
Zn2 Zn -1.00245(16) 0.08750(9) -0.18493(3)
Zn2 Zn 1.00245(16) -0.08750(9) -0.18493(3)
O13 O -0.0888(7) 0.1486(7) 0.1883(4)
O13 O 0.0888(7) -0.1486(7) 0.1883(4)
O13 O 0.0888(7) 0.1486(7) -0.1883(4)
O13 O -0.0888(7) -0.1486(7) -0.1883(4)
Zn2 Zn 1.00245(16) 0.08750(9) 0.18493(3)
Zn2 Zn -1.00245(16) -0.08750(9) 0.18493(3)
Zn2 Zn -1.00245(16) 0.08750(9) -0.18493(3)
Zn2 Zn 1.00245(16) -0.08750(9) -0.18493(3)
O13 O -0.0888(7) 0.1486(7) 0.1883(4)
O13 O 0.0888(7) -0.1486(7) 0.1883(4)
O13 O 0.0888(7) 0.1486(7) -0.1883(4)
O13 O -0.0888(7) -0.1486(7) -0.1883(4)
Zn2 Zn 1.00245(16) 0.08750(9) 0.18493(3)
Zn2 Zn -1.00245(16) -0.08750(9) 0.18493(3)
Zn2 Zn -1.00245(16) 0.08750(9) -0.18493(3)
Zn2 Zn 1.00245(16) -0.08750(9) -0.18493(3)
O13 O -0.0888(7) 0.1486(7) 0.1883(4)
O13 O 0.0888(7) -0.1486(7) 0.1883(4)
O13 O 0.0888(7) 0.1486(7) -0.1883(4)
O13 O -0.0888(7) -0.1486(7) -0.1883(4)
O13 O -0.0888(7) 0.1486(7) 0.1883(4)
O13 O 0.0888(7) -0.1486(7) 0.1883(4)
O13 O 0.0888(7) 0.1486(7) -0.1883(4)
O13 O -0.0888(7) -0.1486(7) -0.1883(4)
Zn2 Zn 1.00245(16) 0.08750(9) 0.18493(3)
Zn2 Zn -1.00245(16) -0.08750(9) 0.18493(3)
Zn2 Zn -1.00245(16) 0.08750(9) -0.18493(3)
Zn2 Zn 1.00245(16) -0.08750(9) -0.18493(3)
Zn2 Zn 1.00245(16) 0.08750(9) 0.18493(3)

Zn2 Zn -1.00245(16) -0.08750(9) 0.18493(3)
Zn2 Zn -1.00245(16) 0.08750(9) -0.18493(3)
Zn2 Zn 1.00245(16) -0.08750(9) -0.18493(3)
Zn2 Zn 1.00245(16) 0.08750(9) 0.18493(3)
Zn2 Zn -1.00245(16) -0.08750(9) 0.18493(3)
Zn2 Zn -1.00245(16) 0.08750(9) -0.18493(3)
Zn2 Zn 1.00245(16) -0.08750(9) -0.18493(3)

#END

Résumé

Les polymères de coordination (CPs) ont montré leur efficacité dans la photocatalyse hétérogène en plus de leur implication dans divers domaines. En effet, leur utilisation dans les méthodes d'oxydation avancée est prometteuse dans la dépollution des eaux contaminées par des polluants organiques. Dans ce travail deux nouveaux CPs ont été synthétisés au niveau du Laboratoire LSTE Constantine 1 et ont montré une efficacité importante dans l'élimination de polluants organiques de type produits pharmaceutiques.

Une étude préliminaire a été consacrée à la caractérisation des CPs au moyen d'une plusieurs techniques (diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique, UV-Visible, FTIR, Voltamétrie cyclique ...). Outre cela sa stabilité en solution aqueuse a été mise en évidence.

Dans une première partie, la dégradation de l'ibuprofène utilisé comme polluant modèle a été réalisée en milieu homogène. Dans ce sens, différents procédés ont été élaborés à savoir la photolyse directe, la photooxydation par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et par le persulfate $S_2O_8^{2-}$. Les résultats ont montré que le processus de dégradation est relativement rapide à 254 nm cependant à 365 nm la photolyse est quasi nulle. La photolyse assistée $S_2O_8^{2-}$ / UV/IBP a montré une meilleure efficacité que la photolyse directe et que le système H_2O_2 /UV est le plus performant pour la dégradation de l'IBP.

Dans une deuxième partie, les systèmes hétérogènes utilisant deux polymères de coordination synthétisés (CPs) ont été étudiés en solution aqueuse en phase hétérogène. Le suivi de l'évolution des mélanges CPs/IBP sous irradiation à 365nm a été réalisé par spectrophotométrie et la quantification de la disparition du substrat par HPLC. Les résultats montrent une élimination importante du polluant mais la cinétique est assez lente. Par ailleurs, l'influence de plusieurs facteurs, comme le pH, la concentration des CPs et du substrat, sur la photodégradation de l'IBP ont été optimisés.

Les mélanges CPs/ H_2O_2 /UV, CPs/ $S_2O_8^{2-}$ /UV ont été étudiés dans un but d'amélioration de la réaction sur le plan de la cinétique. En effet, La comparaison entre ces systèmes montre une amélioration de la vitesse de la réaction par ces activateurs où le persulfate a montré la meilleure performance.

L'aspect mécanistique a été également pris en compte et montre le rôle des radicaux oxydants engagés dans le processus photochimique qui impliqueraient le radical $\bullet OH$ pour les deux systèmes IBP/CPs et IBP/CPs/ H_2O_2 alors l'effet conjugué des radicaux $SO_4^{\bullet -}$ et $\bullet OH$ particularisèrent le cas du IBP/CPs/ $S_2O_8^{2-}$. La minéralisation a été suivie et les mécanismes de dégradation des différents systèmes ont été proposés.

Des expériences en milieu naturel simulé ont été réalisées et montrent la faisabilité du processus photochimique dans l'environnement. Outre cela, présence de certains éléments présents dans le milieu aquatique tels que les ions inorganiques et les métaux ont été examinées et révèlent l'influence de ces éléments sur le processus photochimique.

Mots clés : Polymères de coordination, ibuprofène, Procédés d'oxydation avancée, photocatalyse.

Abstract

This thesis examines a promising new method for the effective depollution of water contaminated by organic pollutants such as pharmaceutical products. This advanced oxidation method is based on heterogeneous photocatalysis. In this context coordination polymers are currently considered as promising candidates for various applications. However, the literature on the photocatalytic activity of these solids has exploded only very recently, although the use of these materials as heterogeneous photocatalysts might be advantageous when compared with classical semiconductors. In the first part, the degradation of ibuprofen used as a model pollutant was carried out in a homogeneous medium. In this direction various methods have been established; direct photolysis, photo-oxidation with hydrogen peroxide and persulfate. The results showed that the degradation process is relatively fast at 254 nm and negligible at 365 nm and that the assisted photolysis $S_2O_8^{2-}/UV$ showed better efficiency than direct photolysis and then the H_2O_2/UV system for the degradation of the IBP. In the second part, the heterogeneous systems using two synthesis coordination polymers (CPs) were studied. A preliminary study was devoted to the identification and characterization of CPs by a combination of experimental techniques (Xray diffraction, TGA analysis, FTIR spectroscopy, UV-Visible , cyclic voltametrie...). The efficiency of these CPs was evaluated by monitoring the degradation of IBP in different systems CPs/UV, CPs/ H_2O_2/UV , CPs/ $S_2O_8^{2-}/UV$. The influence of several factors, such as pH, concentration of the CPs and the substrate in all previous systems , on the photodegradation of IBP has been demonstrated.

Comparison between previous systems in kinetic and mechanistic terms shows an improvement in the reaction rate by the supply of $S_2O_8^{2-}$. The mechanistic aspect was also taken into account and shows the role of the oxidative radicals involved in the photochemical process which would involve the radical $\bullet OH$ for the IBP/CPs et IBP/CPs/ H_2O_2 systems then the conjugated effect of the radicals $SO_4^{\bullet -}$ and $\bullet OH$ particularise the case of IBP/CPs/ $S_2O_8^{2-}$. The mineralization has been monitored and the degradation mechanisms of the different systems have been proposed.

Experiments in the natural simulated environment have been carried out and show the feasibility of the photochemical process in the environment. In addition, the presence of certain elements present in aquatic environment such as inorganic ions and metals have been examined and reveal the influence of these elements on the photochemical process.

Key words: Coordination polymers, ibuprofen, advanced oxidation processes , photocatalysis

ملخص

يدرس هذا البحث طريقة جديدة واعدة لإزالة التلوث من المياه الملوثة بالملوثات العضوية مثل المنتجات الصيدلانية ، وتعتمد على طريقة الأكسدة المتقدمة على التحفيز الضوئي غير المتجانس. تعتبر البوليمرات التنسيقية مرشحة واعدة في مختلف المجالات على الرغم من أن استخدامها كمحفزات ضوئية غير متجانسة يمكن أن يكون مفيداً مقارنة بأشباه الموصلات التقليدية الكثيفة ، إلا أن المراجع المتعلقة بنشاطها التحفيزي الضوئي لا تزال محدودة.

في الوسط المتجانس تم اتباع عدة طرق لتفكيك الملوث ايبوبروفين:التفكك الضوئي ، الاكسدة الضوئية بواسطة الماء الوكسجيني و البارسلفات النتائج المتعلقة بهذا الجزء من هذه الدراسة أظهرت أن عملية التحلل سريعة نسبياً عند 254 نانومتر ولا تكاد تذكر عند 365 نانومتر وأن التحلل الضوئي بمساعدة UV / $S_2O_8^{2-}$ أظهر كفاءة أفضل من التحلل الضوئي المباشر ونظام UV / H_2O_2 لتحلل IBP.

في الوسط غير المتجانس، قمنا بتكرير دراسة أولية لتوضيح خصائص البوليمرات التنسيقية CPs المستعملة كمحفزات في هذا العمل. تم تخصيص دراسة أولية لتحديد خصائص CPs من خلال مجموعة من التقنيات المختلفة (حيود الأشعة السينية ، التحليل الحراري الوزني ، الأشعة فوق البنفسجية المرئية ، FTIR ، قياس الفولتية الدوري ...).

اختبار فعالية CPs في تحلل ايبوبروفين في عدة أنظمة CPs/UV, CPs/ H_2O_2 /UV, CPs/ $S_2O_8^{2-}$ /UV تم تقييمها. تمت دراسة عدة عوامل : مثل درجة الحموضة (pH) ، تركيز CPs و المركب على التفكك الضوئي ل IBP.

مقارنة الأنظمة السابقة من حيث الحركية و الميكانيكية اظهرت تحسنا في سرعة التفاعل من خلال توفير $S_2O_8^{2-}$. تم أيضا اخذ الجانب الميكانيكي بعين الاعتبار حيث يظهر دور الجذور المؤكسدة المشاركة في العملية الكيميائية الضوئية التي تشمل الجذر $\cdot OH$ بالنسبة للنظامين IBP/CPs و IBP/CPs/ H_2O_2 و التأثير المشترك للجذرين $\cdot OH$ و $SO_4^{\cdot -}$ اللذان يميزان حالة النظام IBP/CPs/ $S_2O_8^{2-}$. تمت مراقبة التمدن و اقتراح آليات التفاعل المرافقة للأنظمة المختلفة السابقة.

اجراء تجارب تحت الاشعاع الطبيعي المقاد اظهر قابلية تنفيذ العملية في الطبيعة . زيادة على هذا وجود بعض العناصر المتواجدة طبيعيا في البيئة المائية مثل الايونات الغير عضوية و المعادن اظهر تأثير هذه العناصر على سير العملية الكيميائية الضوئية .

الكلمات المفتاحية: بوليمرات التنسيق ، ايبوبروفين ، عمليات الاكسدة المتقدمة ، التحفيز الضوئي .