

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

THESE DE DOCTORAT

en Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés

Etude de l'influence de l'ajout de polymère type sur l'activité
photocatalytique d'oxyde de Titane-Comparaison avec le procédé
Fenton

Par

Mme Nadjia KHALFAOUI

Devant le jury composé de :

A. Aouabed	Professeur, U. de Blida 1	Président
A. Hadj Ziane- Zafour	Professeur, U. de Blida 1	Examinatrice
F. Bentahar	Professeur, U.S.T.H.B., Alger	Examinatrice
T. Ahmed Zaid	Professeur E. N. P., Alger	Examineur
M. Kréa	Professeur, U. Y. F. de Médéa	Examineur
H. Khalaf	Professeur, U. de Blida 1	Rapporteur

Blida, 22 février 2016

RESUME

Ce travail a été effectué dans le domaine de la dépollution des eaux par les procédés d'oxydation avancés en milieu hétérogène (photocatalyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse en présence de nouveaux photocatalyseurs) et homogène (électro-Fenton).

Les photocatalyseurs ont été synthétisés à base de la montmorillonite pontée au titane. Ces derniers doivent être capables d'utiliser l'énergie solaire comme source d'irradiation. Les améliorations ont été atteintes par l'incorporation du polythiophène comme semi-conducteur. La jonction entre le polymère et la matrice inorganique Mt-TiO₂ a été assurée par l'addition des différents types de tensioactifs dans la structure des photocatalyseurs.

Les photocatalyseurs synthétisés ont été caractérisés par plusieurs méthodes d'analyse comme : fluorescence X, l'IRTF, DRX, BET, MEB, MET, analyse thermique gravimétrique ATG et zéta métrie.

Les performances des photocatalyseurs synthétisés ont été comparées sous irradiation UV, les irradiances similaires à la lumière solaire de 400 W.m² (Sun-Test), sous ultrason à 500 kHz, en plus du couplage sonophotocatalytique (Sun-Test-ultrason).

Le photocatalyseur PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt a montré des performances catalytiques les plus intéressantes. C'est ainsi qu'un taux de dégradation de 83,12% de la R6G a été obtenu sous irradiation UV. Un taux de 74,3% a été atteint sous irradiation similaire à la lumière solaire. L'utilisation des ultrasons a permis d'obtenir un taux d'élimination de 85%. Grâce au couplage sonophotocatalytique, un taux de dégradation de 96,06% a pu être atteint induisant ainsi un effet synergique entre les deux procédés catalytiques.

D'un autre côté, des taux de minéralisation comparable ont été obtenus par le procédé électro-Fenton en présence de l'anode de platine et le procédé photocatalytique sous irradiation UV.

Mots clés : Montmorillonite, Matériaux hybrides, polythiophène, TiO₂, Rhodamine 6G, sonophotocatalyse, électro-fenton.

ABSTRACT

This work was carried out in the field of water treatment using advanced oxidation processes in heterogenous (photocatalysis, sonocatalysis and sonophotocatalysis in the présence of new photocatalysts) and homogeneous medium (électro-Fenton).

Photocatalysts were synthesized based on the titanium pillared montmorillonite. These must be able to use solar energy as a source of irradiation. Improvements were achieved by incorporation of polythiophene as semiconductor. Different kinds of surfactants were added to the structure of photocatalysts in order to provide the junction between the polymer and the inorganic matrix Mt-TiO₂.

The synthesized photocatalysts were characterized by several analytical methods such as: X-ray fluorescence, IRTF, XRD, BET, SEM, TEM, TGA and Zêta Measures. The performances of the synthesized photocatalysts were compared under UV irradiation, the irradiation similar to sunlight at 400 W.m² (Sun-Test), under ultrasound at 500 kHz, and the coupling sonophotocatalytic (Sun-Test-ultrasound). photocatalyst PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt showed the most interesting catalytic performance. Thus, a degradation rate of 83.12% of the R6G was obtained under UV light. A rate of 74.3% was achieved under similar irradiation with sunlight. The use of ultrasound has resulted in a removal rate of 85%. A degradation rate of 96.06% was achieved with inducing the synergistic effect between the two catalytic processes. In the other hand, the comparable rates mineralizations of R6G were obtained by the electro-Fenton process using the platinum anode and photocatalytic process under UV light.

Key words: Montmorillonite, hybrid Matériaux, polythiophene, TiO₂, Rhodamine 6G, sonophotocatalysis, electro-fenton.

ملخص

لقد تم هذا العمل في مجال تصفية المياه عن طريق عمليات الأكسدة المتقدمة في وسط غير متجانس (تحفيز ضوئي، تحت الموجات فوق الصوتية و بتأثير مزدوج للتقنيتين معا بإستعمال محفزات ضوئية جديدة) ومتجانس (تقنية الفانتون الكهربائية).

تم إعداد المحفزات الضوئية بإستعمال طين المنتموريونيت المعمد بالتيتانيوم. وحتى تستطيع هذه المحفزات إستخدام الطاقة الشمسية كمصدر للإشعاع ، إستلزم دمج البوليتيوفان كمشبه موصل بين صفائح الطين المعمد بالتيتانيوم. ولتحقيق الإتصال بين البوليمركمركب عضوي و الطين المعمد بالتيتانيوم كمركب غير العضوي إضيف لتركيبية كل محفز واحد من ثلاثة أنواع من خافض التوتر السطحي.

تمت معاينة المحفزات التي أعدت بإستعمال العديد من الطرق التحليلية مثل: إنكسار الأشعة السينية (XRD) ، الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، قياس المساحة النوعية بإستعمال طريقة BET، المجهر الإلكتروني (SEM)، المجهر المرسل الإلكتروني TEM و التحليل الحراري (TGA). تمت مقارنة فعالية المحفزات التي تم تصنيعها بإستعمال الأشعة فوق البنفسجية، وأشعة مشابهة لأشعة الشمس بإشعاع قدره 400 واطام² ، تحت تأثيرالموجات فوق الصوتية بمقدار 500 كيلوهرتز، و باقتران التقنيتين في آن واحد (الموجات فوق الصوتية والأشعة مشابهة لأشعة الشمس) . و قد حصلنا على أفضل النتائج عندما استعملنا المحفز الضوئي PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt. وهكذا، تم الحصول على معدل تفكيك الملون الرودامين 6 ج المقدر ب 83,12% تحت تأثيرالأشعة فوق البنفسجية. وقد تم تحقيق معدل 74,3% تحت أشعة مماثلة لأشعة الشمس. كما أدى استخدام الموجات فوق الصوتية إلى معدل تفكيك قدره 85%. أدى إستخدام اقتران تقنيتي الموجات فوق الصوتية والأشعة المشابهة لأشعة الشمس إلى نتائج جيدة بمعدل تفكيك مقدر ب 96,06% مع إحداث التأثير التآزري بين التقنيتين.

من ناحية أخرى، فإن تقنيتي الفانتون الكهربائية والتفكيك تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية أثبتتا فعاليتها المتقاربة من حيث معدلات التمدن في تفكيك ملون الرودامين 6 ج .

الكلمات المفتاحية: طين المنتموريونيت، المواد المهجنة، البوليتيوفان، ثنائي أكسيد التيتانيوم، رودامين 6ج، إزدواج تقنيتي التحفيز الضوئي و الموجات فوق الصوتية ، الفانتون الكهربائية.

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherches qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés dans le cadre d'un projet de coopération Algéro-Française, programme C.M.E.P (Projet N° 08/749) entre le Laboratoire de Génie Chimiques, Université de Blida1 (Algérie), sous la direction de Monsieur le Pr. KHALAF Hussein et le Laboratoire de Géomatériaux et Environnement (LGE) de l'Université Paris-Est Marne-la Vallée (France) sous la direction de Monsieur le Pr. OTURAN Mehmet A. ainsi que le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Bourget du Lac/Haute Savoie (France) sous la direction de Monsieur le Dr. DAVID Bernard.

Je tiens à remercier Monsieur le Pr. KHALAF Hussein d'avoir accepté de diriger cette thèse. Merci Cher Pr. KHALAF pour l'opportunité que vous m'avez offerte en me proposant ce sujet, pour la confiance, la liberté d'action dans la réalisation de ce travail de recherche et les conseils pertinents.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur le Pr. OTURAN Mehmet et à Madame Dr. OTURAN Nihal de m'avoir accueillie au sein de leurs laboratoire de Géomatériaux et Environnement (LGE) de l'Université Paris-Est Marne-la Vallée (France), pour avoir assuré le bon suivi pendant mon séjour au laboratoire, pour leur confiance qu'ils m'ont accordée et pour leurs qualités humaines qui m'ont aidée à avancer pleinement dans ce sujet de recherche. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Dr. DAVID Bernard de m'avoir accueillie au sein de son Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Bourget du Lac Haute Savoie (France). D'avoir suivi le déroulement de mes travaux dans son laboratoire avec patience et sa disponibilité.

J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur le Pr. AOUABED Ali qui ma fait l'honneur d'accepter de présider le jury

Je suis également très honorée que Madame la Pr. BENTAHAR Fatiha de l'université de Bab-Ezzouar, Madame la Pr. ZAFOUR-HADJZIANE Amel de l'université de Blida1, Monsieur le Pr. AHMED-ZAID Toudert de l'école Nationale

polytechnique d'Alger et Monsieur le Pr. KREA Mohamed de l'université Yahia FARES de Médéa d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse.

Je tiens à adresser un remerciement particulier à mon époux BOUTOUMI Hocine qui a été présent à tout moment, pour sa patience, son encouragement et son soutien.

Je tiens également à remercier Monsieur CATILLON Gille, M^{me} R. COMBES Rosa, M^{me} KHALFAOUI Amina, Madame la Pr. ZAFOUR-HADJZIANE Amel, Madame Dr. BENSSACIA Nabila, sans oublier Monsieur le Dr. LAMOURI, et Monsieur le colonel KHEIMECH, Monsieur METTAI Boualem et tous les membres du laboratoire de chimie de l'école militaire (E.M.P) pour l'analyse des échantillons.

Je tiens à remercier ma famille. Grand merci à mes parents de m'avoir encouragée, de m'avoir toujours poussée vers le haut de m'avoir soutenue et prier pour moi. Un grand merci est adressé à ma belle mère, mon frère et mes sœurs, en particulier Fatiha et Amina de m'avoir soutenu.

Un dernier merci à tous se qui ont contribué de proche ou de loin à la réalisation de ma thèse en particulier Madame Dr. ZEDDAM Chafia et TALEB Meriem sans oublier mes enseignants, mes amies et mes collègues.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENT

TABLE DES MATIERS

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAFIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION 15

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCEES

1.1. Les procédés d'oxydation avancée (POA)..... 18

1.1.1. Photocatalyse hétérogène..... 19

1.1.2. Ultrasons, sonochimie et sonocatalyse 20

1.1.2.1. Ultrasons 20

1.1.2.2. Sonochimie et sonocatalyse..... 21

1.1.3. Couplage ultrasons/photocatalyse 24

1.1.4. Electro-Fenton..... 25

1.2. Radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ 26

1.3. Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée 26

CHAPITRE 2 : MATERIAUX HYBRIDES

2.1 Dioxyde de titane TiO_2 29

2.1.1. Généralité 29

2.1.2. Voie de synthèse de l'oxyde de titane 31

2.2. Argile 32

2.3. Polythiophène 33

2.3.1. Généralité 33

2.3.2. Structure électronique du polythiophène 34

2.3.3. Voies de synthèse du polythiophène 35

2.4. Molécules tensioactives 36

2.5. Quelques exemples de matériaux hybrides 37

CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES

3.1. Réactifs et produits chimiques 40

3.2. Purification de la bentonite 40

3.3. Intercalation du dioxyde de titane dans la montmorillonite($\text{TiO}_2\text{-Mt}$)..... 41

3.4. Synthèse du Polythiophène/ $\text{TiO}_2\text{-Montmorillonite}$ (PT/ $\text{TiO}_2\text{-Mt}$) 41

3.5. Synthèse de polythiophène-tensioactif/ TiO ₂ -Montmorillonite(PTP-TA/TiO ₂ -Mt)	42
3.6. Polluant modèle.....	42
3.7. Dispositifs expérimentaux.....	43
3.7.1. Réacteurs utilisé en photocatalyse.....	43
3.7.1.1. Dispositif photochimique avec lampe UV	44
3.7.1.2. Dispositif d'irradiation Sun-test CPS+	44
3.7.2 Réacteur utilisé en sonocalyse.....	46
3.7.3 Réacteur utilisé en sonophotocatalyse	47
3.7.4 Réacteur utilisé en procédé électro-Fenton.....	48
3.8. Caractérisation des photocatalyseurs.....	49
3.8.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	49
3.8.2. Diffraction des rayons X (DRX)	50
3.8.3. Analyse BET	50
3.8.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	51
3.8.5. Microscopie électronique à transmission (MET).....	51
3.8.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)	51
3.8.7. Mesure du potentiel Zêta.....	52
3.9. Détermination de la concentration de R6G.....	52
3.10. Analyse de la R6G traitée par le procédé électro-Fenton.....	53
3.10.1. Analyse par chromatographie liquide à haute performance (CLHP)	53
3.10.2. Détermination de la constante cinétique.....	54
3.10.3. Analyse des acides carboxyliques.....	56
3.10.4. Analyse par chromatographie ionique.....	56
3.10.5. Analyse du Carbone Organique Total (COT)	57

CHAPITRE 4 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Partie I :

4.1 Caractérisation des photocatalyseurs.....	58
4.1.1 Composition minéralogique	58
4.1.2 Analyse par Diffraction des rayons X (DRX).....	59
4.1.3 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier IRTF	62
4.1.4 Analyse BET.....	64
4.1.5 Analyse thermogravimétrique.....	64
4.1.6 Etude de la morphologie	68

4.1.6.1. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)	68
4.1.6.2 Analyse au microscope électronique à transmission (MET)	69
4.1.7 Mesure du potentiel Zêta.....	71
Partie II :	
4.2. Dégradation de la R6G en milieu hétérogène.....	73
4.2.1. Choix du composé modèle	73
4.2.2. Photolyse de R6G par Sun-test et sous irradiation UV.....	73
4.2.3. Choix de la concentration de R6G.....	73
4.2.4. Sélection des photocatalyseurs.....	75
4.2.5. Dégradation de la R6G sous irradiation UV.....	77
4.2.5.1. Influence du pH	79
4.2.6. Dégradation de la R6G sous irradiation Sun-test	81
4.2.7. Dégradation sonocatalytique de la R6G	83
4.2.8. Dégradation sonophotocatalytique de la R6G	86
Partie III :	
4.3. Dégradation de la R6G en milieu homogène (électro-Fenton)	90
4.3.1. Choix des conditions expérimentales	90
4.3.2 Effet de la nature de l'anode sur le taux de minéralisation de la R6G	92
4.3.3 Détermination de la constante de vitesse absolue	95
4.3.4 Identification et évolution des acides carboxyliques	96
4.3.4 Identification et évolution des ions inorganiques	98
4.4 Comparaison entre les procédés utilisés	99
CONCLUSION GENERALE	101
REFERENCES	
APPENDICE	
A. LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS	
B. BILAN SCIENTIFIQUE	

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1.	Schéma descriptif des procédés d'oxydation avancée	18
Figure 1.2.	Schéma du principe de la photocatalyse par TiO ₂	20
Figure 1.3.	Photographie de l'implosion de la bulle de cavitation formé par les ultrasons en milieu aqueux capté avec un flash à haute vitesse microphotographie	22
Figure 1.4.	Zones de réactivité sonochimique	22
Figure 1.5.	Représentation schématique du mécanisme de la dégradation sonophotocatalytique	25
Figure 1.6.	Sous produits de dégradation d'isoproturon par électro-Fenton et photocatalyse	27
Figure 2.1.	Structures cristallines du TiO ₂	30
Figure 2.2.	Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques par une substitution nucléophile	31
Figure 2.3.	Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite	33
Figure 2.4.	Conductivité électrique de différents polymères π -conjugués et d'autres matériaux	34
Figure 2.5.	Diagramme des orbitales moléculaires d'oligothiophènes ($n = 1 - 4$) et du polythiophène ($n = \infty$)	35
Figure 2.6.	Mécanisme de polymérisation oxydative de thiophène	36
Figure 2.7.	Représentation schématique de la structure des exemples de tensioactifs	37
Figure 2.8.	Structure chimique de (a) : copolymère PFT, (b) : la rhodamine B	38
Figure 2.9.	Transition des électrons π sous irradiation UV et visible sur (a) : TiO ₂ , (b) : polythiophène et (c) TiO ₂ -polythiophène	39
Figure 3.1.	Structure chimique de la R6G	42

Figure 3.2.	Schéma du photo-réacteur à UV	44
Figure 3.3.	Photographie du photoréacteur Sun-test CPS+	45
Figure 3.4.	Spectre de la lampe à arc Xénon du Sun-test comparé au spectre solaire	45
Figure 3.5.	Evolution de la puissance calorimétrique ultrasonore (P_C) en fonction de la puissance électrique (P_E), à une fréquence de 500 kHz	46
Figure 3.6.	Image du réacteur ultrasons à 500 kHz	47
Figure 3.7.	Réacteur électrochimique	49
Figure 3.8.	Courbe d'étalonnage de la R6G par analyse UV	53
Figure 3.9.	Courbe d'étalonnage de la R6G par analyse CLHP à pH=5,11	54
Figure 4.1.	Spectres DRX de la bentonite brute (a), Na^+ -Mt (b), TiO_2 -Mt (c) et PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt (d) dans l'intervalle $2 \leq 2\theta \leq 10$	60
Figure 4.2.	Spectres DRX de Na^+ -Mt (b), TiO_2 -Mt (c), PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt (d), et TiO_2 -P25 (e), dans l'intervalle angulaire de $18 \leq 2\theta \leq 30$.	60
Figure 4.3.	Spectres DRX de TiO_2 -Mt (c), PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt (d), dans l'intervalle angulaire de $16 \leq 2\theta \leq 22$	61
Figure 4.4.	Spectres DRX de TiO_2 -Mt (c), PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt (d), dans l'intervalle angulaire de $2 \leq 2\theta \leq 90$	61
Figure 4.5.	Spectres IRTF de Na^+ -Mt (a), TiO_2 -Mt (b) et PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt (c)	62
Figure 4.6.	Agrandissement des spectres IRTF de : Na^+ -Mt (a), TiO_2 -Mt (b) et PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt (c) dans la zone d'absorbance entre 850 et 740cm^{-1}	63
Figure 4.7.	Agrandissement des spectres IRTF de : Na^+ -Mt (a), TiO_2 -Mt (b) et PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt (c) dans l'intervalle du nombre d'onde entre 690 et 650cm^{-1}	63
Figure 4.8.	Courbe ATG de Na^+ -Mt	65
Figure 4.9.	Courbe ATG de TiO_2 -Mt	66

Figure 4.10.	Courbe ATG de PTP(2/10)-SDS/TiO ₂ -Mt	67
Figure 4.11.	Structure multi-échelle de la montmorillonite	68
Figure 4.12.	Microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons suivant : (a) bentonite brute, (b) Na-Mt, (c) TiO ₂ -Mt, and (d) PTP(2/10)-SDS/TiO ₂ -Mt (Images à 5 µm (2000 ×))	69
Figure 4.13.	Microscopie électronique à transmission (MET) des échantillons suivants : (c) TiO ₂ -Mt, and (d) PTP(2/10)-SDS/TiO ₂ -Mt (Images à 100 nm)	70
Figure 4.14.	Microscopie électronique à transmission (MET) de TiO ₂ -Mt	70
Figure 4.15.	Morphologie de (a) : La ZSM-5 zéolite et (b) : La ZSM-5 zéolite-polythiophène sont observées par MET à 50 et 100 nm	71
Figure 4.16.	Courbes potentiométriques des cinq photocatalyseurs utilisés	72
Figure 4.17.	Cinétique de dégradation de R6G par photolyse ([R6G]=125 ppm, pH=5,11) : (▲) Sun-test ; (●) UV	73
Figure 4.18.	Cinétique de dégradation de R6G par photoréacteur UV à pH=5,11, en présence de TiO ₂ -Mt: (◆) 100 ppm; (●) 125 ppm; (▲) 150 ppm	74
Figure 4.19.	Taux de dégradation de R6G par photoréacteur UV en fonction de la concentration de R6G à pH=5,11, en présence de TiO ₂ -Mt	75
Figure 4.20.	Cinétique de dégradation de la R6G par photoréacteur à UV [R6G]=125 ppm, pH naturel (pH=5,11), en présence de: (◆) TiO ₂ -P25; (■) TiO ₂ -Mt; (▲)PTP(0,1/10)/TiO ₂ -Mt; (+) PTP(0,1/10)-Triton/TiO ₂ -Mt; (X) PTP(2/10)-CTAB/TiO ₂ -Mt; (●)PTP(2/10)-SDS/TiO ₂ -Mt	78
Figure 4.21.	Taux de dégradation (%) de la R6G (125 ppm) sous irradiation UV en présence des différents photocatalyseurs à pH naturel (pH=5,11)	79
Figure 4.22.	Cinétique de dégradation de R6G par photoréacteur à UV [R6G]=125 ppm à différents valeurs de pH en présence de TiO ₂ -Mt	80
Figure 4.23.	Cinétique de dégradation de la R6G par Sun-test à 400W/m ² [R6G]=125 ppm, pH=5,11, en présence de: (◆) TiO ₂ -P25; (■) TiO ₂ -Mt; (+)PTP(0,1/10)/TiO ₂ -Mt; (▲) PTP(0,1/10)-Triton/TiO ₂ -Mt; (X) PTP(2/10)-CTAB/TiO ₂ -Mt; (●)PTP(2/10)-SDS/TiO ₂ -Mt	81

- Figure 4.24.** Taux de dégradation (%) de la R6G (125 ppm) par Sun-test à 400W/m² en présence des différents photocatalyseurs à pH=5,11 82
- Figure 4.25.** Cinétique de dégradation de la R6G par les ultrasons à 500 kHz, [R6G]=125 ppm, pH=5,11 : (♦) sonolyse; en présence de : (■) TiO₂-P25; (▲)TiO₂-Mt; (X) PTP(0,1/10)/TiO₂-Mt; (●) PTP(0,1/10)-Triton/TiO₂-Mt; (+)PTP(2/10)-CTAB/TiO₂-Mt; (-)PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt 84
- Figure 4.26.** Taux de dégradation (%) de la R6G (125 ppm) par les ultrasons à 500 kHz en présence des différents photocatalyseurs à pH=5,11 85
- Figure 4.27.** Cinétique de dégradation sonophotocatalytique de la R6G à 500 kHz et 400 W m⁻², [R6G]=125 ppm, pH=5,11, en présence de : (+)TiO₂-P25 ; (♦)TiO₂-Mt; (■)PTP(0,1/10)/TiO₂-Mt; (▲)PTP(0,1/10)-Triton/TiO₂-Mt; (X) PTP(2/10)-CTAB/TiO₂-Mt; (●)PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt 86
- Figure 4.28.** Taux de dégradation sonophotocatalytique (%) de la R6G(125 ppm)à 500 kHz et 400W.m⁻² en présence des différents photocatalyseurs à pH=5,11 87
- Figure 4.29.** Histogramme des constantes de vitesse de dégradation de la R6G en fonction des intensités de courant appliquées en utilisant l'anode de Platine (Pt).[R6G]=0,1m M, [Fe³⁺]=0,1mM,[Na₂SO₄]=50mM,pH=3, V=230 mL 90
- Figure 4.30.** Minéralisation de la R6G en fonction de l'intensité de courant en présence de l'anode de Pt.I(mA):50(♦),100(●),300 (▲),500(■) 1000(○). [R6G]= 0,1 mM,[Fe³⁺]= 0,1mM,pH=3,[Na₂SO₄]=50mM,V=230mL 91
- Figure 4.31.** Minéralisation de la R6G à l'intensité de courant de 500 mA en présence de l'anode de Pt et de BDD. [R6G]= 0,1 mM, [Fe³⁺]= 0,1 mM (50 ppm), pH= 3, [Na₂SO₄]= 50 mM,V= 230 mL 93
- Figure 4.32.** Variation du taux de minéralisation de la R6G en fonction du temps d'électrolyse en utilisant l'anode de Platine (♦), ou l'anode du diamant dopé au Bore (■). [R6G]=0,26 m M, [Fe³⁺]=0,1 mM, [Na₂SO₄]=50 mM ; 500 mA, pH=3, V=230 mL 94
- Figure 4.33.** Cinétique de dégradation de la R6G en fonction du temps d'électrolyse en utilisant l'anode de Platine (♦), ou l'anode du diamant dopé au Bore (●). [R6G]=0.26 m M, [Fe³⁺]=0,1 mM, [Na₂SO₄]=50 mM ; 500 mA, pH=3, V=230 mL 95
- Figure 4.34.** Evolution des acides carboxyliques lors de la minéralisation de la R6G par le procédé électro-Fenton en utilisant l'anode de Pt. [R6G]=0.1 m M, [Fe³⁺]=0,1 mM, [Na₂SO₄]=50 mM ; 500 mA, pH=3, V=230 mL. Oxalique (♦), formique (●), acétique (▲), glyoxylique (■) 97

- Figure 4.35.** Evolution des acides carboxyliques lors de la minéralisation de la R6G par le procédé électro-Fenton en utilisant l'anode de BDD. [R6G]=0.1 m M, [Fe³⁺]=0,1 mM, [Na₂SO₄]=50 mM ; 500 mA, pH=3, V=230 mL. Oxalique (◆), formique (●), acétique (▲), glyoxylique (■) 97
- Figure 4.36.** Evolution des ions nitrates et ammonium lors du traitement électro-Fenton de la solution de R6G en utilisant l'anode de Pt. [R6G]=0.1 m M, [Fe³⁺]=0,1 mM, [Na₂SO₄]=50 mM ; 500 mA, pH=3, V=230 mL. NO₃⁻ (▲), NH₄⁺ (●) 98
- Figure 4.37.** Variation du taux de minéralisation de la R6G en fonction du temps par le procédé photocatalyse sous irradiation UV en présence de : TiO₂-Mt (●), PTP(0,1/10)/TiO₂-Mt (×) et PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt(■). [R6G]=0,26 m M, pH=5,11 99

Tableau 3.1.	Réactifs et produits chimiques utilisés	40
Tableau 3.2.	Caractéristiques de la R6G	43
Tableau 4.1.	FX des produits (bentonite brute, Na ⁺ -Mt et TiO ₂ -Mt)	58
Tableau 4.2.	Surfaces spécifiques et volumes poreux de la bentonite brute et de la bentonite modifiée.	64
Tableau 4.3.	Résultats de l'analyse thermogravimétrique des différents échantillons	65
Tableau 4.4.	Constantes de vitesse de dégradation de R6G au Sun-test en présence des différents photocatalyseurs ; [R6G]=125 ppm à pH=5, 11.	75
Tableau 4.5.	Constantes apparentes de dégradation de la R6G sous irradiation UV, en présence des différents photocatalyseurs.	78
Tableau 4.6.	Constantes apparentes de dégradation de la R6G sous irradiation Sun-test en présence des différents photocatalyseurs ; [R6G]=125 ppm ; pH=5,11.	82
Tableau 4.7	Constantes apparentes de dégradation de la R6G sous ultrasons en présence des différents photocatalyseurs ; [R6G]=125 ppm ; pH=5,11.	85
Tableau 4.8.	Effet synergie (%) due au couplage des ultrasons à 500 kHz au Sun-test à 400 W.m ⁻² en présence des différents photocatalyseurs ([R6G] =125 ppm, pH=5,11)	88

INTRODUCTION GENERALE

Depuis la fin du siècle dernier, la consommation mondiale d'eau a considérablement augmentée. Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries représentent 32% du volume total prélevé sur les ressources en eau et les activités industrielles sont encore responsables à l'heure actuelle de la moitié des rejets ponctuels de la pollution organique dans le milieu naturel.

Parmi les options techniques considérées, le traitement des eaux usées pour d'éventuelles réutilisations semble un objectif. Les traitements conventionnels (adsorption, coagulation-floculation...) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires.

Les chercheurs dans le domaine de l'oxydation ont consacré leurs efforts sur des procédés d'oxydation plus puissants, appelés procédés d'oxydation avancés (POA) qui ont pris de l'importance majeure car ils peuvent produire des transformations profondes dans la structure chimique des polluants organiques jusqu'à leur minéralisation. Le point commun entre tous ces procédés est la production importante de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), oxydants extrêmement puissants pour les polluants organiques.

Les chimistes de la catalyse hétérogène ont contribué au développement des applications des POA au traitement des eaux par le biais de la photocatalyse en présence d'un semi conducteur en milieu aqueux [1-4]. Actuellement, le TiO_2 est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse, car il est le composé le plus photoactif, plus stable et non toxique [5,6]. Il a souvent été utilisé sous forme de poudre en suspension lors du traitement d'un polluant en milieu aqueux. Les particules de la poudre du TiO_2 sont très fines, cette dispersion favorise l'agglomération de ces derniers ce qui empêche leurs contributions au processus de la photocatalyse. De plus, la récupération du TiO_2 à la fin du traitement nécessite un séparateur liquide-solide qui s'avère délicat et coûteux.

Aussi, le TiO_2 est caractérisé par une absorption dans le domaine des ultraviolets (UV). Alors que les UV ($\lambda < 395 \text{ nm}$) ne représentent qu'environ 4% du spectre solaire.

Cette propriété limite l'utilisation de la lumière solaire comme source d'irradiation. Pour résoudre ces problèmes, deux approches sont possibles. La première est de chercher à rendre toutes les particules du TiO_2 efficace pour la photocatalyse et facilement récupérable à la fin du traitement. Les recherches actuelles reposent sur l'utilisation d'un support du TiO_2 tel que le charbon actif [7,8], la silice et la montmorillonite [9-15]etc, permettant ainsi une facilité de la mise en œuvre. La seconde est d'associer TiO_2 à un composé capable d'absorber la lumière visible. Plusieurs travaux ont été menés dans ce contexte. A titre d'exemple, Kaur et Sing (2007) ont ajoutés un colorant photosensibilisateur [16], Reddy et al. ont effectué un dopage par le carbone, le soufre et l'azote [17], d'autres chercheurs ont ajouté un polymère semi-conducteur à la composition du photocatalyseur [18-20].

Les physiciens ont également apporté récemment une part significative au développement des POA pour la dépollution, notamment en appliquant les ultrasons, à la dépollution des eaux [21-24].

Les électro-chimistes pour leur part ont contribué à l'amélioration du taux de minéralisation des polluants organiques, particulièrement par la génération in situ de manière continue des réactifs précurseurs des radicaux $\cdot\text{OH}$ ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$) [25-27].

Les recherches sur les POA ont été développées, notamment par l'étude du couplage des procédés conduisant à la production importante des radicaux hydroxyles [28-30].

Les objectifs de cette étude, sont essentiellement focalisés sur :

- (i)** la synthèse de nouveaux photocatalyseurs capables d'absorber la lumière visible et facilement séparable de la solution à la fin du traitement de dégradation du colorant Rhodamine 6G;
- (ii)** leurs caractérisations pour une bonne compréhension de leurs activités photocatalytiques et leurs comportements en solution.
- (iii)** L'étude de l'influence de certains paramètres clés (tels que le pH, les concentrations des solutions) sur l'activité photocatalytiques des photocatalyseurs élaborés.
- (iv)** La dégradation du colorant rhodamine 6G par les différents procédés d'oxydation avancés à savoir la photocatalyse, la sonocatalyse et la sonophotocatalyse dans un milieu hétérogène en utilisant les photocatalyseurs synthétisés et par le procédé électro-Fenton en milieu homogène.

Ce travail est décrit dans les quatre chapitres suivants :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui présentera les différents procédés d'oxydation avancés, en particulier, la photocatalyse, la sonocatalyse et la sonophotocatalyse, ainsi que l'électro-Fenton. Cette partie est finalisée par une comparaison entre ces procédés cités dans les littératures.

Le deuxième chapitre est réservé à l'étude bibliographique des matériaux hybrides utilisés en photocatalyse. Elle consiste à présenter des photocatalyseurs de référence élaborés à base du TiO_2 , après avoir donné un aperçu bibliographique concernant la structure et les propriétés du TiO_2 , de la montmorillonite et du polythiophène comme polymères semi-conducteur.

Le troisième chapitre décrit les produits chimiques, les matériels nécessaires pour la synthèse des photocatalyseurs, les dispositifs expérimentaux utilisés pour la dégradation de la R6G par les différents procédés d'oxydation avancés cités auparavant. Cette partie sera suivie par une description des techniques de caractérisations des photocatalyseurs, ainsi qu'à l'étude des intermédiaires de dégradation du colorant R6G.

Le chapitre 4 est consacré à l'interprétation des résultats obtenus de caractérisation des différents photocatalyseurs élaborés en plus, d'une discussion approfondie concernant les différents procédés de dégradation de la R6G en milieu hétérogène et homogène (la photocatalyse, la sonocatalyse, la sonophotocatalyse et l'électro-Fenton).

Enfin, une conclusion englobe l'essentiel des résultats obtenus avec des perspectives.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉES

1.1 Les procédés d'oxydation avancée (POA)

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires, les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques est une tentative de tirer l'avantage de la non sélectivité et de la rapidité des réactions des ($\cdot\text{OH}$). En plus, ces procédés permettent la désinfection de l'eau par l'élimination des bactéries et des virus [31].

On peut classer les procédés d'oxydation avancés en tenant compte de la phase dans laquelle le procédé se déroule. Par conséquent, des procédés homogènes et d'autres hétérogènes peuvent être différenciés (Figure 1.1).

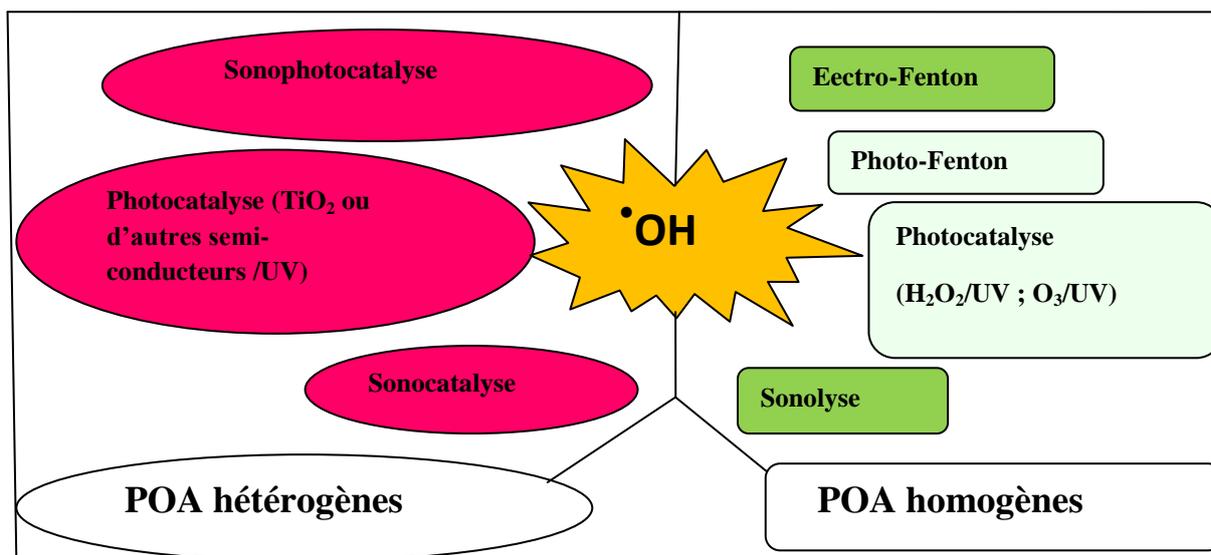


Figure 1.1: Schéma descriptif des procédés d'oxydation avancée

1.1.1 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène fait partie des procédés d'oxydation avancés qui se développe rapidement en sortant des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs industriels. Elle consiste à dégrader de nombreux composés organiques sources de pollution tels que les colorants, solvants, engrais, pesticidesetc. Cette dégradation peut être totale (Formation de CO_2 , H_2O et sels minéraux) ou partielle (génération des produits intermédiaires).

Un système photocatalytique hétérogène est constitué de particules d'un semiconducteur (photocatalyseur : TiO_2 , ZnO , etc...) en contact direct avec un liquide, un dépôt ou un gaz.

Le Schéma de la figure 1.2 correspond au principe de la photocatalyse qui repose sur l'absorption, par le semi-conducteur (exemple TiO_2), d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur [32]. Cette absorption d'énergie provoque le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi un déficit électronique ou " trou " dans la bande de valence. Les trous h^+ réagissent alors avec les donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions HO^- et les produits organiques RH adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant les radicaux HO^\bullet et R^\bullet .

Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène O_2 pour former les radicaux anions superoxydes $\text{O}_2^{\bullet-}$.

L'attaque directe des polluants et la formation de radicaux libres, permet d'initier une dégradation photocatalytique en présence d'oxygène et d'eau (présent dans l'atmosphère). En absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, la recombinaison électron/trou sera le phénomène qui peut avoir lieu. L'efficacité du procédé est donc limitée par ce processus de recombinaison.

Il s'agit d'un procédé à large spectre d'applications, conduisant dans la plupart des cas à la minéralisation du polluant par la formation de H_2O , CO_2 et de sels minéraux.

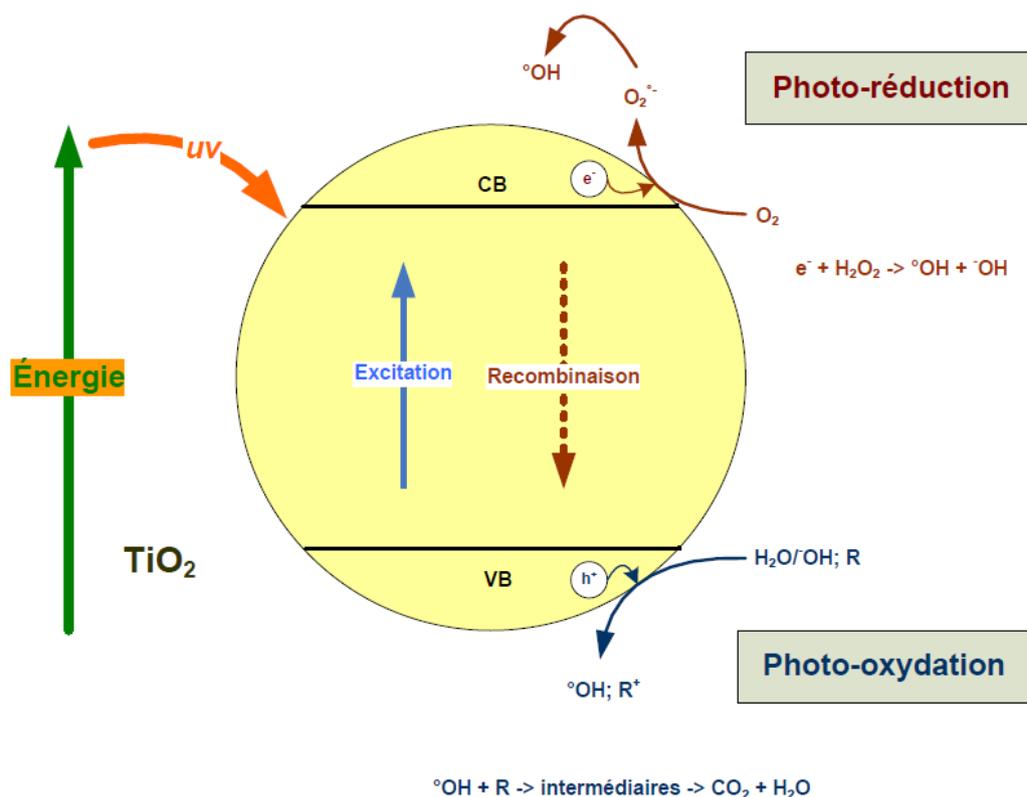


Figure 1.2: Schéma du principe de la photocatalyse par TiO_2 [32].

Le processus photocatalytique peut se résumer en cinq étapes :

- 1- Transfert des molécules du polluant vers la surface du photocatalyseur ;
- 2- Adsorption des molécules du polluant sur la surface du photocatalyseur ;
- 3- Réactions de dégradation photocatalytiques sur la surface de molécules adsorbée ;
- 4- Désorption des produits de dégradation ;
- 5- Eloignement des produits de l'interface du photocatalyseur.

La photoactivité a été décrite pour la première fois en 1921 par Carl Renz [33] où il a évoqué le changement de couleur du TiO_2 irradié par de la lumière naturelle en présence de composés organiques. Quelques années plus tard, en 1929, Keidel [34] a observé la décomposition de certains additifs dans les peintures en présence de TiO_2 illuminé. L'oxydation du CO sur ZnO irradié a été étudiée pour la première fois par Doerfler et Hauffe en 1964 [35]. En 1970, La photocatalyse hétérogène a été étudiée par Formenti et Teichner [36] où ils ont montré l'efficacité de ce procédé pour l'oxydation partielle des alcanes et des hydrocarbures oléfiniques. Deux ans après, ces auteurs ont publié leurs travaux concernant la dégradation photocatalytique partielle de paraffines, des cétones et des aldéhydes en présence

de TiO_2 [37]. En 1972, Fujishima et Honda ont mis en évidence la dissociation photoinduite de l'eau en utilisant une électrode de TiO_2 [38]. Cette découverte a stimulé beaucoup de travaux visant à clarifier les mécanismes de photoactivité des semi-conducteurs pour des applications diverses. Citons notamment la dépollution, le domaine dans lequel le plus de recherches sont actuellement engagées. Le traitement de l'air a fait l'objet de plusieurs études [39], mais le traitement de l'eau concerne la majorité des recherches dans ce domaine [40-42].

1.1.2 Ultrasons, sonochimie et sonocatalyse

1.1.2.1 Ultrasons

Les ultrasons sont des ondes vibratoires d'une fréquence supérieure à la fréquence maximale des sons audibles par l'oreille humaine (16 kHz). Les ultrasons de puissance ont des fréquences variant de 16 kHz à 1 MHz. Ils sont divisés en deux catégories selon la fréquence :

- Les ultrasons de basse fréquence (16 kHz à 100 kHz).
- Les ultrasons de haute fréquence (100 kHz à 1 MHz).

1.1.2.2 Sonochimie et sonocatalyse

La sonochimie est une technique utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. Lorsque les ondes ultrasonores se propagent dans un milieu aqueux, des mouvements vibratoires vont se transmettre aux molécules d'eau. Ces dernières vont osciller de part et d'autre de leurs positions d'équilibre. Par conséquent, elles subissent des compressions et des dépressions. Lorsque la dépression est suffisante, la cohésion entre les molécules du liquide est rompue, et des bulles de cavitation naissent [43]. Ces dernières se développent au cours des cycles compression/détente jusqu'à ce qu'elles atteignent une taille critique pour laquelle elles vont imploser (figure 1.3). Des espèces radicalaires très réactives et non spécifiques comme les radicaux hydroxyles OH^\bullet sont générées. En plus, La cavitation acoustique s'accompagne également de l'émission d'un flash lumineux de haute intensité de très courte durée de vie [43, 44].

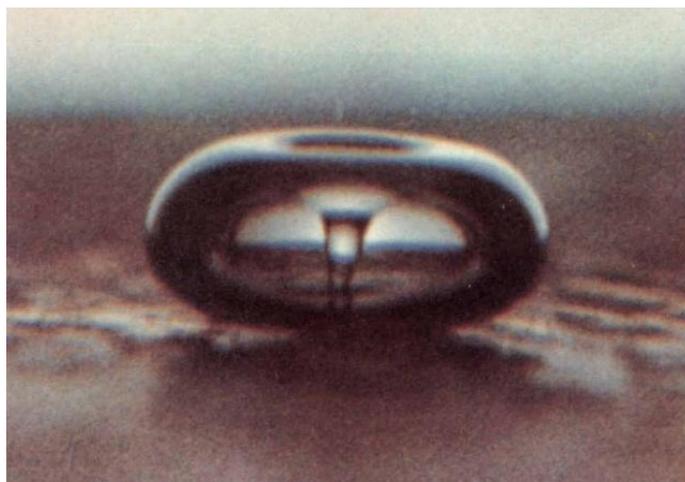


Figure 1.3: Photographie de l'implosion de la bulle de cavitation formé par les ultrasons en milieu aqueux capté avec un flash à haute vitesse microphotographie [43].

Les réactions sonochimiques dans un liquide irradié se produisent dans trois régions : à l'intérieur de la cavité, à l'interface cavité-liquide et le liquide environnant comme le montre la figure suivante (Fig. 1.4) :

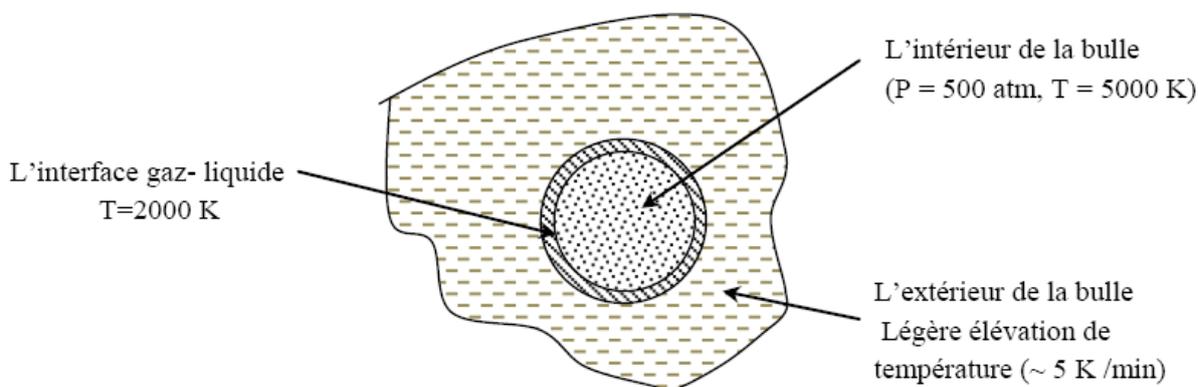


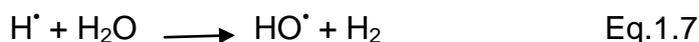
Figure 1.4 : Zones de réactivité sonochimique [45]

L'effet des ultrasons sur l'eau est très largement décrit dans la littérature [43, 46]. De nombreuses études ont montré la formation des radicaux HO^\bullet , H^\bullet et HOO^\bullet . Par ailleurs, les atomes d'oxygène (O) sont aussi formés lors de la rupture homolytique de l'eau en présence de l'oxygène atmosphérique dans la bulle de cavitation à haute température (Eq.1.1-1.4) [46-50].

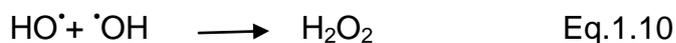
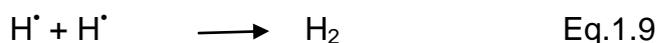
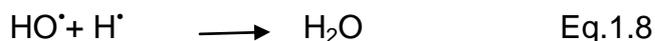




La réaction des radicaux H^\bullet avec les atomes et les molécules d'oxygène dans la bulle et à la surface de la cavitation mène à une augmentation de la concentration des radicaux HO^\bullet et HOO^\bullet (Réactions I.5 à I.7) [51]:



Lorsque le gaz saturant est l'air, les radicaux formés peuvent se recombinaison de différentes façons et réagir avec O_2 et N_2 , conduisant entre autres à la formation de H_2O_2 , HNO_2 et HNO_3 dans le milieu comme le montrent les équations (1.8-1.13) ci-dessous [52-54] :



Les premières études sur l'oxydation par les ultrasons ont été réalisées par Richards et Loomis en 1927 [55]. L'intérêt des ultrasons n'a été réellement suscité que depuis le début des années 80 et s'est considérablement développé [43,45]. Ainsi, l'utilisation des ultrasons à haute fréquence a ouvert la porte à des applications diverses tel que la stérilisation [56], l'émulsification [57], la soudure de la matière plastiques [58], l'activation des réactions chimiques [59, 60].

Les études sonochimiques en milieux hétérogènes ont été également développées par la suite dans la littérature [61-63]. Cette évolution ouvrant ainsi sur la perspective de nouveaux catalyseurs actifs sous l'effet des ondes ultrasonores [64, 67]. Le catalyseur fournit des noyaux supplémentaires pour la formation des bulles de cavitation, ainsi le transfert de masse de polluants entre la solution et le semi-

conducteur augmente se qui permet de renouveler constamment les sites actifs du photocatalyseur sous irradiation ultrasonique. En plus, le catalyseur peut être excité par luminescence induite des ultrasons menant ainsi à une production accrue de radicaux hydroxyle (HO^\bullet) dans le mélange réactionnel [44].

1.1.3 Couplage ultrasons/photocatalyse

Plusieurs auteurs ont étudiés le couplage des ultrasons avec d'autres techniques d'oxydation avancées comme la photocatalyse afin d'augmenter l'efficacité et de réduire le temps de dégradation des polluants. Les travaux cités dans la littérature montrent que l'utilisation de ce couplage est performante pour la dégradation des colorants [68], des composés aromatiques toxiques [69-70] et des pesticides [71]. Ces mêmes auteurs confirment un effet synergique lors de la dégradation sonophotocatalytique de ces polluants. Mrowetz et al. ont également observés un effet synergique lors de la dégradation sonophotocatalytiques des polluants organiques (2003) [72]. Ce comportement a été attribué à l'augmentation de la production des radicaux réactifs responsable de la formation des HO^\bullet , aussi, à l'accélération du transport de masse entre la solution et la surface du photocatalyseur des différentes espèces chimiques présentes dans la solution, ainsi que la réduction de la recombinaison des charges électrons-trous.

Le mécanisme de la dégradation sonophotocatalytique est résume sur le schéma suivant selon Chakmane et al. [73].

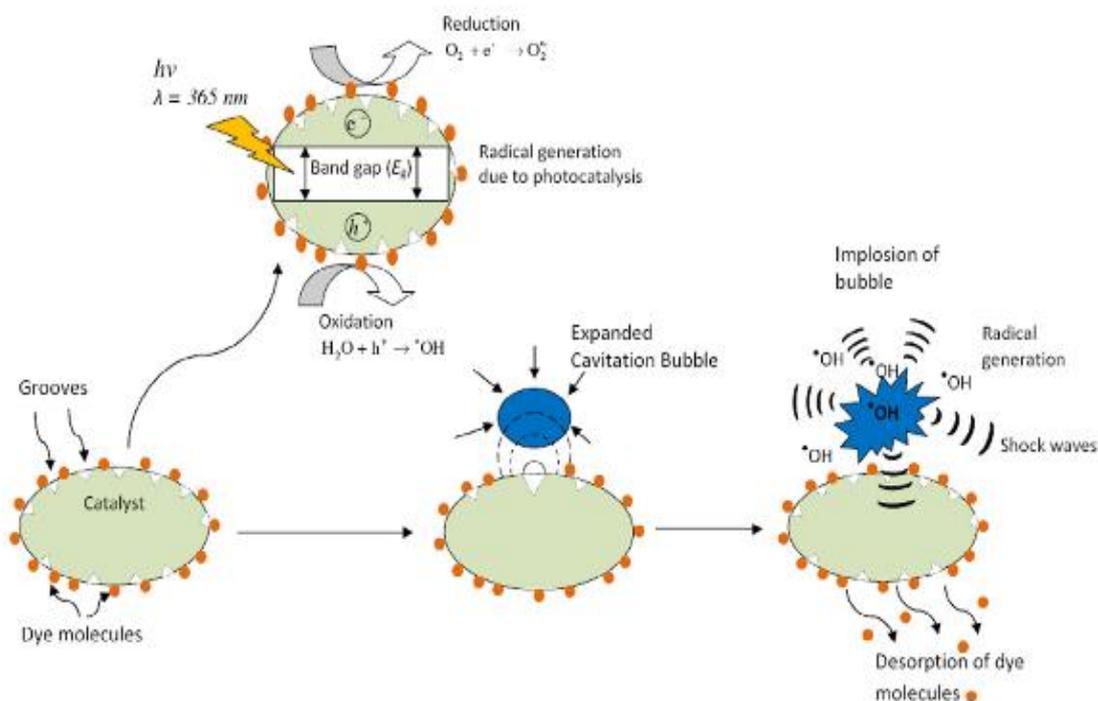
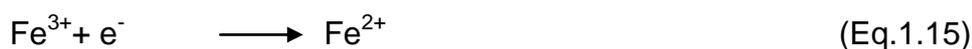


Figure 1.5 : Représentation schématique du mécanisme de la dégradation sonophotocatalytique [73].

1.1.4 Electro-Fenton

Le procédé électro-Fenton se distingue des autres POA par la génération in situ du réactif de Fenton conduisant à la production des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ en milieu homogène. Il s'agit de la réaction de Fenton assistée par électrochimie (Eq.1.16). Ce procédé d'oxydation avancé exige la présence de deux composants essentiels, une espèce chimique catalytique Fe^{2+} et un agent oxydant H_2O_2 . La production électrochimique continue in situ de ces deux espèces du réactifs de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) se fait simultanément par la réduction de l'oxygène O_2 et des ions Fe^{3+} selon les réactions suivantes :



La production des radicaux $\cdot\text{OH}$ se fait par la réaction principale de Fenton (Eq.1.16) [74, 75].



La dégradation des polluants organiques résulte des réactions radicalaires initiées par l'attaque du radical $\cdot\text{OH}$ sur les molécules de polluant conduisant à la formation de radicaux organiques $\text{R}\cdot$. Ces radicaux vont ensuite participer à des réactions de propagation en formant ainsi un certain nombre d'intermédiaires réactionnels et à la fin, leur minéralisation en CO_2 , H_2O et sels minéraux.

Le procédé électro-Fenton a montré sa capacité d'éliminer efficacement les polluants toxiques tels que les herbicides [76], les pesticides [77], les colorants [78], et les antibiotiques [79], etc.

1.2 Radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$

Comme décrit précédemment, les techniques d'oxydation avancées, peuvent être un moyen efficace pour la dépollution des eaux contaminées. Elles sont basées sur la génération de radicaux très oxydants et principalement le radical hydroxyle. Ce dernier est parmi les oxydants connus le plus puissant avec un potentiel redox de 2,73 V/ENH [80]. Il est très peu diffusant et sa durée de vie est très courte, ce qui le conduit à réagir avec les polluants présents en solution sur leur lieu de production. Les vitesses de réaction entre les radicaux $\cdot\text{OH}$ et les composés organiques sont très rapides, de l'ordre de 10^9 - 10^{10} $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ [81, 82].

1.3 Comparaison entre les différents procédés d'oxydation avancée

Après un bref aperçu des procédés d'oxydation avancés étudiés dans ce manuscrit, il est intéressant de finaliser ce chapitre par une comparaison citée dans la littérature entre ces POA.

Il est indispensable de noter qu'un procédé adapté à tout type de matière organique n'existe pas. L'applicabilité dépend de la nature du composé cible, de sa concentration dans le milieu à traiter, de la localisation géographique de la pollution et de l'efficacité d'exécution du POA employé. Néanmoins certains POA semblent plus aptes que d'autres à traiter les polluants organiques. Losito et al. [83] ont étudié la dégradation de trois herbicides l'isoproturon, le chloroxuron et le chlorotoluron par les deux procédés Electro-Fenton et photocatalyse sous une intense irradiation solaire en présence de TiO_2 . L'analyse des intermédiaires de dégradation des trois herbicides (à titre d'exemple la molécule d'isoproturon (Figure 1.6)) montre que les

réactions d'hydroxylations et de deméthylation qui donne principalement les sous-produits issus de la dégradation par les deux procédés étudiés.

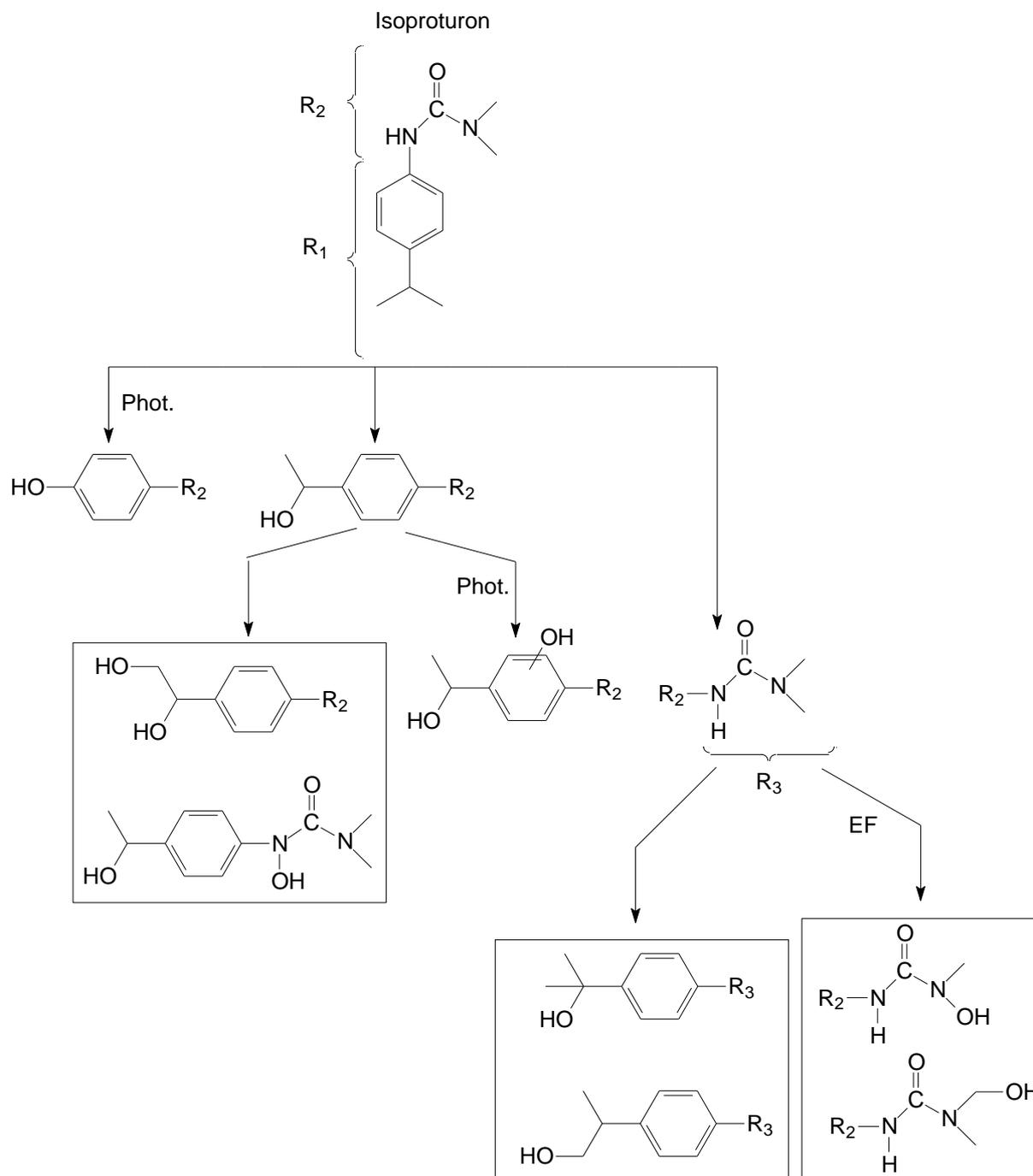


Figure 1.6 : Sous produits de dégradation d'isoproturon par électro-Fenton et photocatalyse [83].

Néanmoins, des différences intéressantes ont été observées concernant les sous-produits formés. Des hydroxylations multiples et consécutives semblaient être plus rapides dans le cas d'EF(en particulier sur les herbicides chlorés). Sur la base des données obtenues, l'électro-Fenton semble être une bonne alternative par rapport à la photocatalyse pour la dégradation des herbicides phényl-urée.

L'étude comparative de l'activité catalytique en sonocatalyse et en photocatalyse en présence des nanoparticules d'oxyde de zirconium ZrO_2 a été effectuée par Bansal et al. [84]. Les résultats obtenues montrent que la dégradation des deux colorants, le bleu victoria et le rouge directe, est beaucoup plus rapide par sonocatalyse que par photocatalyse sous irradiation UV. La production des radicaux $\cdot OH$ résulte de la pyrolyse de l'eau (Eq.1.1, paragraphe 1.1.2.2) et de l'excitation du catalyseur suite à la formation d'un point chaud sous l'action des ultrasons en présence d'un catalyseur. En plus, l'effet mécanique des ultrasons permet de renouveler constamment les sites actifs des catalyseurs.

Au cours de ces travaux, Hammami [85] a fait le calcul du coût de fonctionnement relatif aux procédés suivants : électro-Fenton (électrode en BDD et autre en Pt) et photo-Fenton. Elle a trouvée que le procédé photo-Fenton permettait d'atteindre des taux d'abattement de la matière organique relativement élevés en un temps assez rapide mais l'utilisation de la lumière artificielle UV et l'ajout des réactifs (comme le peroxyde d'hydrogène) rend le coût du traitement assez élevé. Par comparaison au procédé photo-Fenton, le procédé d'électro-Fenton ne consomme pas une grande quantité d'énergie. En revanche, l'utilisation de l'électrode de BDD avec une surface assez importante (35 cm^2) rend le procédé plus coûteux. Par conséquent, on peut déduire de l'ensemble des résultats que le procédé électro-Fenton en utilisant une anode de platine est le plus efficace pour aboutir à une minéralisation totale avec le coût le plus faible.

CHAPITRE 2

MATERIAUX HYBRIDES

Les matériaux hybrides sont préparés par la jonction de deux ou plusieurs matériaux de natures différentes comme par exemple, les argiles, les oxydes métalliques avec les polymères, les tensioactifs et les colorants. Actuellement, ces types de matériaux font l'objet de recherches approfondies et appliquées pour répondre aux préoccupations du développement durable. Ils permettent, d'adapter les propriétés physico-chimiques avantageuses de ces nouveaux produits pour des applications spécifiques et en particulier dans la photocatalyse.

L'oxyde de titane constitue un produit de base pour l'élaboration des matériaux hybrides doués d'avantages catalytiques cumulatifs et impressionnants. Parmi les produits d'incorporation avec l'oxyde de titane, on rencontre le polythiophène et la montmorillonite. Cette dernière permet un bon contact entre le catalyseur et le polluant, en plus de l'économie sur la quantité utilisée par son éventuelle réutilisation. Cependant l'insertion du polythiophène permet d'explorer la lumière visible et par conséquent la lumière solaire dans la photodégradation grâce à l'amélioration des propriétés conductrices des photocatalyseurs.

2.1 Dioxyde de titane TiO_2

2.1.1 Généralité

TiO_2 existe sous différentes formes cristallines. Les plus connues sont le rutile (tétragonale), l'anatase (quadratique), et la brookite (orthorhombique). Ces deux dernières sont des phases métastables conduisant lors d'un traitement thermique à des températures supérieures à 500 °C au rutile, phase thermodynamiquement stable [86]. Les trois structures sont représentées dans la figure 2.1. Chaque octaèdre est une structure TiO_6 centrée sur l'atome de titane et de sommets formés par les atomes d'oxygènes. Les trois formes allotropiques diffèrent par la façon dont sont arrangées les octaèdres TiO_6 .

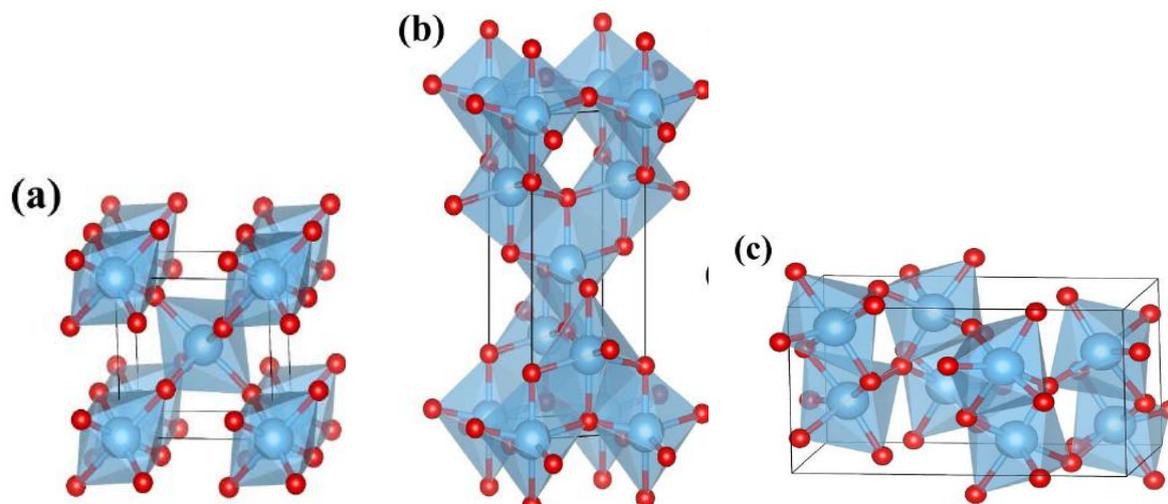


Figure 2.1: Structures cristallines du TiO₂ (Ti (■) et O (●)) : rutile (a), anatase (b) et brookite (c) [87].

Le TiO₂ est un semiconducteur qui absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 387 et 413 nm respectivement pour les formes anatase et rutile. La position de ses bandes d'énergie lui donne un fort pouvoir oxydant lorsqu'il est excité sous rayonnement ultraviolet. Le dioxyde de titane a d'abord été utilisé comme pigment dans les peintures ou comme colorant alimentaire (colorant blanc E171) [88]. En 1972, Fujishima a observé que, sous irradiation UV, l'utilisation d'une électrode de TiO₂ dans une cellule électrochimique permet de dissocier l'eau, même sans imposer de tension externe [38]. Cette expérience met en évidence une autre propriété de TiO₂ : son activité photocatalytique, ouvrant par là un nouveau champ d'application. Selon les applications visées, les systèmes photocatalytiques prennent des formes variables. Par exemple, la société Italcementi disperse du TiO₂ dans du goudron, des ciments ou des pavés afin de construire des voies de circulation dépolluantes [89]. Une autre possibilité est de déposer TiO₂ sur des vitrages [90]. Dans ce cas, sous irradiation UV, TiO₂ dégrade la matière organique déposée à sa surface et rend cette surface hydrophile : le verre est alors dit autonettoyant.

Le TiO₂-P25 Degussa a été largement utilisé dans le domaine de dégradation photocatalytique [91-96]. Il se compose de deux phases (80 % anatase et 20% rutile). Les largeurs de la bande interdite du dioxyde de titane pour la forme anatase et rutile sont de 3,2 et 3,02 eV, respectivement [97].

2.1.2 Voie de synthèse de l'oxyde de titane

La technique la plus utilisée pour la synthèse du dioxyde de titane sous forme de composés organo-minéraux s'appelle sol-gel. Cette dernière est l'abréviation « solution-gélification » correspondante à une solution contenant des précurseurs qui se transforment en un solide par un ensemble de réactions chimiques.

Le procédé sol-gel permet l'élaboration des produits solides en passant par trois principales étapes qui sont :

- L'obtention d'un sol par l'hydrolyse des précurseurs moléculaires :

Un sol est une suspension de particules colloïdales dans un liquide. Il est obtenu par l'hydrolyse de précurseurs moléculaires (figure 3.1). Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alkoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. Le milieu acide permet de protoner les groupements alkoxy, accélérant ainsi les cinétiques de la réaction d'hydrolyse. Cette dernière représente l'étape d'amorçage de la condensation des alkoxydes à température ambiante et elle est définie par l'équation suivante :

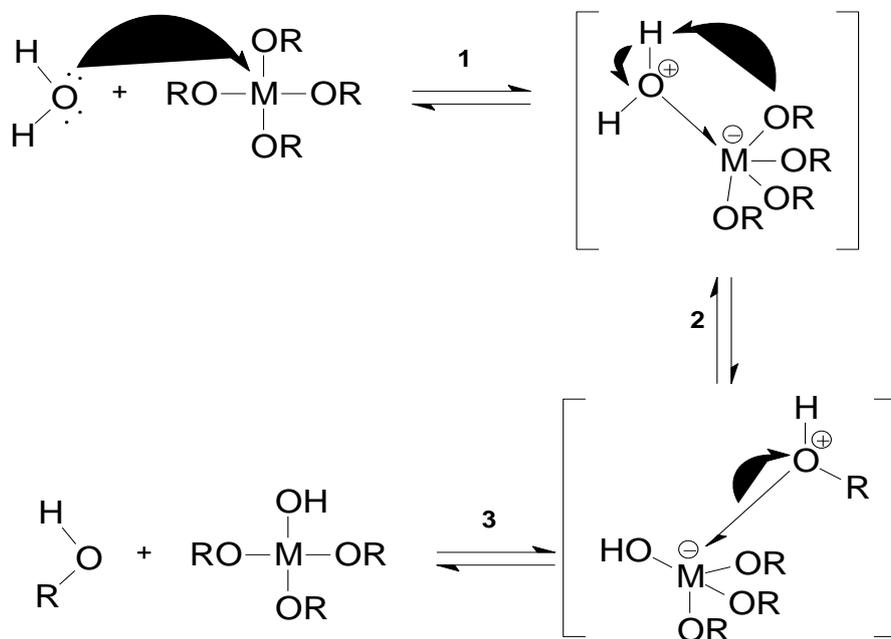


Figure 2.2 : Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes métalliques par une substitution nucléophile [98].

- La formation d'un gel par la condensation du sol :

L'étape de condensation du sol permet de former un gel. Les groupements –OH produits au cours de l'hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont, au cours de la condensation, entraîner la création des ponts M-O-M.

Lorsque les réactions d'hydrolyse et de condensation sont suffisamment avancées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un réseau polymérique solide est alors appelée la transition sol-gel.

2.2 Argile

Le terme d'"argile" désigne la matière première comprenant des particules minérales ayant un diamètre des grains inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [98]. L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux [99]. A l'état brut, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

Les argiles sont très abondantes dans la nature. Elles se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières. Elles ont de ce fait de larges applications dans différents domaines [100-102].

La montmorillonite est une argile minérale qui fait partie de la famille des smectites phyllosilicatée. Sa formule chimique est de $(\text{M}^{+(x+y)}, n\text{H}_2\text{O}) (\text{Al}_{(4-y)}\text{Mg}_y)(\text{Si}_{(8-x)}\text{Al}_x)\text{O}_2\text{O}(\text{OH})_4$, où M^+ est le cation compensateur et $y > x$. Elle est composée de deux couches tétraédriques (T) de $(\text{SiO}_4)_n$, enrobant une couche d'octaèdres (O) d'oxygènes et d'hydroxyles dont les centres sont occupés par des atomes d'Al ou de Mg donnant ainsi un feuillet TOT encore appelé feuillet 2/1 [103]. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire (Figure 2.3).

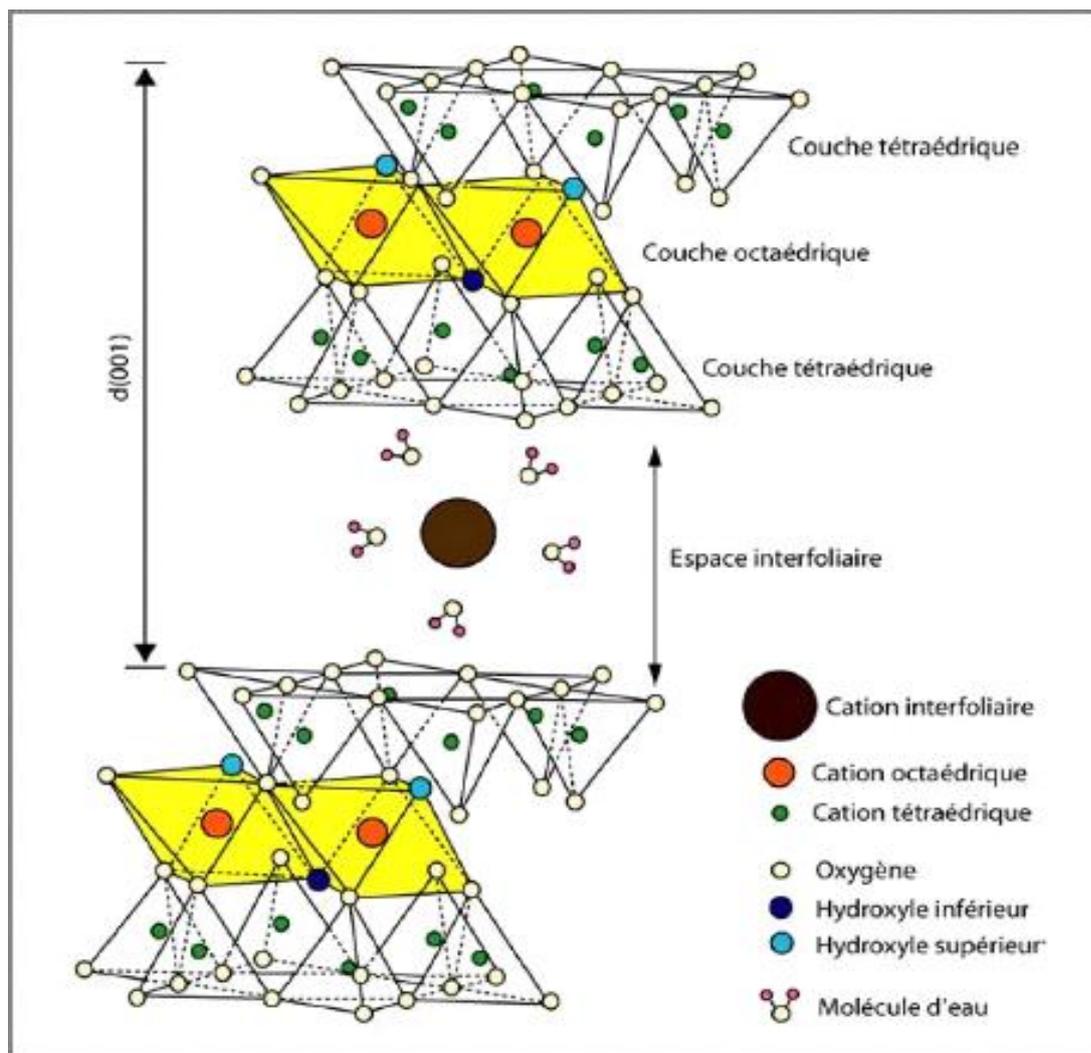


Figure 2.3 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite. ● : Al ou Mg ; ● : Si (d'après Grim, R. E., 1968) [104]

2.3 Polythiophène

2.3.1 Généralité

Le polythiophène fait partie de la famille des polymères semiconducteurs. Le caractère semiconducteur d'un tel matériau organique est dû à la présence d'un système d'électrons π -conjugués délocalisés dans la chaîne polymérique. Ce système continu d'électrons π est à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques. Des exemples de matériaux organiques conducteurs sont représentés sur la figure 2.4.

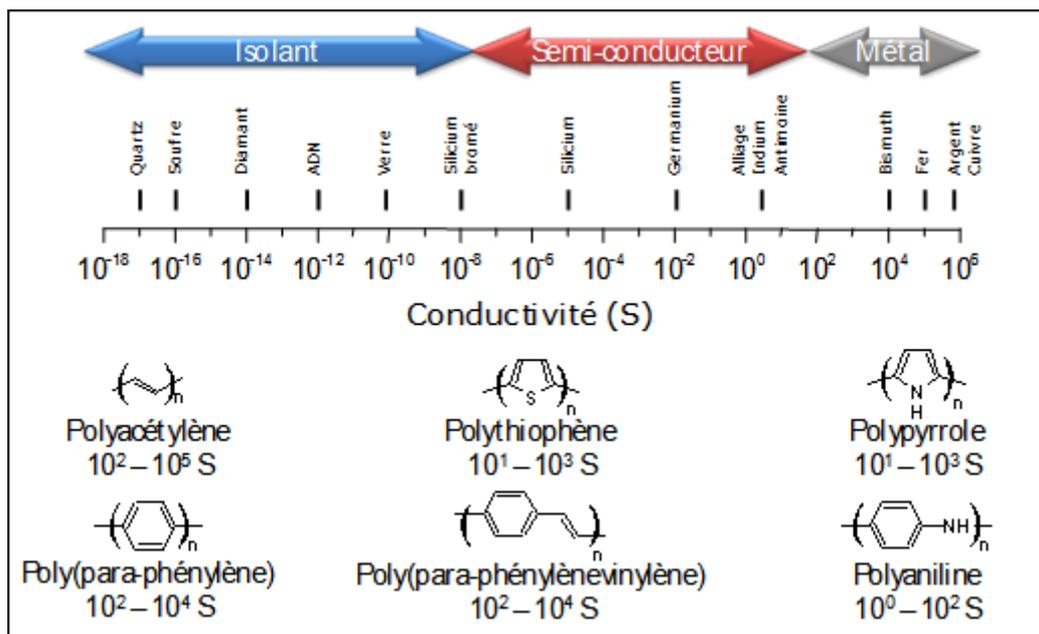


Figure 2.4 : Conductivité électrique de différents polymères π -conjugués et d'autres matériaux [105-106].

2.3.2 Structure électronique du polythiophène

Lorsque deux atomes de carbone sont reliés par une double liaison, l'atome de carbone est dit d'hybridation sp^2 (carbone trigonal) : il possède 4 électrons de valence, mais n'a que 3 voisins. Ainsi, l'un des électrons de valence du carbone trigonal, appelé électron π , se situe sur une orbitale atomique p_z qui pointe perpendiculairement aux orbitales hybrides sp . Le recouvrement de deux orbitales p_z de deux carbones voisins, doublement liés, forme une orbitale moléculaire π (liaison π). Ainsi, l'électron peut passer librement d'un atome de carbone à un autre. Si les atomes voisins possèdent eux aussi une orbitale p_z , comme dans le cas du polythiophène, un système d'orbitales π délocalisées se crée le long de la chaîne.

Les niveaux énergétiques dans Le polythiophène, comme tous les polymères π -conjugués, se présentent sous forme d'une structure en bandes analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les interactions entre les orbitales p des atomes constituant la chaîne polymère conduisent à des orbitales moléculaires liantes orbitales moléculaires (π) et anti-liantes (π^*). Chaque nouveau motif de répétition ajouté conduit à des niveaux de plus en plus nombreux. Pour un grand nombre d'unités répétées, les orbitales fusionnent en bandes continues (Figure 2.5). La bande d'énergie remplie la plus élevée est appelée bande de valence

correspondante à l'orbitale occupée de plus haute énergie HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). L'orbitale vide de plus basse énergie est appelée LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) correspondante à la bande de conduction.

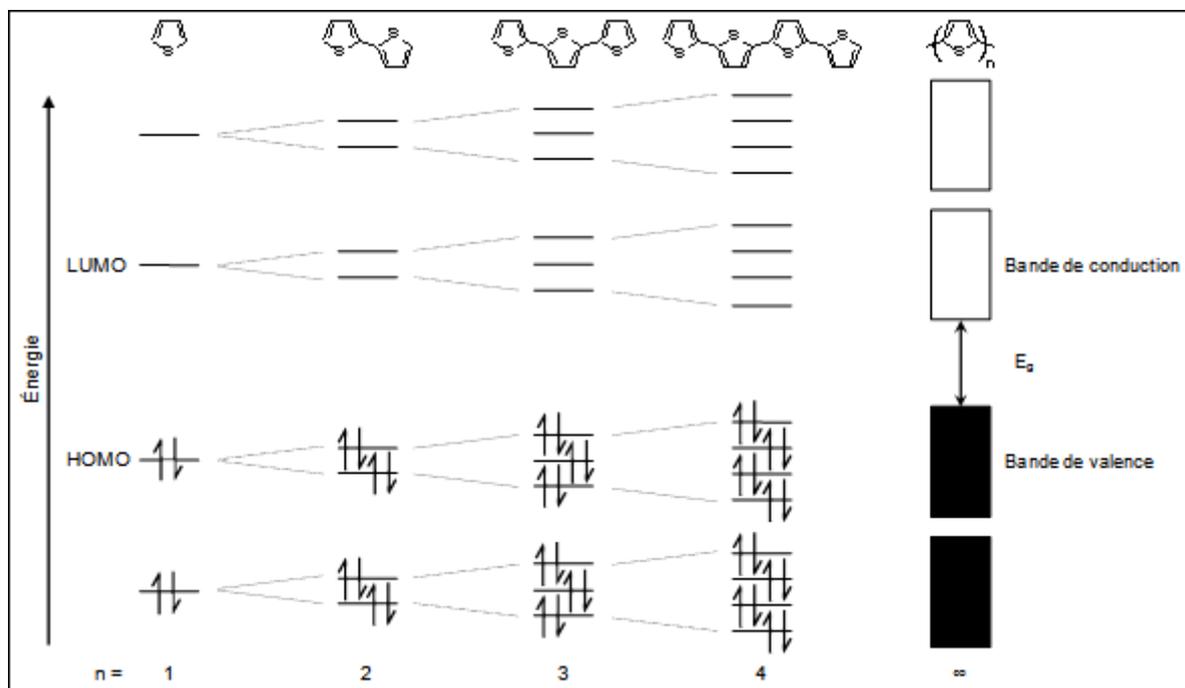


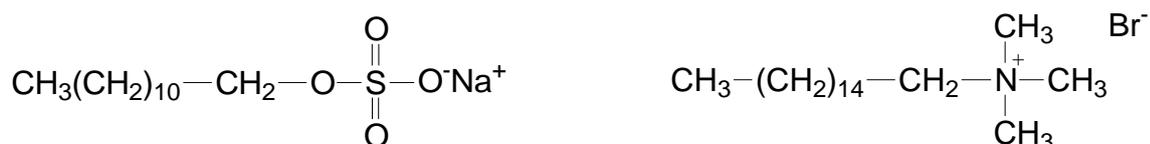
Figure 2.5 : Diagramme des orbitales moléculaires d'oligothiophènes ($n = 1 - 4$) et du polythiophène ($n = \infty$).

L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la HOMO vers le bas de la LUMO est communément appelée bande interdite ou gap du polymère. La valeur énergétique de ce gap permet de différencier un isolant d'un semiconducteur. Le polythiophène a un gap de l'ordre de 2,5 eV [107]. Les orbitales π de polythiophène permettent le déplacement des électrons et des trous entre molécules, ce qui permet au polymère de fonctionner comme un semiconducteur inorganique.

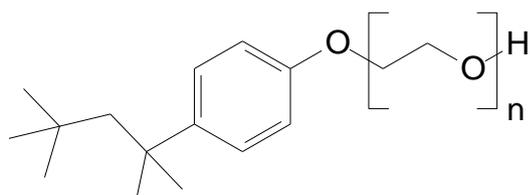
2.3.3 Voies de synthèse du polythiophène

Le polythiophène peut être synthétisé par voie électrochimique, en appliquant un potentiel sur une solution de monomères afin de provoquer la polymérisation, ou chimiquement, en utilisant des oxydants ou des catalyseurs. L'oxydant chimique le plus souvent utilisé pour la synthèse du polythiophène est le FeCl_3 [108-110].

l'eau (soluble dans l'eau). La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées aliphatiques, linéaires ou ramifiées, aromatiques ou encore alkylaromatiques. Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d'atomes de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations. La partie hydrophile ou tête polaire, est constituée par un ou plusieurs groupements polaires, cationique, anionique ou non ioniques (exemples : Figure 2.7).



(a) : Dodécyl sulfate de sodium, (SDS), (b) : Bromure de cétyle triméthylammonium (CTAB)



(c) : Polyéthylène glycol *tert*-octylphényl ether , (Triton X114)

Figure 2.7 : Représentation schématique de la structure des exemples de tensioactifs : (a) anionique, (b) cationique et (c) non ionique.

La synthèse des matériaux hybride organique/inorganique nécessite l'ajout d'un tensioactif. Les molécules de tensioactifs assurent par leurs interactions une bonne connectivité entre les deux composants d'un tel matériau contenant un constituant organique et un autre inorganique [112-113].

2.5 Quelques exemples de matériaux hybrides

Zhang et al. [114] ont élaborés un matériau hybride à base de Montmorillonite imprégnée du TiO_2 en présence du CTAB comme tensioactif. Ils ont démontrés que la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène en présence de TiO_2 -CTAB-Montmorillonite est meilleur que celle obtenue par du TiO_2 pure.

D'autre part, Song et al. [115] ont préparé deux photocatalyseurs comme matériaux hybrides. Le premier est constitué de TiO_2 supporté sur le copolymère

poly-(Fluorene-co-thiophene) noté PFT (Figure 2.8. a). De l'autre côté le deuxième photocatalyseur est préparé à base de TiO_2 et la Rhodamine B (Figure 2.8. b). Ces auteurs ont trouvé que l'insertion du copolymère poly-(Fluorene-co-thiophene) favorise la dégradation du phénol que celle obtenue par du TiO_2 -Rhodamine B. Ces mêmes auteurs ont expliqués ces résultats par un bon transfert d'électrons de la bande de valence via la bande de conduction vers la bande de conduction du TiO_2 lors de l'irradiation du photocatalyseur à base du co-polymère conjugué PFT par la lumière visible.

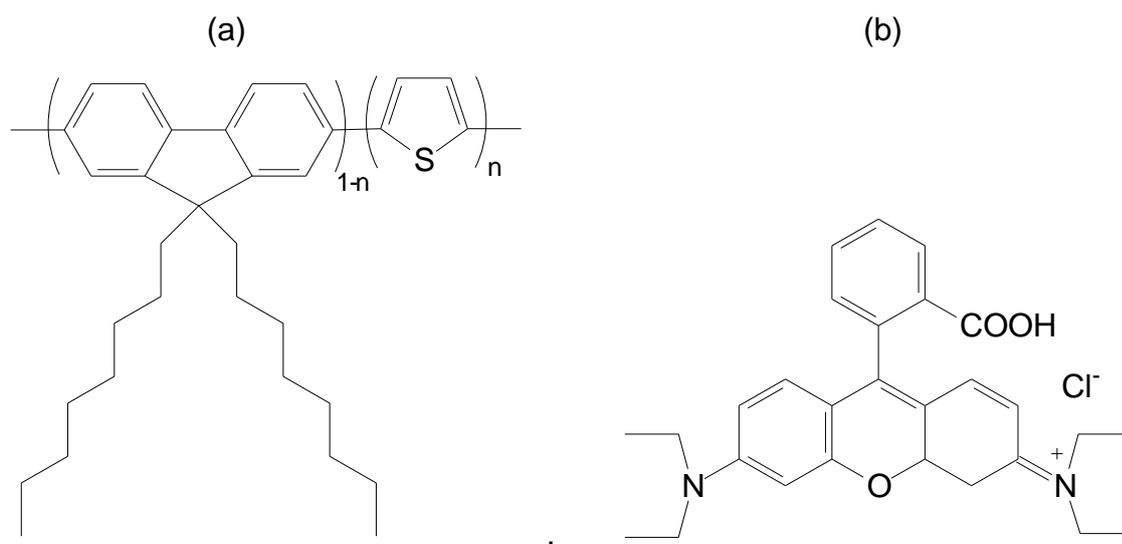
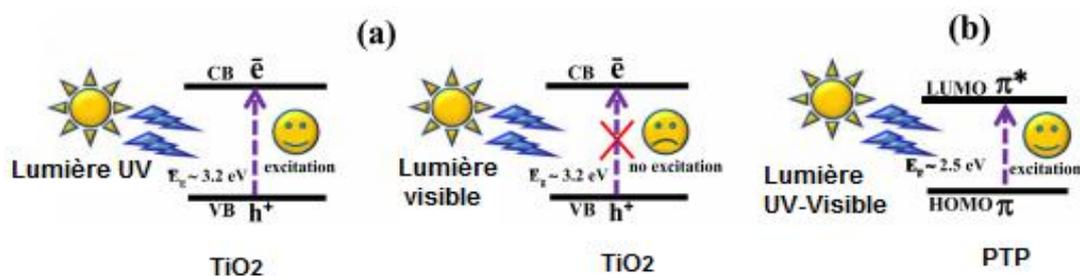


Figure 2.8 : Structure chimique de (a) : copolymère PFT, (b) : la rhodamine B.

Dans la même perspective, d'autres auteurs ont élaborés un photocatalyseur à base de Polythiophène/ TiO_2 très performants vis à vis de la dégradation du colorant méthyle orange sous irradiation visible et ultraviolette [116]. Cette amélioration a été attribuée d'une part à l'augmentation de la capacité d'adsorption provoquée par l'insertion du polythiophène et d'autre part à l'effet sensibilisateur des électrons du système π -conjugués du polythiophène (Figure 2.9).



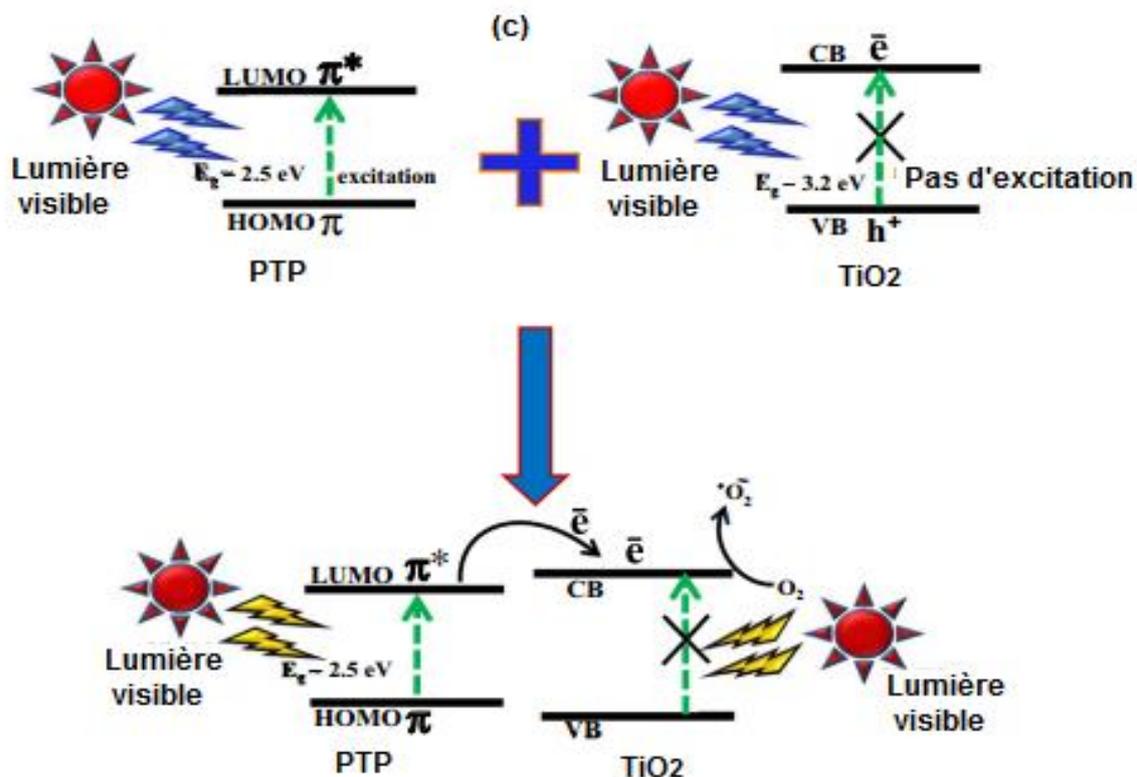


Figure 2.9 : Transition des électrons π sous irradiation UV et visible sur (a) : TiO₂, (b) : polythiophène et (c) : transfert d'électrons de la bande de conduction du PTP vers la bande de conduction du TiO₂ [108].

Certains auteurs comme Ballav et Biswas [117] se sont intéressés à l'étude de l'effet de l'insertion du polythiophène dans la 13X-Zéolite via la polymérisation oxydative en présence du FeCl₃ sur la conductivité. L'introduction du polythiophène a permis d'augmenter la conductivité de 100 fois pour atteindre une valeur de 10⁻² S/cm.

CHAPITRE 3 MATERIELS ET METHODES

3.1 Réactifs et produits chimiques

Les réactifs et les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont regroupés dans le tableau 3.1

Tableau 3.1: Réactifs et produits chimiques utilisés.

Nom du produit	Formule chimique	Source
Acétone (99,99%)	C_3H_6O	Aldrich
Acide 4-hydroxybenzoïque	$HO-C_6H_4-COOH$	Acros Organics
Acide chloridrique (37%)	HCl	Biochem
Bentonite brute	/	Maghnia (Algérie)
Bromure de cetyl triméthyl- ammonium	$CH_3-(CH_2)_{15}-N^+(CH_3)_3 Br^-$	Acros organics,
Chloroforme anhydre (99+%)	$CHCl_3$	Aldrich
Chlorure de sodium	NaCl	Panreac
Chlorure ferrique anhydre	$FeCl_3$	Fluka AG
Isopropoxyde de titane (100%)	$(Ti(OC_3H_7)_4$	Prolabo
Méthanol (99,99%)	CH_3OH	Aldrich
Rhodamine 6G	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	Sigma-Aldrich
Thiophène (99.5%)	C_4H_4S	Acros Organics
Triton X114		Acros organics
Sulfate de fer hydraté (98%)	$(Fe_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$	Acros organics
Sulfate de sodium dodecyl	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na,$	Prolabo
Sulfate de sodium (99%)	Na_2SO_4	Acros organics

3.2 Purification de la bentonite

La bentonite brute utilisée dans ce travail provient du même lot extrait du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie). La méthode de purification de cette argile

consiste à disperser une masse de 400 g de bentonite brute dans un volume de 4 L d'eau distillée, sous agitation vigoureuse pendant 8 h afin de la débarrasser de toutes les impuretés cristallines (feldspath, quartz ...).

L'homo-ionisation sodique est réalisée grâce à cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium 1 M. L'excès de l'électrolyte est éliminé par plusieurs lavages avec de l'eau distillée. Dans ce cycle d'opérations, chaque lavage est effectué après une agitation de 4 h suivie d'une décantation de 24 h. Elle est ensuite introduite dans des éprouvettes graduées à 2 L, après 8h de repos une distance de 10 cm est parcourue par la fraction granulométrique $\text{Ø} < 2 \mu\text{m}$. Cette fraction est aspirée à l'aide d'une pipette « Robinson Kohn » et par la suite lavée, centrifugée. Les traces des sels résiduels sont éliminées par la dialyse à travers un film semi-perméable à base d'acétate de cellulose (cellophane). Après séchage dans l'étuve à 50°C pendant 4 jours puis broyage, on obtient la montmorillonite sodique nommée Na-Mt.

3.3 Intercalation du dioxyde de titane dans la montmorillonite (TiO₂-Mt)

L'intercalation du TiO₂ dans la structure de la montmorillonite a été réalisée par la méthode sol-gel. Pour ce faire, un volume de 12,53 ml d'isopropoxyde de titane est ajouté goutte à goutte à une solution de 160 mL d' HCl 1 N, sous une forte agitation pendant 3h à température ambiante. La solution obtenue, appelée sol de titane est ajoutée goutte à goutte sous agitation mécanique (tige en verre) à une suspension de 4 g de Na-Mt dans 400 ml d'eau distillée. Le mélange réactionnel est laissé pendant 3h sous agitation à 50°C. Après centrifugation, le précipité est lavé avec de l'eau distillée, puis séché à 50°C pendant 24h. Après broyage, le produit obtenu est traité à 900 W pendant 10 mn dans un four micro-ondes.

3.4 Synthèse du Polythiophène/ TiO₂-Montmorillonite (PT/TiO₂-Mt)

Dans des erlenmeyers de 150 mL sont introduits 25 ml de chloroforme anhydre avec 2 g de TiO₂-Mt (séché au préalable dans une étuve à 100°C pendant 3h). Les suspensions obtenues sont homogénéisées pendant 15 mn dans une cuve à ultrasons. Des quantités de thiophène sont ajoutées aux suspensions argileuses avec des rapports massique de thiophène /TiO₂-Mt variant de 0,1/10, 0,5/10 et 2/10.

Le mélange réactionnel est agité pendant 2h. Par la suite, La polymérisation oxydative du thiophène (TP) est initiée par addition de la dispersion de chlorure ferrique anhydre (FeCl_3) dans 10 mL de chloroforme anhydre (rapport molaire FeCl_3/TP est de 5/2 [118]). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Au cours de la réaction, la couleur du mélange réactionnel vire du jaune au noir. La polymérisation du thiophène est stoppée par l'ajout de 20 ml d'acétone. La couleur rouge de la solution est relative à la présence de la forme réduite du polythiophène [116, 119].

3.5 Synthèse de polythiophène-tensioactif/ TiO_2 -Montmorillonite (PTP-TA/ TiO_2 -Mt)

Le protocole de synthèse de PT/ TiO_2 -Mt est adopté pour la préparation des photocatalyseurs de type PTP-TA/ TiO_2 -Mt. Au cours de l'addition du thiophène, une quantité de tensioactif est ajoutée (SDS ou CTAB ou bien Triton X114) le rapport molaire monomère/tensioactif est de 7/1 [118].

Les 12 produits obtenus sont lavés trois fois avec du méthanol puis deux fois avec de l'eau ultra-pure et enfin séchés dans une étuve à 50°C.

3.6 Polluant modèle

Les tests photocatalytiques ont été réalisés en utilisant comme molécule la rhodamine 6G (R6G ; figure 3.1), sa formule chimique est l'éthyl2-(6-(éthylamino)-3-(éthylimino)-2,7-diméthyl-3H-xanthen-9-yl) benzoate monohydrochlorure.

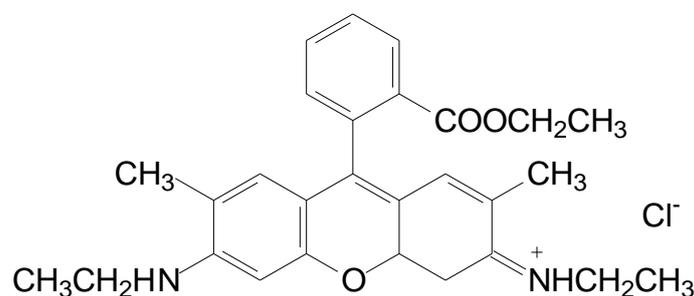


Figure 3.1: Structure chimique de la R6G.

Le tableau 3.2 indique les principales caractéristiques physico-chimiques de ce composé.

Tableau 3.2 : Caractéristiques de la R6G.

Nom commercial	Rhodamine 6G
index Couleur	45160
CAS	989-38-8
λ_{\max} (nm)	527
pKa	7,5
Masse molaire	479,02 g mol ⁻¹

La R6G est une molécule coloré qui présente une fluorescence permettant sa détection même à des très faibles concentrations. Elle a été choisie comme une molécule modèle qui fait partie de la famille des colorants xanthéniques, les plus couramment utilisés comme traceurs fluorescents en hydrologie depuis plusieurs décennies, pour déterminer les vitesses d'écoulement de l'eau dans le milieu superficiel ou souterrain. Elle a été largement utilisée dans l'industrie de textile, comme teinture de la soie, le coton, la laine, les fibres acryliques, les fibres polyester, le papier, le cuir ainsi que le plastique [120]. La R6G a été également utilisé dans le domaine des recherches médicales [121] et comme insecticide [122].

3.7 Dispositifs expérimentaux

3.7.1 Réacteurs utilisé en photocatalyse

Deux systèmes d'irradiations distincts ont été utilisés pour l'étude de la dégradation photocatalytique de la R6G en milieu aqueux. Il s'agit d'un photo-réacteur avec une lampe UV et un Sun-Test qui simule les radiations solaires.

3.7.1.1 Dispositif photochimique avec lampe UV

Les solutions aqueuses de colorant ont été irradiées par une lampe à mercure haute pression de marque Philips HPK de puissance 125 W et d'intensité d'irradiation de d'énergie de $370,8 \text{ W.m}^{-2}$. Le réacteur est de forme cylindrique conçu en verre pyrex de diamètre interne de 4 cm. Le volume de la solution à traiter est de 70 ml. Les irradiations ont été effectuées à pH de 5,11 en présence du colorant (pH de la solution de R6G). Un agitateur magnétique maintient une agitation constante de la solution dans le réacteur. La lampe est refroidie par une circulation d'eau froide à l'intérieur de son enveloppe (Figure 3.2).

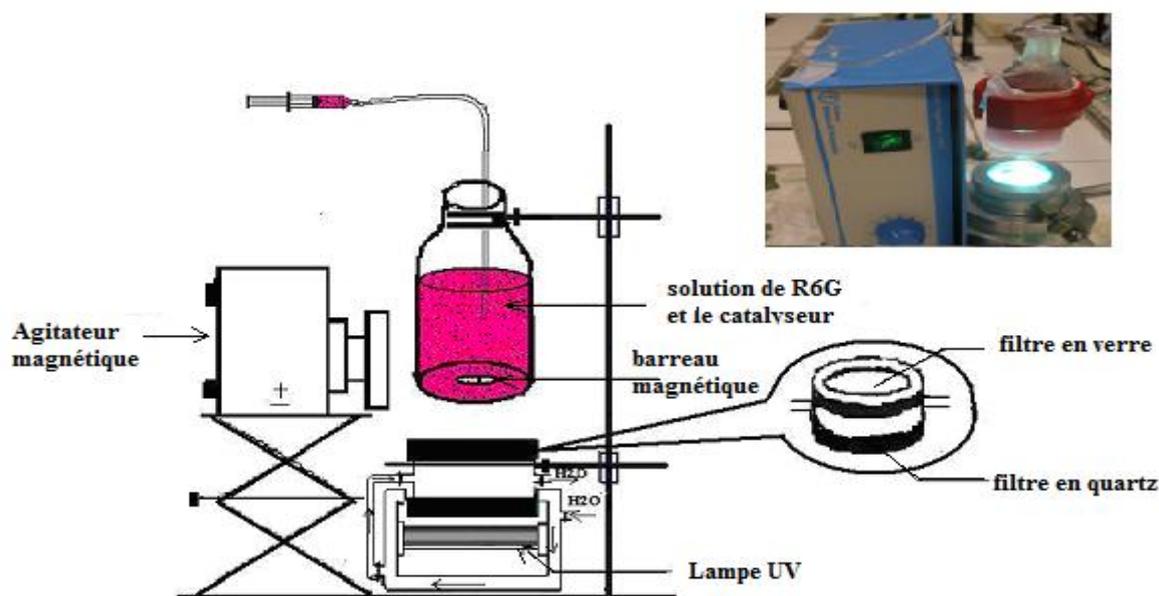


Figure 3.2: Schéma du photo-réacteur à UV.

3.7.1.2 Dispositif d'irradiation Sun-test CPS+

L'enceinte Sun-test CPS+ (Figure 3.3) a été utilisée afin d'étudier l'influence du flux lumineux sur la réaction de dégradation du colorant R6G.



Figure 3.3 : Photographie du photoréacteur Sun-test CPS+

Cette enceinte d'irradiation permet de réaliser des irradiations simulant au mieux le rayonnement solaire grâce à sa lampe à arc xénon pour des longueurs d'onde allant de 290 à 800 nm (Figure 3.4).

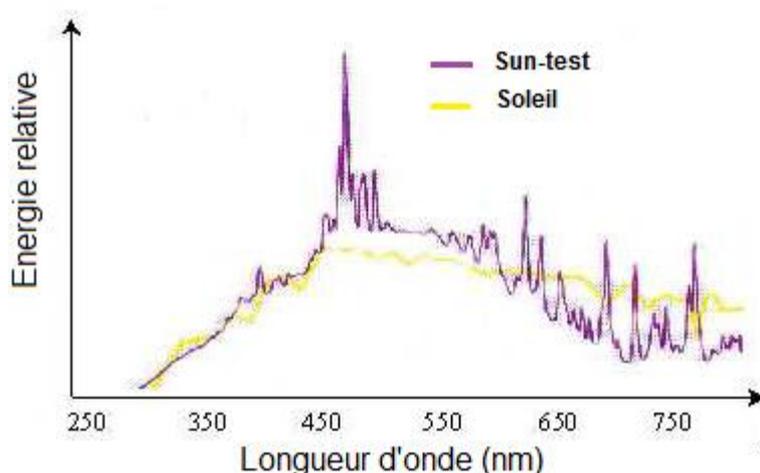


Figure 3.4: Spectre de la lampe à arc Xénon du Sun-test comparé au spectre solaire.

La lampe à arc xénon comporte un filtre en quartz avec un revêtement infrarouge et un filtre additionnel qui permet de limiter le chauffage de l'échantillon et de la solution. Le simulateur est équipé d'un système de régulation de la température permettant de travailler à température constante. L'intensité lumineuse délivrée est avec des puissances surfaciques d'irradiation variant de 250 à 765 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$. Des travaux antérieurs réalisés sur le même appareil ont permis de trouver une puissance optimale de 400 $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ [123]. Cette valeur a été adoptée pour notre étude.

3.7.2 Réacteur utilisé en sonocatalyse

Les ultrasons sont générés à l'aide d'un instrument ayant un transducteur ultrasonore, un dispositif par lequel l'énergie électrique est convertie en énergie acoustique. La puissance acoustique est un paramètre ultrasonore que nous avons déterminé par la méthode calorimétrique via l'équation (3.1). Elle consiste à évaluer globalement la puissance ultrasonore effective par la mesure de la puissance calorimétrique dissipée dans le réacteur en suivant la montée en température au cours du temps. Le réacteur à ultrasons peut être considéré comme un système adiabatique, contenant une masse d'eau (m). Le bilan thermique s'écrit :

$$P_C = \frac{m \times C_p \times dT}{dt} \quad (3.1)$$

Où,

P_C : puissance calorimétrique (W)

m : masse d'eau (g)

C_p : capacité calorifique de l'eau à pression constante ($4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Expérimentalement, 200 mL d'eau sont introduites dans le réacteur ultrasonore et l'élévation de température en fonction du temps est enregistrée. L'opération est réalisée en imposant différentes valeurs de la puissance électrique du générateur d'ultrasons. La figure 3.5 illustre l'évolution de la puissance calorimétrique en fonction de la puissance électrique à 500 kHz. Il est alors possible d'en déduire que pour travailler à 30 W calorimétrique, une puissance électrique d'environ 41 W est nécessaire.

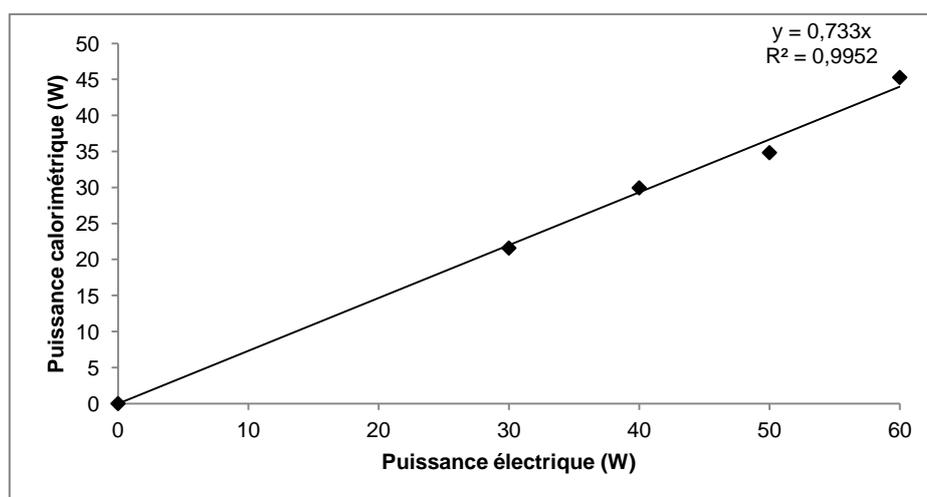


Figure 3.5 : Evolution de la puissance calorimétrique ultrasonore (P_C) en fonction de la puissance électrique (P_E), à une fréquence de 500 kHz.

Le réacteur est une enceinte à double enveloppe de 500 ml de capacité. La céramique piézoélectrique de fréquence de 500 kHz, a été adaptée dans un bloc en téflon s'ajustant à la base de la double enveloppe réfrigérante, sur le bas de ce même réacteur (Figure 3.6).

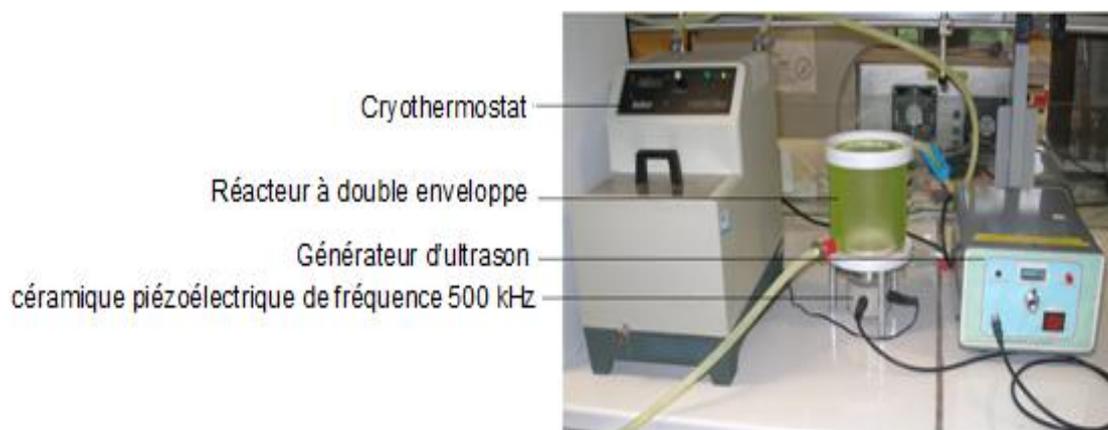


Figure 3.6 : Image du réacteur ultrasons à 500 kHz

Un volume de 200 mL de solution de colorant R6G (125 ppm) est irradié sous ultrasons à 500 kHz, en présence des photocatalyseurs. La température du liquide à l'intérieur du réacteur est maintenue à une valeur constante de 17 ± 2 °C tout au long des expériences à l'aide d'un cryothermostat. Des échantillons aqueux (1 à 2 mL) sont prélevés du réacteur à l'aide d'un tube en téflon plongeant au sein de la suspension.

Les particules solides sont éliminées des échantillons à l'aide des filtres millipore de 0,45 μm pour être ainsi analysés par la spectroscopie UV-visible.

3.7.3 Réacteur utilisé en sonophotocatalyse

La sonophotocatalyse est un procédé qui implique la combinaison des deux procédés, la photocatalyse et la sonochimie qui sont employées dans le but d'accélérer la formation des radicaux hydroxyles.

La température du liquide à l'intérieur du réacteur est maintenue à une valeur constante de 17 ± 3 °C tout au long des expériences à l'aide d'un cryothermostat. L'enceinte d'irradiation est utilisée avec une puissance de 400 W/m². Un volume de 200 ml de solution de colorant R6G (125 mg.l⁻¹) est agité pendant 1h avant toutes

expériences, afin de permettre à l'équilibre d'adsorption de s'établir à la surface du matériau. La concentration initiale C_0 de la solution de R6G étant la concentration après 1h d'adsorption.

La suspension est irradiée simultanément par ultrasons à 500 kHz en utilisant le réacteur présenté dans la figure 3.6 qui doit être placé dans la chambre du Sun-Test à 400 W.m^{-2} en présence des différents photocatalyseurs. Les échantillons de la suspension aqueuse (1 à 2 ml) sont prélevés dans le réacteur à l'aide d'un tube en Téflon plongé dans le mélange.

3.7.4 Réacteur en procédé électro-Fenton

La dégradation de la R6G par le procédé électro-Fenton a été réalisée à température ambiante dans une cellule électrochimique (bêcher de 250 mL) à deux électrodes (Figure 3.7). La cathode est un feutre de carbone (Carbone Lorraine) de 70 cm^2 de surface et de 0,5 cm d'épaisseur. L'anode est une grille cylindrique de platine de 3 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur ou de diamant dopé au bore de surface de 25 cm^2 . Le courant appliqué entre ces deux électrodes est imposé par un générateur de courant (alimentation stabilisée) modèle Triple Power Supply HM8040-30.

Avant le début de chaque électrolyse, les étapes ci-dessous doivent être suivies :

- Une solution de R6G est introduite dans un bêcher de 250 mL, sa concentration est de 0,1mM ($\approx 50 \text{ ppm}$) et son volume est de 230 mL.
- Le milieu est acidifié avec de l'acide sulfurique pour avoir un $\text{pH} \approx 3$, afin d'éviter la précipitation des ions ferriques sous formes d'hydroxydes.
- 50 mM de sulfate de sodium sont ajoutés à la solution comme électrolyte de support.
- 10^{-4} M d'ion ferrique sont ajoutés au milieu réactionnel servant de catalyseur à la réaction de Fenton.
- la solution est saturée en oxygène par un barbotage à l'air comprimé pendant 10 mn

L'agitation du milieu réactionnel est maintenue pendant la durée de l'électrolyse.

Les échantillons sont prélevés à l'aide d'une pipette Pasteur à des intervalles de temps.

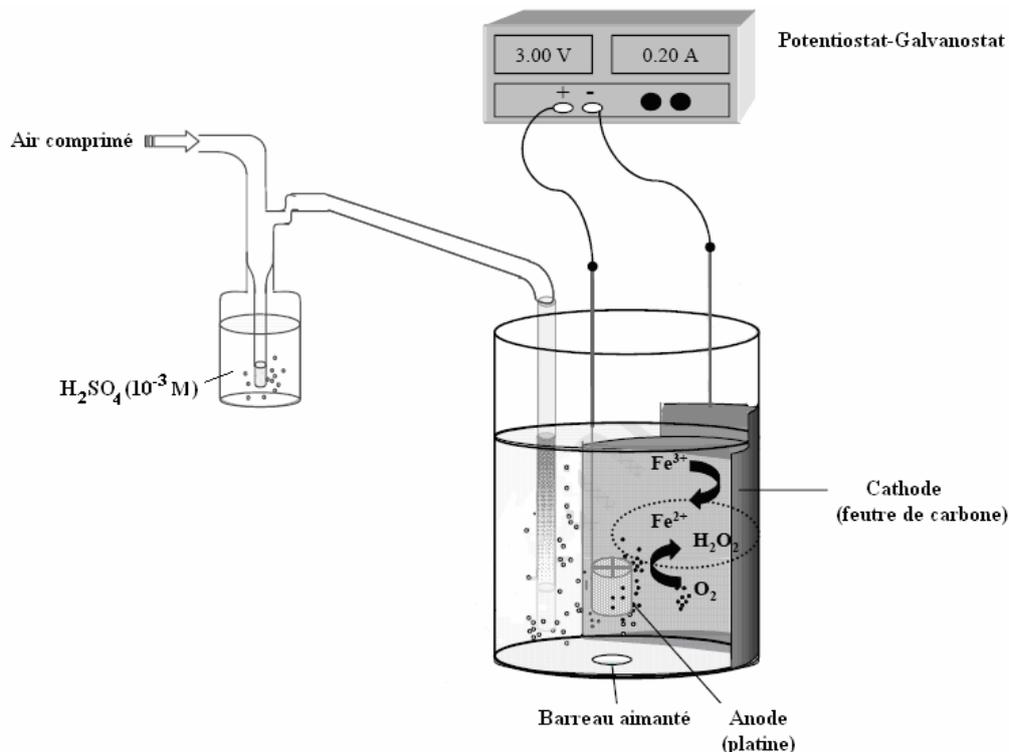


Figure 3.7 : Réacteur électrochimique.

3.8 Caractérisation des photocatalyseurs

Nous avons étudié les propriétés des photocatalyseurs par : la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), la diffraction des Rayons X (DRX), la technique de Brunauer, Emmett et Teller (BET), les microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET), l'analyse thermique gravimétrique (ATG) et l'analyse zêta -métrique.

3.8.1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé à analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer, l'analyse des fonctions chimiques présentes dans la structure du composé.

L'analyse IRTF a été effectuée avec un appareil de marque IR JASCO 4200 opérant dans la gamme 400-4000 cm^{-1} . Les échantillons ont été analysés à l'état solide sous forme de pastilles. A cet effet, 1mg d'échantillon de 250 mg en KBr Les pastilles ont été préparées avec un mélange massique de 250 mg en KBr et de 1mg de l'échantillon.

3.8.2 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée avec un appareil D8 ADVANCE, BRUKER AXS. Cet équipement utilise une radiation $\text{CuK-}\alpha$ ($\lambda = 0.1542$ nm), à 40 kV et 35 mA avec une vitesse de $0,02^\circ$ $2\theta/\text{S}$. Les données sont collectées entre 0 et 90° (2θ). Cette technique repose sur l'équation de Bragg :

$$\lambda = 2d.\sin\theta \quad (\text{Eq.3.2})$$

λ : longueur d'onde de la lumière incidente (\AA)

d : distance interréticulaire (\AA)

θ : angle de diffraction (degré)

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés. La mesure consiste à envoyer sur l'échantillon à caractériser un faisceau de rayons X de longueur d'onde connue sous un angle θ . Le tracé de l'évolution de l'intensité détectée en fonction de 2θ forme le diffractogramme, qui est caractéristique de chaque structure cristalline.

3.8.3 Analyse BET

La surface spécifique d'un matériau est déterminée à partir des mesures de l'adsorption et de la désorption d'azote à basse température en utilisant la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Le volume total des pores et la distribution en taille des pores, déterminés par la méthode BJH (Barrett-Joyner Halenda), peuvent être calculés à partir des données des isothermes d'adsorption ou désorption du gaz. L'appareillage utilisé est le Quantachrome Nova Win2. Après un dégazage sous vide à 150°C et une montée de température de 3°C min^{-1}) pendant 4h, les échantillons ont été refroidis et soumis à l'analyse d'adsorption.

3.8.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui utilise le principe des interactions électrons-matière. L'échantillon à analyser est disposé sur une grille en or. Ensuite, un balayage est effectué par un faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon. Les électrons transmis sont dirigés vers la masse de l'échantillon et les électrons rétrodiffusés sont recueillis par les détecteurs de l'appareil pour construire et afficher l'image de la surface sur un écran de visualisation. Les morphologies des échantillons de bentonites naturelle, sodique et modifiées ont été observées avec un microscope électronique à balayage de marque Electro-Scan E3.

3.8.5 Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique particulièrement puissante pour la caractérisation des matériaux. Elle permet une observation de la morphologie de l'échantillon à l'échelle nanométrique.

Le principe de cette technique est d'envoyer un faisceau d'électrons à travers un échantillon. Le faisceau frappe un écran fluorescent pour former une image. L'utilisation de la microscopie électronique à transmission est basée sur le contrôle des électrons qui participent à la formation de l'image. L'échantillon à analyser est dispersé dans une solution d'éthanol. Une goutte de la suspension est placée sur une membrane polymérique à trous, déposée sur une grille de cuivre.

Le microscope électronique à transmission utilisé est de marque (JEOL TEM 1400). La tension d'accélération appliquée pour l'analyse est de 120 kV.

3.8.6 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique ATG permet de mesurer les pertes de masse lors de la dégradation des espèces présentes à la surface sous un flux d'hélium, en fonction de la température au cours d'un chauffage à vitesse constante. On utilise une thermo-balance pour réaliser ces mesures. Les échantillons sont placés dans une coupelle fixée sur le portoir de la thermo-balance l'ensemble est introduit dans un four.

L'analyse ATG a été réalisée en utilisant un thermoanalyseur TGA Q5000 V3. 13 build 261, avec une gamme de température de 25-1000°C, et une vitesse de chauffage de 10°C/minute.

3.8.7 Mesure du potentiel Zêta

Le potentiel Zêta est exploité par le mouvement des particules chargées, en suspension dans un liquide, sous l'effet d'un champ électrique. Il permet de déterminer la distribution de charge et la conductivité des matériaux.

Le point de charge nulle (PCN) est l'une des caractéristiques de la surface des matériaux. Il correspond à la valeur du pH pour laquelle la charge de la surface est nulle. L'une des méthodes utilisées pour la mesure du point de charge nulle est l'étude de la variation du potentiel Zêta en fonction du pH de la solution contenant le matériau.

L'appareil utilisé pour la mesure du potentiel Zêta est un Zetasizer-100 de marque Horiba Scientific. Les particules du photocatalyseur sont dispersées dans une solution de NaCl (0,1 N) avec une fraction massique de 1 %. Le pH de la suspension est ajusté en ajoutant une solution de NaOH ou de HCl (0,1 N) en utilisant un pH-mètre pour des valeurs de pH allant de 2 à 10. La suspension obtenue est placée dans la cellule de mesure pour lancer l'analyse. Les valeurs de la conductivité et du potentiel Zêta sont affichées à la fin de l'analyse.

3.9 Détermination de la concentration de R6G

La méthode analytique employée pour déterminer les concentrations de la R6G dans les solutions est la spectrophotométrie UV-visible moyennant un spectrophotomètre de type UV-2101 PC Shimadzu. Les échantillons (Après filtration) sont analysés à 527 nm, longueur d'onde caractéristique du colorant R6G. Les concentrations du colorant au cours des réactions de dégradation sont estimées à partir de la courbe d'étalonnage présentée sur la figure 3.8.

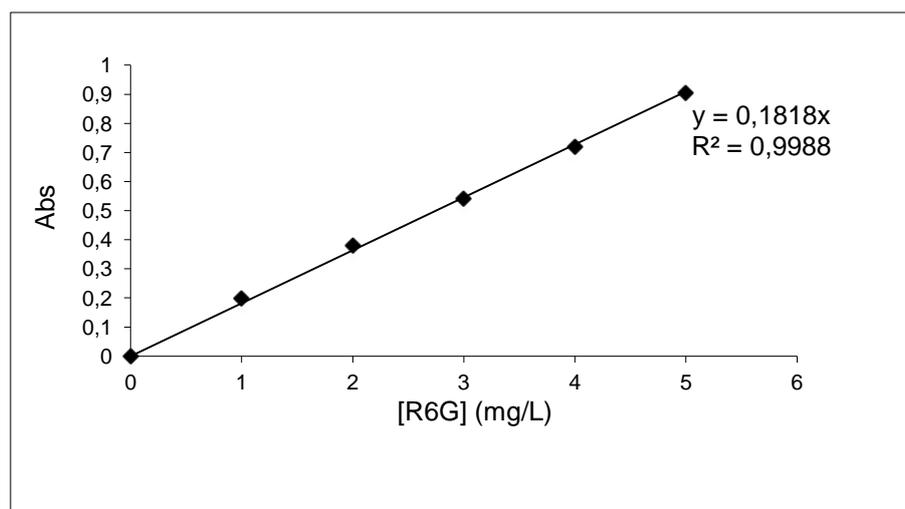


Figure 3.8 : Courbe d'étalonnage de la R6G par analyse UV.

3.10 Analyse de la R6G traitée par le procédé électro-Fenton

3.10.1 Analyse par chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

La chromatographie liquide à haute performance est une technique séparative des constituants d'un mélange homogène. Elle offre la possibilité d'analyser qualitativement et quantitativement et de façon précise une grande variété de composés présents dans une phase liquide. Le principe de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace à travers la phase stationnaire. L'entraînement différentiel des composés présents dans la colonne par la phase mobile conduit à leur séparation. Selon la polarité des composés d'un mélange et en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire, ils seront plus ou moins retenus par la phase stationnaire et sortiront plus ou moins vite et l'un après l'autre de la colonne.

L'analyse par CLHP a été effectuée à l'aide d'un appareil de marque Merrck Lachrom. Il est équipé d'une colonne en phase inversée de type Purospher RP-18, 5 μm de dimensions de 4,6 mmx250 mm. L'échantillon doit être totalement soluble dans la phase mobile et être poussé à haute pression afin d'assurer un débit constant dans la colonne. La colonne était placée dans un four thermostat à la température de 40 °C. Le débit d'élution est maintenu pour toutes les expériences à 0,7 mL.mn⁻¹. La phase mobile est composée d'un mélange de méthanol/eau à des

proportions en volume (V/V : 50/50) avec 0,1 % d'acide acétique. La pompe est de type L-7100. La boucle d'injection utilisée est de 20 μL . Le traitement des données se fait grâce aux logiciels EZchrom Elite.

Les échantillons de la solution de R6G prélevés au cours du traitement d'oxydation par EF ont été analysés par chromatographie liquide à haute performance (CLHP). La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide d'une courbe d'étalonnage (Figure 3.9).

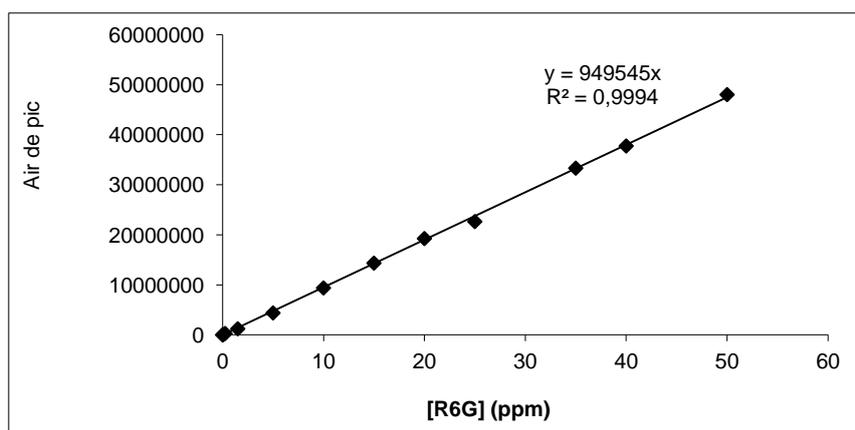
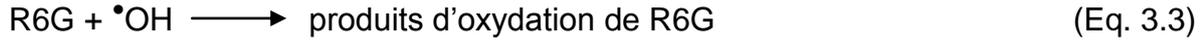


Figure 3.9 : Courbe d'étalonnage de la R6G par analyse CLHP à pH=5,11

La procédure consiste à préparer d'abord une solution mère, d'une concentration de 50 ppm (0,1 mM) et à partir de cette solution on prépare par dilution une série de solutions de concentration bien déterminées (de 2 à 40 ppm). Ces dernières seront par la suite analysées par CLHP. La variation de l'aire du pic chromatographique en fonction de la concentration de R6G est représentée dans la figure 3.9

3.10.2 Détermination de la constante cinétique

La constante cinétique de la réaction d'oxydation de la R6G par le procédé électro-Fenton a été déterminée par la méthode de la cinétique compétitive. Cette technique consiste à mettre l'acide 4-hydroxybenzoïque (4-HBz) en compétition, dont la constante de réaction avec $\bullet\text{OH}$ est connue. La solution est préparée à concentration égale en R6G et en 4-HBz (0,1mM). En considérant qu'il n'y a pas de réaction des radicaux hydroxyles autres que celle avec la R6G et le 4-HBz, les vitesses de disparition sont données par les équations suivantes (Eq.3.3-3.6):



$$-\frac{d[R6G]}{dt} = k_{abs(R6G)}[\bullet OH][R6G] = k_{app(R6G)}[R6G] \quad (\text{Eq. 3.5})$$

$$-\frac{d[4\text{-HBz}]}{dt} = k_{abs(4\text{-HBz})}[\bullet OH][4\text{-HBz}] = k_{app(4\text{-HBz})}[4\text{-HBz}] \quad (\text{Eq. 3.6})$$

Les radicaux hydroxyles étant des réactifs de très courte durée de vie, ils ne peuvent pas s'accumuler dans le milieu et on peut considérer l'état quasi-stationnaire pour leur concentration. Ainsi, en intégrant les équations (3.5) et (3.6) on obtient:

$$\ln\left(\frac{[R6G]_0}{[R6G]}\right) = k_{app(R6G)}t \quad (\text{Eq. 3.7})$$

$$\ln\left(\frac{[4\text{-HBz}]_0}{[4\text{-HBz}]}\right) = k_{app(4\text{-HBz})}t \quad (\text{Eq. 3.8})$$

$$k_{abs(4\text{-HBz})}[\bullet OH] = k_{app(4\text{-HBz})} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

$$[\bullet OH] = \frac{k_{app(4\text{-HBz})}}{k_{abs(4\text{-HBz})}} \quad (\text{Eq. 3.10})$$

$$k_{abs(R6G)}[\bullet OH] = k_{app(R6G)} \quad (\text{Eq. 3.11})$$

$$k_{abs(R6G)} \times \frac{k_{app(4\text{-HBz})}}{k_{abs(4\text{-HBz})}} = k_{app(R6G)} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

$$k_{abs(R6G)} = k_{app(R6G)} \times \frac{k_{abs(4\text{-HBz})}}{k_{app(4\text{-HBz})}} \quad (\text{Eq. 3.13})$$

Les constantes apparentes (k_{app}) de R6G et du 4-HBz ont été déterminées on traçant la courbe représentante de l'équation $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = f(t)$.

$[R6G]_0$, $[4\text{-HBz}]_0$ et C_0 : les concentrations initiales respectives du R6G, du 4-HBz et du polluant.

$[R6G]$, $[4\text{-HBz}]$ et C : les concentrations restantes à l'instant t respectives du R6G, du 4-HBz et du polluant.

$[\bullet OH]$: la concentration du radical hydroxyle au cours de la réaction de dégradation.

Les équations (3.9- 3.12) sont combinées pour déterminer la constante de vitesse absolue (k_{abs}) de la R6G (Eq. 3.13).

3.10.3 Analyse des acides carboxyliques

La chromatographie d'exclusion d'ions est utilisée pour séparer, identifier et quantifier les acides carboxyliques. Le système de ce type d'analyse est équipé d'une pompe Alltec model 426 et une colonne Supelcogel H 9 μm , 25 cm x 4,6 mm couplé avec un détecteur UV Dionex AD20, réglé à la longueur d'onde absorption de 220 nm. Ce système est relié à un logiciel (Chromeleon SE) d'acquisition et de traitement des données. L'analyse est faite par l'injection de 50 μL de l'échantillon. La phase mobile est une solution aqueuse de H_3PO_4 0,1% qui circule avec un débit de 0,5 $\text{mL}\cdot\text{mn}^{-1}$.

3.10.4 Analyse par chromatographie ionique

Cette méthode est utilisée pour séparer et quantifier les espèces ioniques contenues dans une solution de R6G après traitement de dégradation.

Le principe de cette analyse est fondé sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution. Les résines (phase stationnaire) comportent des groupements fonctionnels porteurs de charges électriques. Un éluant (phase mobile), contenant des ions de charge opposée, circule en permanence sur celles-ci. Lors de l'injection de l'échantillon et sous l'influence de deux effets antagonistes, effet d'entraînement exercé par la phase mobile et effet de rétention exercé par la phase stationnaire, les constituants du mélange se déplacent à des vitesses différentes et sont séparés selon leurs affinités pour les phases mobiles et stationnaires. Étant ionisées, les espèces à analyser peuvent être détectées à leur sortie de la colonne chromatographique (contenant la résine échangeuse d'ions) par conductimétrie.

L'appareil utilisé est de type Dionex ICS-1000. L'acquisition des données a été effectuée grâce au logiciel «Chroméléon». Ce système est équipé de deux colonnes, l'une à échange anionique AS4A-SC, 25 cm x 4 mm et l'autre cationique CS12A, 25 cm x 4 mm couplées à un détecteur conductimétrique DS6. L'éluant utilisé pour l'analyse de l'anion NO_3^- est constitué de 1,8 mM de carbonate de

sodium (Na_2CO_3) et 1,7 mM de bicarbonate de sodium (NaHCO_3). L'emploi du tampon $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ permet une détection des pics des ions. Une boucle d'injection de 25 μL a été utilisée. Le débit de la phase mobile a été fixé à 2 $\text{mL}\cdot\text{mn}^{-1}$. Une intensité de courant de 30 mA auto régénérer de suppression a été appliqué pour augmenter la conductivité des ions de l'échantillon par rapport à celle de l'éluant.

Dans le cas de L'analyse du cation NH_4^+ , l'éluant utilisé est une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration de 9 mM et le débit est fixé à 1 $\text{mL}\cdot\text{mn}^{-1}$. La détermination de la concentration des ions se fait grâce à des courbes d'étalonnage réalisé au préalable en utilisant des étalons (nitrate de potassium et oxalate d'ammonium pour le dosage des nitrates et les ions ammonium, respectivement).

3.10.5 Analyse du Carbone Organique Total (COT)

Le carbone organique total COT est la teneur en carbone lié à la matière organique. Sa détermination permet d'estimer l'efficacité de la minéralisation d'une solution aqueuse. En effet, cette mesure donne lieu à la connaissance de la quantité de carbone (mg de carbone par litre de solution) présente sous forme organique dans une solution aqueuse. Le carbone organique total a été évalué à l'aide d'un analyseur SHIMADZU TOC-VCSH. Un volume de 50 μL est prélevé automatiquement pour être analysé. La mesure est donc réalisée dans une chambre de combustion à la température de 680 °C sur un catalyseur en platine sous un flux d'oxygène pur. La combustion totale des matières organiques produit une quantité de dioxyde de carbone qui est dosée par la spectroscopie IR à la sortie du four. L'appareil effectue automatiquement 3 mesures, la valeur du COT affichée correspondant à la moyenne de deux lectures les plus proches.

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Partie I :

4.1 Caractérisation des photocatalyseurs

4.1.1 Composition minéralogique

L'analyse fluorescence X a permis d'évaluer les pourcentages des oxydes métalliques contenus dans la bentonite brute, la montmorillonite sodique et la montmorillonite intercalée par le titane.

La composition chimique de la bentonite brute, Na⁺-Mt et de TiO₂-Mt est illustrée dans le tableau 4.1

Tableau 4.1 : FX des produits (bentonite brute, Na⁺-Mt et TiO₂-Mt)

Oxydes(%) Produits	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Bentonite brute	9,0 ± 0,4	3,0 ± 0,1	19,0 ± 1,1	60,8 ± 5,1	1,9 ± 0,2	0,5 ± 0,1	0,4 ± 0,1	5,2 ± 0,3
Na ⁺ -Mt	19,0 ± 0,8	1,0 ± 0,1	17,0 ± 0,8	52,0 ± 4,0	1,1 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,4 ± 0,1	9,1 ± 0,4
TiO ₂ -Mt	18,0 ± 0,8	0,0 ± 0,0	5,7 ± 0,3	16,0 ± 0,7	0,3 ± 0,0	0,1 ± 0,0	56,6 ± 4,5	2,8 ± 0,1

Les résultats de l'analyse FX montrent que la bentonite brute se compose essentiellement de 60,8% en SiO₂ et 19% en Al₂O₃, les oxydes constitutifs majoritaires de la montmorillonite, ces teneurs permettent l'attribution "aluminosilicates" à la bentonite.

La première remarque concerne la diminution du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de TiO_2 -Mt et de Na^+ -Mt 2,80 et 3,05, respectivement par rapport à la bentonite brute (3,2). Cette diminution correspond probablement à l'élimination du quartz. Cependant, la teneur en Na_2O a augmenté de 10% suite à un traitement d'échange cationique de la bentonite brute par NaCl . Après l'intercalation du TiO_2 dans la montmorillonite sodique, la composition en TiO_2 est passée de 0,37% à 56,6%.

4.1.2 Analyse par Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes de la bentonite brute, Na^+ -Mt, TiO_2 -Mt et PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt donnés dans l'intervalle angulaire $2 \leq 2\theta \leq 10$ (Figure 4.1) permet de montrer le changement de la distance basale après modification de la bentonite brute. L'introduction de l'ion sodium dans la structure de la bentonite brute par échange cationique a provoqué une diminution de la distance basale (de 14,73 Å ($2\theta = 6^\circ$) à 12,60 Å ($2\theta = 7,02^\circ$)). La distance basale a augmenté suite à l'intercalation du TiO_2 (passant de 12,6 Å ($2\theta=7,02^\circ$) à 15,72 Å ($2\theta = 5,62^\circ$)). Cependant l'intercalation de TiO_2 dans les galeries interfoliaires de la montmorillonite sodique a provoqué une augmentation de la distance basale (passant de 12,6 Å ($2\theta=7,02^\circ$) à 15,72 Å ($2\theta = 5,62^\circ$)). Après l'insertion du polythiophène par polymérisation in-situ du thiophène en présence de dodécyl sulfate de sodium ($d = 15.95\text{Å}$, $2\theta = 5.54^\circ$) une légère augmentation de la distance basale a été obtenue. Contrairement au polycation, l'apport de charge du polythiophène et du SDS est très faible ce qui influe légèrement sur la variation de la distance basale [124].

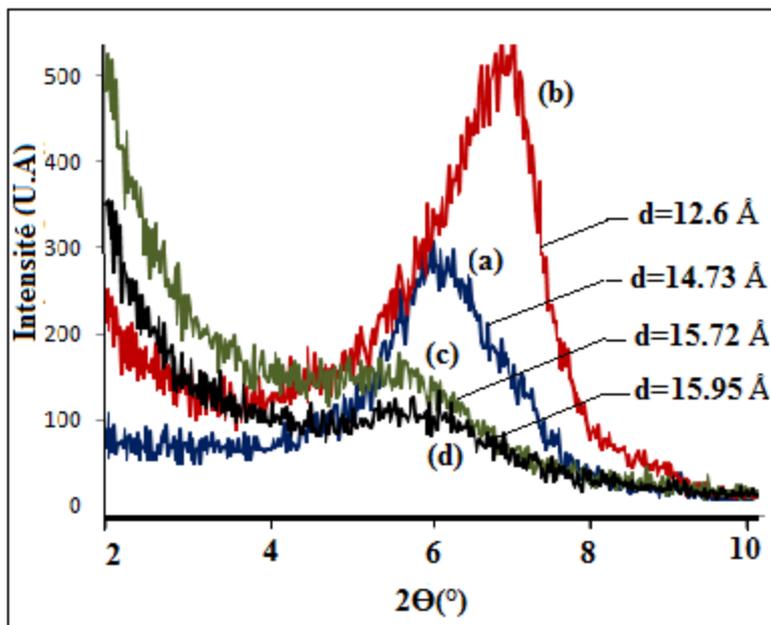


Figure 4.1 : Spectres DRX de la bentonite brute (a), Na^+ -Mt (b), TiO_2 -Mt (c) et PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt (d) dans l'intervalle $2 \leq 2\theta \leq 10$.

Le diffractogramme du TiO_2 -P25 a été comparé à ceux de Na^+ -Mt, TiO_2 -Mt et de PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt (Figure 4. 2) dans l'intervalle angulaire de $18 \leq 2\theta \leq 30$ dans le but de montrer la présence de TiO_2 dans les photocatalyseurs préparés. La bande de diffraction de la phase anatase (à $2\theta = 25.34^\circ$) du TiO_2 -P25 (Figure 4.2(e)) a été observé dans la même position angulaire des spectres de TiO_2 -Mt et de PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt. Cependant l'insertion du polythiophène permet d'augmenter l'intensité de la bande correspondante au pic anatase (Figure 4.2(c) et 3.2 (d), respectivement).

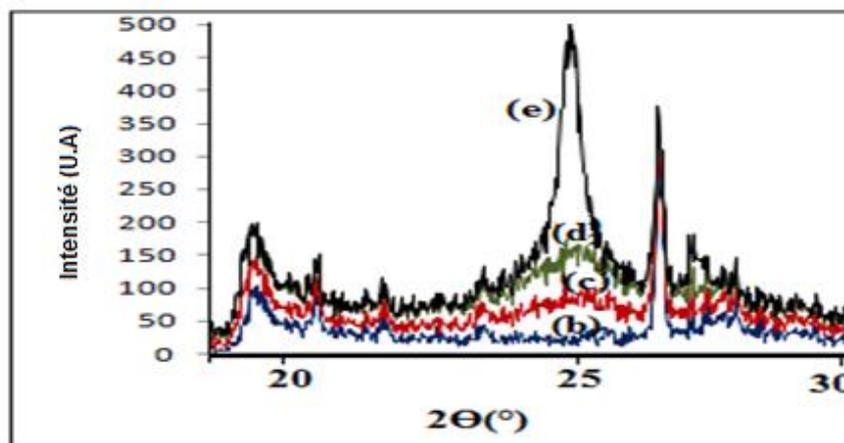


Figure 4.2 : Spectres DRX de Na^+ -Mt (b), TiO_2 -Mt (c), PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt (d), et TiO_2 -P25 (e), dans l'intervalle angulaire de $18 \leq 2\theta \leq 30$.

La réflexion cristalline de polythiophène a été observé à $2\Theta=19,78^\circ$ comme le montre la figure 4.3 ($16 \leq 2\Theta \leq 22$) de $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ (c) et de PTP(2/10)-SDS/ $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ (d). Cette valeur est en accord avec les résultats obtenue par Ballav et al. et Mo et al. [124, 125].

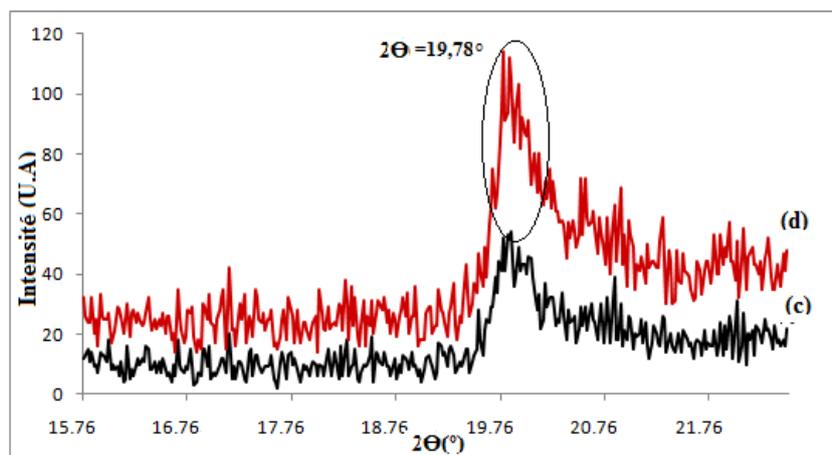


Figure 4.3 : Spectres DRX de $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ (c), PTP(2/10)-SDS/ $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ (d), dans l'intervalle angulaire de $16 \leq 2\Theta \leq 22$.

La figure 4.4 ($2 \leq 2\Theta \leq 90$) révèle la conservation de tous les pics angulaires du $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ après l'insertion du polymère ce qui confirme que le polythiophène a été intercalé et non pas exfolié. Megherbi et al. [126] ont synthétisé le composite de Magnnite-H/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) et le diffractogramme de ce dernier révèle l'absence des pics caractéristiques de la montmorillonite, ce qui indique l'exfoliation de la structure.

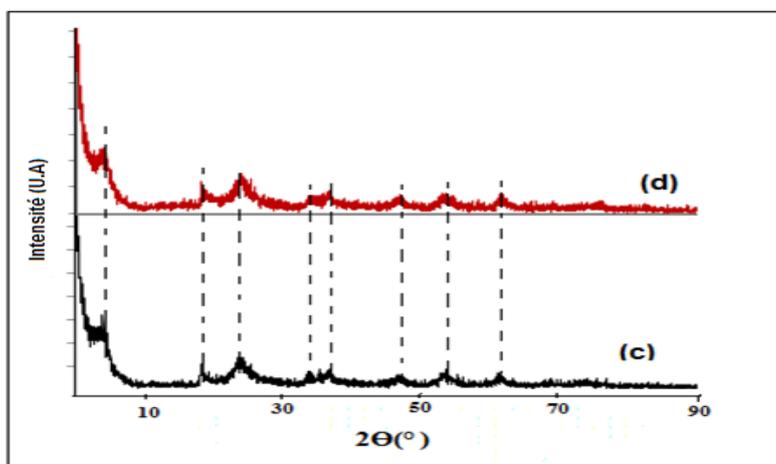


Figure 4.4 : Spectres DRX de $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ (c), PTP(2/10)-SDS/ $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ (d), dans l'intervalle angulaire de $2 \leq 2\Theta \leq 90$.

4.1.3 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF

Les spectres IRTF de Na^+ -Mt, TiO_2 -Mt et PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt préparés sont illustrés dans la figure 4.5.

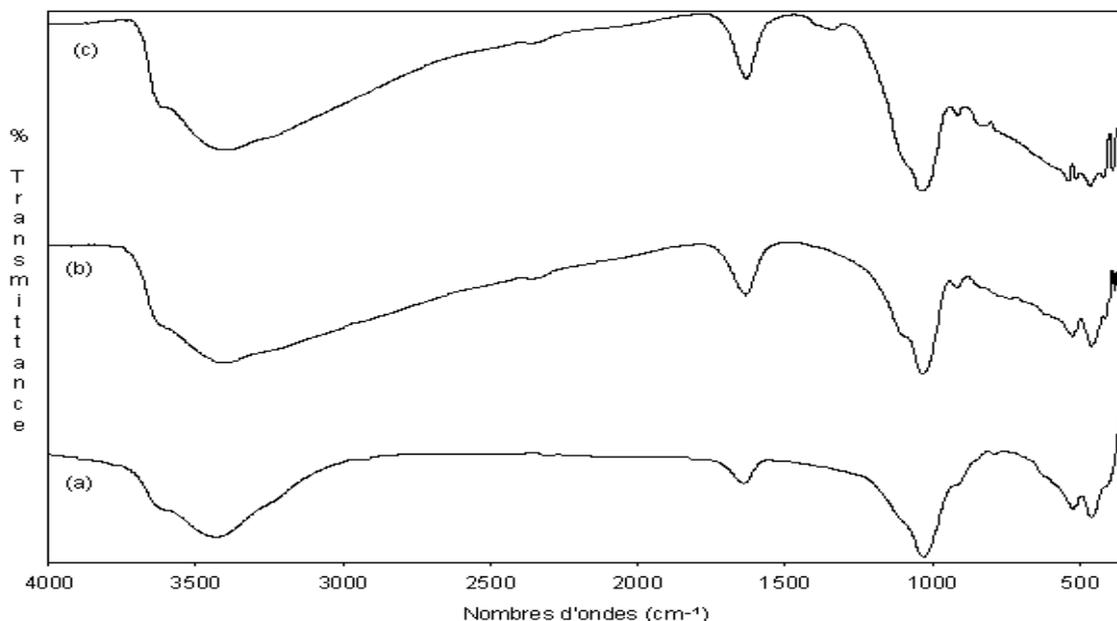


Figure 4.5 : Spectres IRTF de Na^+ -Mt (a), TiO_2 -Mt (b) et PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt (c).

Le spectre de Na^+ -Mt (Figure 4.5. a) permet d'identifier les différentes liaisons chimiques formant la structure des réseaux de la montmorillonite. Ainsi, on observe :

- La bande située à 3625 cm^{-1} , caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH dans les espèces Al-OH et Si-OH.
- La bande large à 3400 cm^{-1} caractérise les vibrations de déformation des molécules d'eau.
- Les vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution et les vibrations de déformation de l'eau adsorbé entre les feuillets sont caractérisées par la bande à 1638 cm^{-1} .
- La bande apparaissant à 1033 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence de la liaison Si-O de la montmorillonite [127].
- Les vibrations de la liaison Si-O-Al et Si-O-Mg sont observées à $528,51$ et $459,15 \text{ cm}^{-1}$ respectivement [128].

L'examen du spectre IRTF de TiO_2 -Mt (Figure 4.5.b) montre les vibrations des principales liaisons existantes dans la structure chimique de la montmorillonite avec

l'apparition de nouvelles bandes à $423,37\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la vibration d'élongation de la liaison Ti-O [129]. Un élargissement de la bande située entre 1825 et 3736 cm^{-1} due à l'introduction du groupement OH du pilier du TiO_2 dans la montmorillonite [130].

Dans le spectre IRTF de PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt (Figure 4.5.c) nous avons remarqué l'apparition d'une bande de faible intensité à $1458,29\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la vibration de liaison C=C du polythiophène [131].

L'agrandissement de la zone entre 850 et 740 cm^{-1} (Figure 4.6), nous a permis d'observer l'apparition d'une bande vers $786,81\text{ cm}^{-1}$ assignée à la vibration d'élongation hors plan de la liaison C-H de polythiophène.

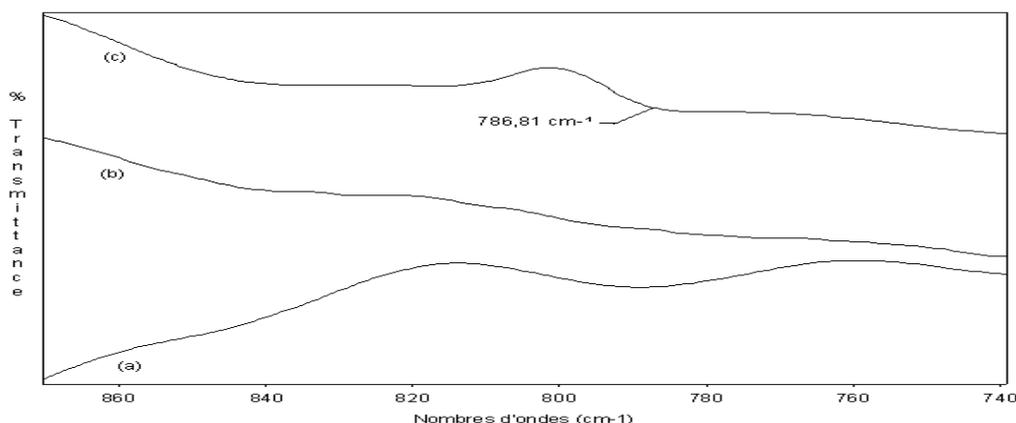


Figure 4.6: Agrandissement des spectres IRTF de : Na^+ -Mt (a), TiO_2 -Mt (b) et PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt (c) dans la zone d'absorbance entre 850 et 740 cm^{-1} .

La bande située à $670,02\text{ cm}^{-1}$ (Figure 4.7) correspond à la vibration de la liaison C-S ce qui est en accord avec les interprétations données par Uygun et al. et Gok et al. [118, 132].

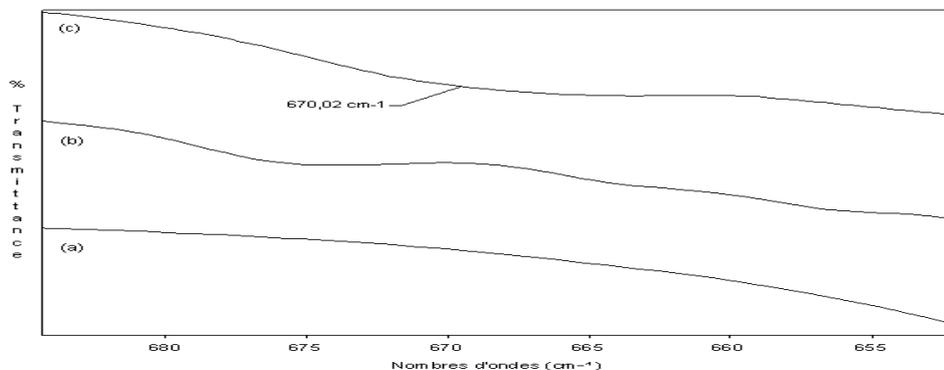


Figure 4.7 : Agrandissement des spectres IRTF de : Na^+ -Mt (a), TiO_2 -Mt (b) et PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt (c) dans l'intervalle du nombre d'onde entre 690 et 650 cm^{-1} .

4.1.4 Analyse BET

La BET a permis d'observer l'évolution de surface spécifique et de la porosité de la bentonite brute et les catalyseurs élaborés.

Les données expérimentales sont données dans le tableau 4.2

Tableau 4.2: Surfaces spécifiques et volumes poreux de la bentonite brute et de la bentonite modifiée.

Catalyseurs	surface BET (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)
Bentonite brute	39,325	0,04968
Na ⁺ -Mt	63,791	0,06691
TiO ₂ -Mt	221,274	0,22760
PTP(2/10)-SDS/TiO ₂ -Mt	177,308	0,20870

Les résultats obtenus montrent une augmentation de la surface spécifique assignée par la purification ainsi que l'échange cationique avec l'ion Na⁺. L'intercalation du titane dans la montmorillonite provoque une augmentation significative de la surface spécifique ce qui est en accord avec les résultats des travaux antérieurs [133,134].

L'insertion du polymère polythiophène avec le tensioactif anionique SDS dans l'espace interfoliaire se traduit par une diminution de la valeur de la surface spécifique ainsi que le volume poreux [113].

4.1.5 Analyse thermogravimétrique

L'analyse ATG a permis de caractériser les photocatalyseurs (PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt, TiO₂-Mt et Na⁺-Mt) par la mesure de la variation de la masse de l'échantillon en fonction de la température. Cette technique permet aussi d'étudier la stabilité thermique et de déterminer la température de décomposition, le contenu en humidité etc.

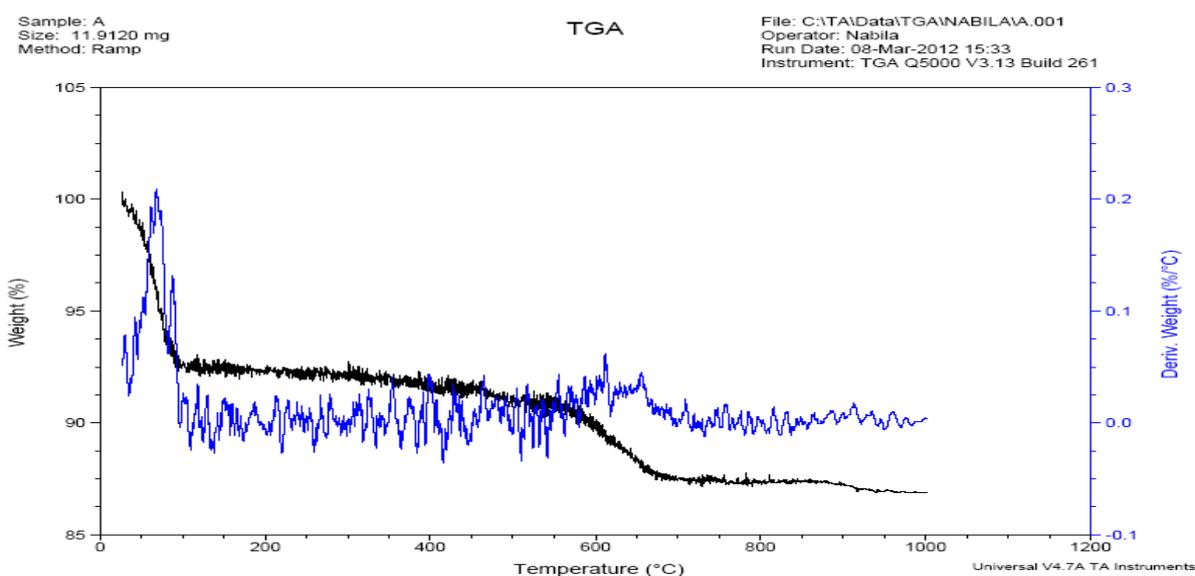
Les résultats de l'analyse thermogravimétrique sont résumés dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique des différents échantillons.

Matériaux	Perte de masse (%)			Perte totale de masse (%)
	Première étape	deuxième étape	Troisième étape	
Na ⁺ -Mt	7,60	1,52	3,69	12,81
TiO ₂ -Mt	8	2,69	2,76	13,45
PTP(2/10)-SDS/TiO ₂ -Mt	6,30	3,04	16,08	25,42

Les courbes ATG de Na⁺-Mt, TiO₂-Mt (Figure 4.8 et 4.9, respectivement) ont globalement la même allure et présentent des similitudes. On note cependant quelques légères différences dans la position des pics et les valeurs des pertes de masses.

La courbe ATG de Na⁺-Mt (Figure 4.8 et 4.9) présente deux pertes de poids. La première perte est de 7,60% (0,905 mg) à 65°C correspond au départ de l'eau physisorbée. Après ce premier départ d'eau, nous observons une deuxième perte de poids (5,21%, 0,62 mg) à 680°C, où se manifeste le phénomène de la déshydroxylation issue de la recombinaison du groupement OH structurale. La perte globale en masse est donc de 12,81 % (1,526 mg).

Figure 4.8 : Courbe ATG de Na⁺-Mt

L'examen de la courbe ATG de $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ fait apparaître un pic entre 25 et 200 °C correspondant à la déshydratation à 61,53°C avec une perte de masse de 8% qui correspond à 0,531 mg. Après ce premier départ d'eau, nous observons la deuxième perte de poids qui s'étale entre 200 et 400°C, qui est de 2,69% (0,179 mg) due probablement à la quantité d'eau située entre les plans basaux qui n'a pas été éliminé par calcination. Et la troisième perte de masse est de 2,76% (0,184 mg) entre 350 et 680°C. La perte totale enregistrée pour le $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ est de 13,53%.

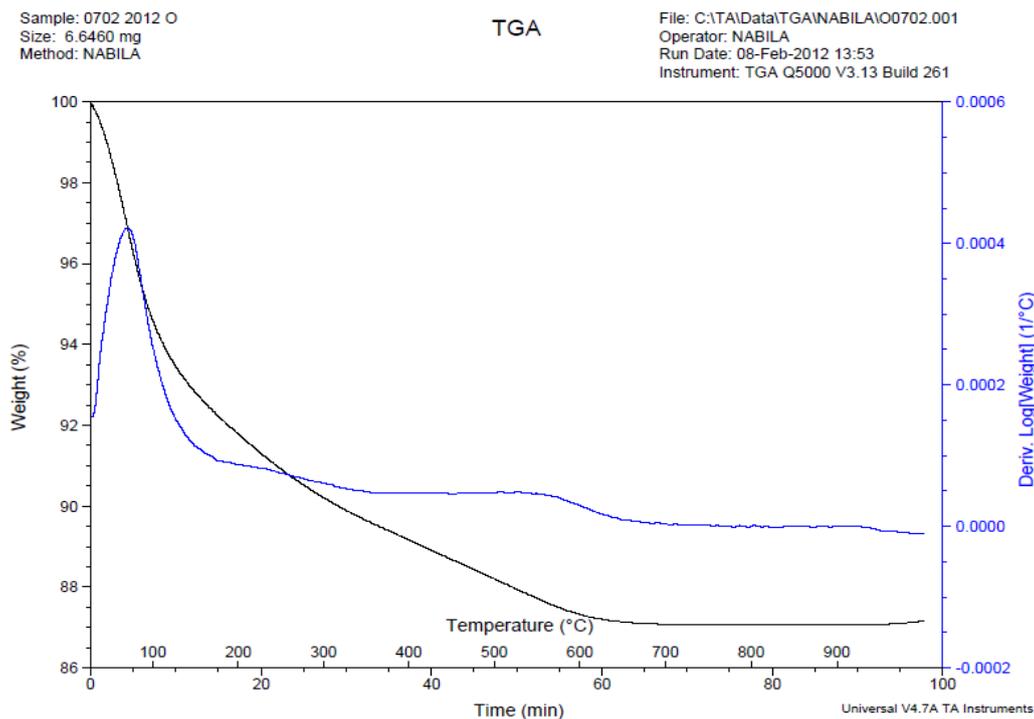


Figure 4.9 : Courbe ATG de $\text{TiO}_2\text{-Mt}$.

D'après la courbe ATG du PTP(2/10)-SDS/ $\text{TiO}_2\text{-Mt}$, on observe une diminution de la quantité d'eau physisorbée (6,30 %, 0,245 mg) par comparaison avec celle du $\text{Na}^+\text{-Mt}$ et $\text{TiO}_2\text{-Mt}$. Ce résultat est cohérent, puisque la modification de $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ par le PTP et le SDS permet de diminuer le caractère hydrophile du photocatalyseur. Entre 123 et 400°C la perte de masse représente 3,04% (soit 0,118 mg). La décomposition thermique du polymère et du tensioactif se fait dans le troisième domaine de température compris entre 400 et 900°C, elle représente 16,08% (soit 0,626 mg). Cette valeur est en parfait accord avec le pourcentage massique de polythiophène incéré dans la montmorillonite qui est de 15,03% selon le rapport pris initialement de TP / $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ (2/10 en masse). La différence (1,05%) est peut être attribuée à la troisième perte de masse celle observée dans la courbe ATG de $\text{TiO}_2\text{-Mt}$. La perte totale de poids, enregistrée pour le PTP(2/10)-SDS/ $\text{TiO}_2\text{-Mt}$, est

significative par rapport à celle trouvée pour le Na⁺-Mt et TiO₂-Mt, elle représente 25,42% qui soit au près de 1 mg de la masse totale de l'échantillon.

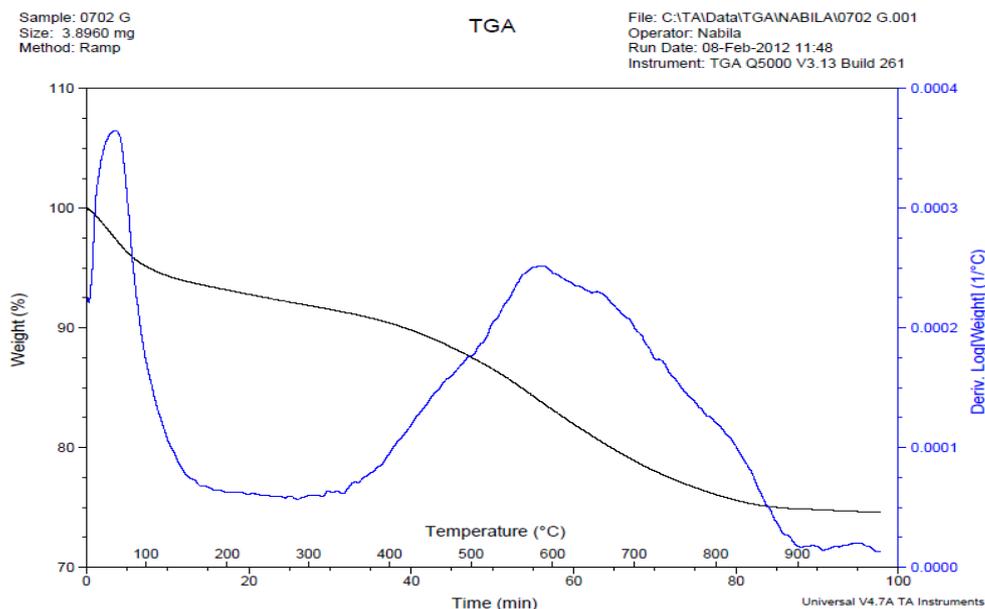


Figure 4.10 : Courbe ATG de PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt.

En 2008, Zhu et al. [135] ont étudié la stabilité thermique du PTP /TiO₂ comparé avec celle de TiO₂ et de PTP pure. Selon la courbe ATG, les particules de TiO₂ sont stable jusqu'à 800 °C. Par contre le PTP présente deux températures de décomposition une à 240 °C et l'autre à 560 °C qui a été attribué au PTP avec différent poids moléculaires. Cependant, le PTP/TiO₂ est comparativement stable du à la présence de TiO₂ dans le nanocomposite.

De leur côté Meguedad et al., [136] ont synthétisé le nanocomposite polythiophène/ bromure de didocyl dimethyl ammonium –montmorillonite. Les résultats de l'analyse ATG de Na⁺-Mt de PTP et de PTP/BDDA-Mt montrent que pour la Na⁺-Mt, il y a deux départs d'eau bien marqués : l'un à basse température (moins de 200 °C) correspondant à l'eau adsorbée, l'autre autour de 600 °C correspondant à la perte d'eau structurale. La perte totale en poids est de 13,94%. Alors que pour le PTP, 3,03% perte en poids aux alentours de 100°C est relative à la quantité d'eau absorbée. A 800 °C, 63,00% de perte en masse est attribué à la décomposition thermique de la chaîne de polythiophène. Cependant, la dégradation thermique à 800 °C a diminué jusqu'à 15,50% pour le nanocomposite PTP/BDDA-Mt. L'augmentation de la stabilité thermique de nanocomposite PTP/BDDA-Mt est due à l'intercalation du PTP entre les feuillets de la montmorillonite

Récemment, Koriche et al. ont montré que l'analyse ATG d'un biopolymère intercalé dans la montmorillonite révèle une dégradation de la matière organique aux alentours de 600°C [137].

4.1.6 Etude de la morphologie

4.1.6.1 Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie des échantillons.

Pour l'interprétation des clichés MEB, nous avons utilisés les termes schématisés comme suit (Figure 4.11) :

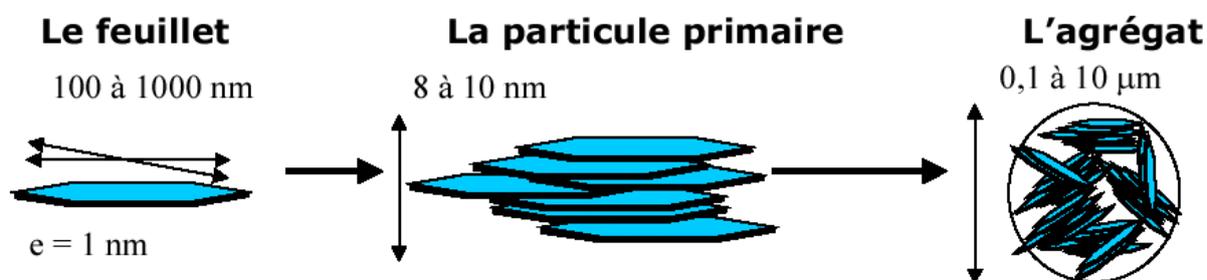
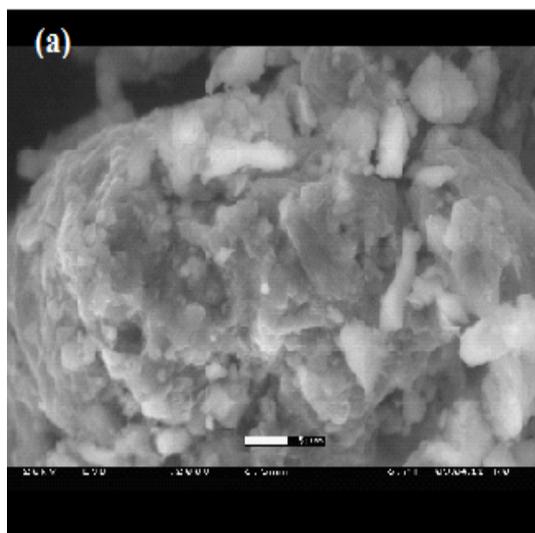


Figure 4.11 : Structure multi-échelle de la montmorillonite [138]

Les clichés MEB obtenus sont illustrés dans la figure 4.12. L'image de la bentonite brute montre une microstructure hétérogène formée par des particules argileuses qui se présentent sous forme d'un assemblage de feuillets et d'agrégats en montmorillonite, en quartz en Feldspath... etc (Figure 4.12.a). Après purification et échange cationique, la morphologie de Na⁺-Mt apparaît plus éclairée, orientée face contre face et semblent très rapprochée ce qui suggère une forte tendance à l'agglomération de ces agrégats (Figure 4.12.b). L'insertion du TiO₂ dans les galeries interfoliaires mène à une morphologie régulière et ordonnée, confirmant une fois de plus, la bonne insertion du TiO₂, elles sont empilées les unes sur les autres pour constituer un ensemble de particules primaires sous forme d'amas (Figure 4.12 .c). Le cliché MEB de PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt (Figure 4.12.d) présentent une morphologie encore plus homogène que celle du TiO₂-Mt. La présence du polythiophène et du tensioactif SDS à un effet significatif sur la morphologie du nanocomposite [113].



Bentonite brute

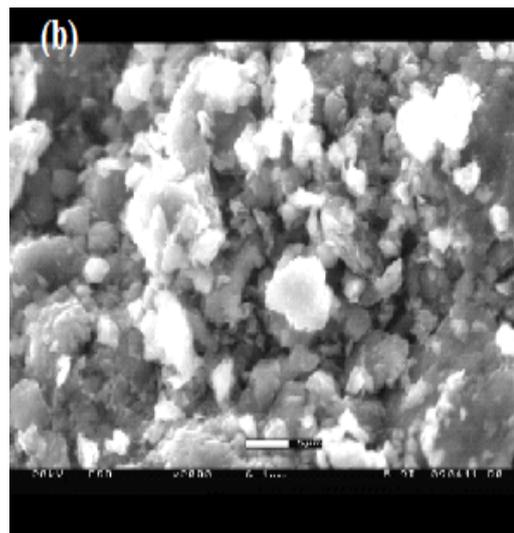
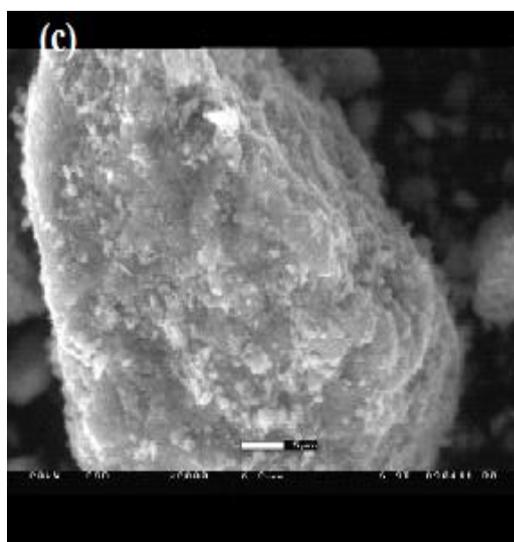
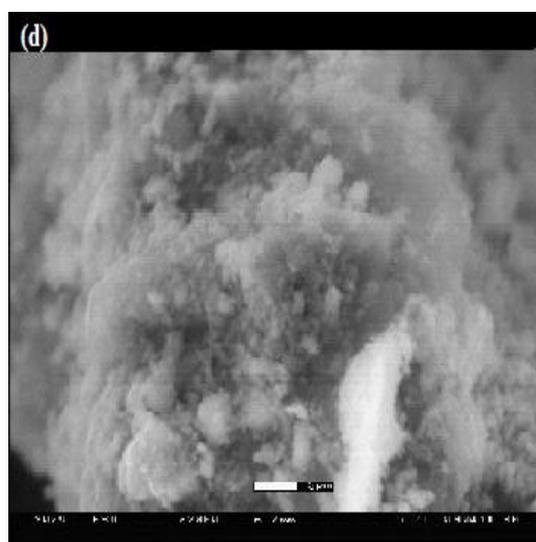
Na⁺-MtTiO₂-MtTiO₂-Mt /PTP20%-SDS

Figure 4.12: Microscopie électronique à balayage (MEB) des échantillons suivant : (a) bentonite brute, (b) Na-Mt, (c) TiO₂-Mt, and (d) PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt (Images à 5 μ m (2000 \times)).

4.1.6.2 Analyse au microscope électronique à transmission (MET)

La figure 4.13 expose la morphologie de TiO₂-Mt et de PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt à 100 nm. L'observation au microscope électronique à transmission des deux échantillons a mis en évidence la présence d'une structure nanohybride faisant apparaître deux populations d'agrégats avec des morphologies différentes :

Des petits grains uniformes sous forme d'agglomérats et des particules plus opaques(2). Cette évolution morphologique est le résultat de la présence du TiO_2 .

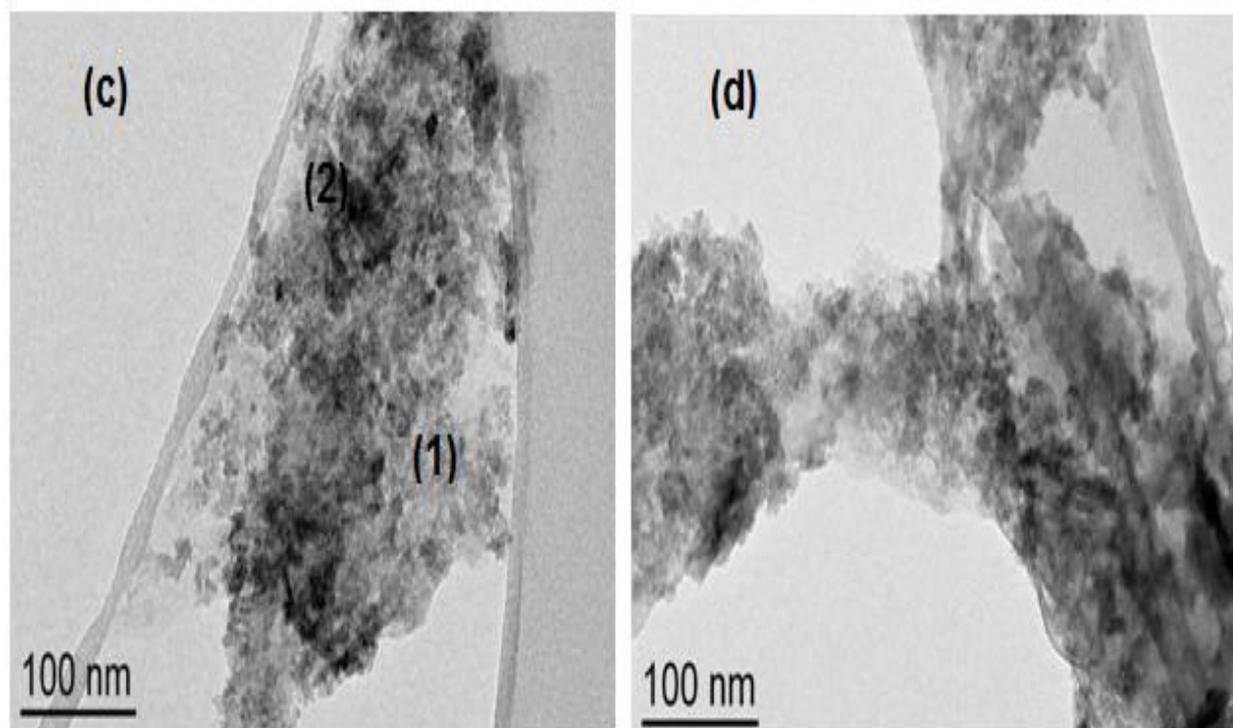


Figure 4.13: Microscopie électronique à transmission (MET) des échantillons suivants : (c) TiO_2 -Mt, and (d) PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt (Images à 100 nm).

Les mêmes observations ont été trouvées dans les travaux de Zhang et al. concernant la morphologie du TiO_2 -Mt [114].



Figure 4.14: Microscopie électronique à transmission (MET) de TiO_2 -Mt [114].

La morphologie du PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt est semblable à celle de ZSM-5 zéolite-polythiophène observé par MET à 100 nm (Figure 4.15) [139].

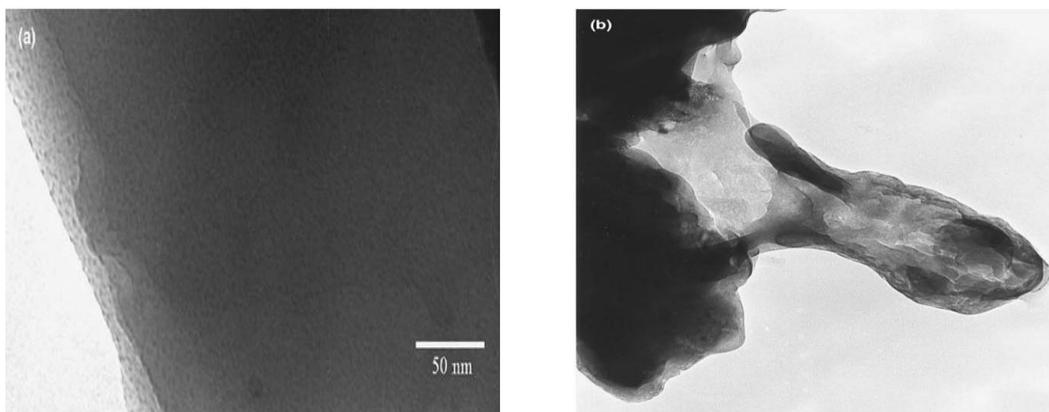


Figure 4.15 : morphologie de (a) : La ZSM-5 zéolite et (b) : La ZSM-5 zéolite-polythiophène sont observées par MET à 50 et 100 nm, respectivement [139].

4.1.7 Mesure du potentiel Zêta

L'analyse zêta-métrique à différents pH a permis de déterminer la distribution de charge de la surface des photocatalyseurs

Pour la TiO₂-Mt, la courbe d'évolution du potentiel Zêta en fonction du pH est caractérisée par la présence de 3 zones de distribution de charge délimitées par deux valeurs de pH_{PCN} (3,1 et 5,2). Dans cet intervalle de pH, la charge de la surface du TiO₂-Mt est positive. Au-delà, cette charge devient négative. Cette allure a été conservée par la présence d'un tensioactif non-ionique le triton X114 avec le polythiophène dans la structure du TiO₂-Mt avec un léger déplacement des pH_{PCN} vers 4,5 et 7 respectivement.

L'insertion du polythiophène dans la structure du TiO₂-Mt permet d'apporter des changements visibles sur le profile de distribution de charge par l'apparition de deux zones, l'une est chargée positivement (pH<3,5) et l'autre chargée négativement (pH>3,5) séparés par un pH_{PCN} (3,5). Ce dernier se déplace vers une valeur de 4,8 pour le photocatalyseur PTP(2/10)-SDS/ TiO₂-Mt avec inversement de la courbe du potentiel Zêta (surface chargée négativement pour un pH>4,8 et positive à un pH<4,8).

L'incorporation d'un tensioactif cationique avec le polythiophène dans la structure du $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ provoque l'apparition de 4 zones de charges complémentaires séparées par trois pH_{PCN} (3, 5,9 et 8,8).

Cependant, L'insertion du polythiophène et un tensioactif anionique dans la $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ provoque un changement important sur la distribution de charge.

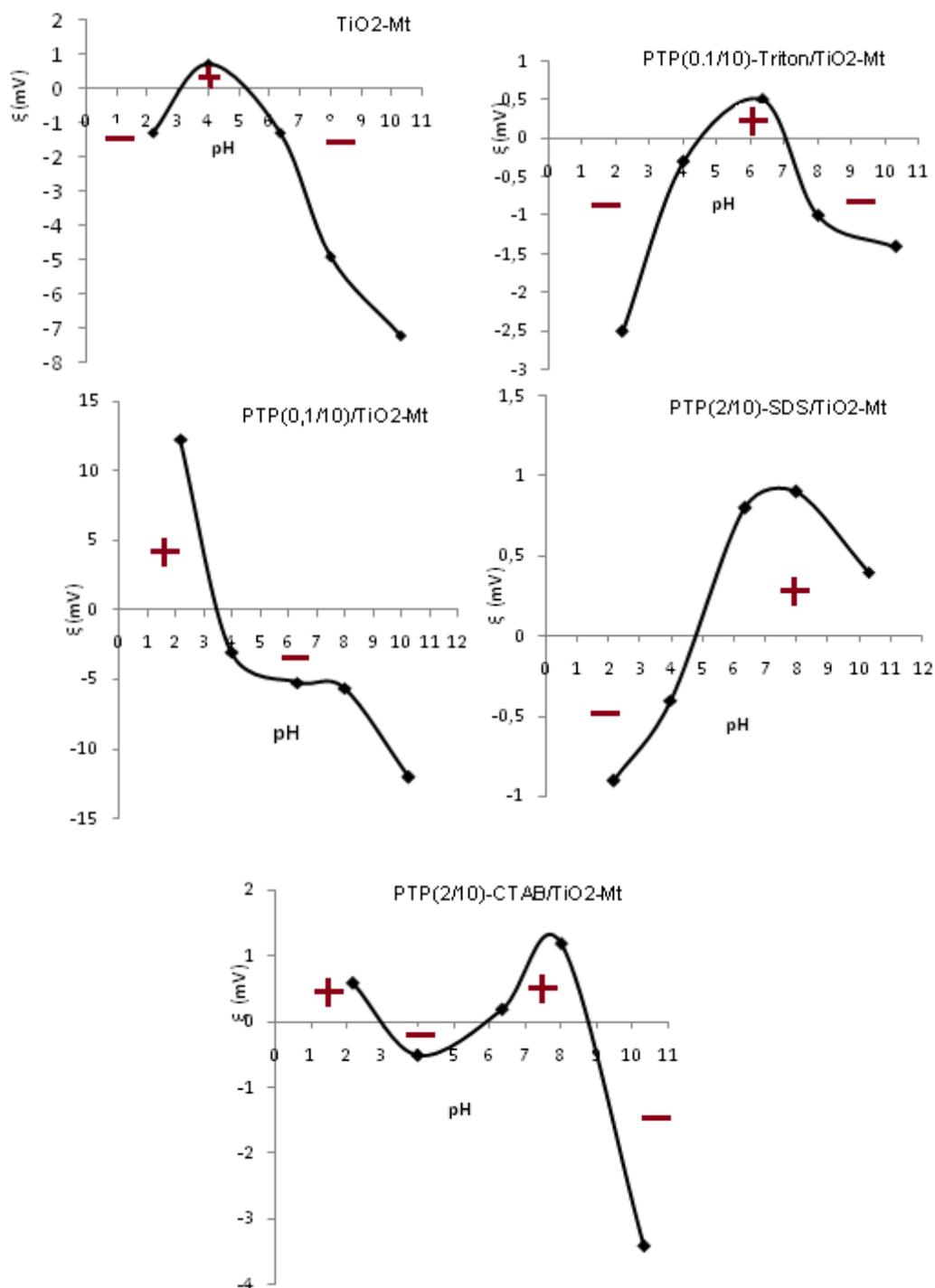


Figure 4.16 : Courbes potentiométriques des cinq photocatalyseurs utilisés.

Partie II :

4.2 Dégradation de la R6G en milieu hétérogène

4.2.1 Choix du composé modèle

Le choix du composé organique modèle a été guidé par les critères suivants :

- Très faible dégradation par photolyse (figure 4.17) ;
- Solubilité dans l'eau ;
- Analyse aisée par UV-visible ou par chromatographie liquide à hautes performances.

4.2.2 Photolyse de R6G par Sun-test et sous irradiation UV

Les testes de la dégradation de la R6G par photolyse ont été réalisés en absence de photocatalyseur (figure 4.17). Pour une concentration initiale en R6G de 125 ppm, le taux de dégradation observé est inférieur à 7 % après 60 mn d'irradiation (3,77% par irradiation UV et 6,32% par simulateur solaire Sun-test). La dégradation de la R6G est négligeable par photolyse dans les conditions étudiées.

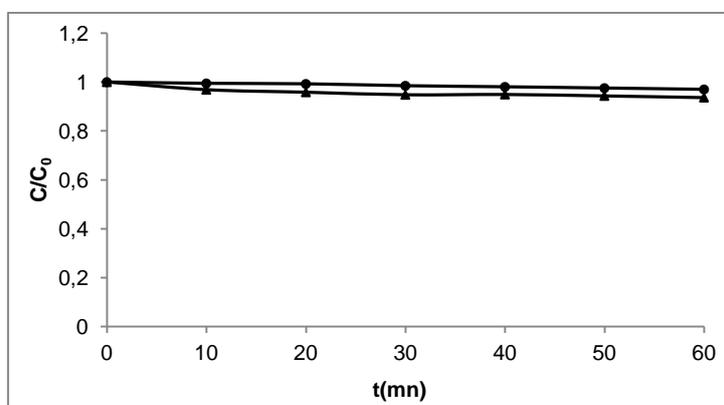


Figure 4.17 : Cinétique de dégradation de R6G par photolyse ([R6G]=125 ppm, pH=5,11) : (▲) Sun-test ; (●) UV.

4.2.3 Choix de la concentration de R6G

Le choix judicieux de la concentration initiale de R6G permet de trouver les conditions opératoires optimales du procédé de dégradation (Figure 4.18 et 4.19).

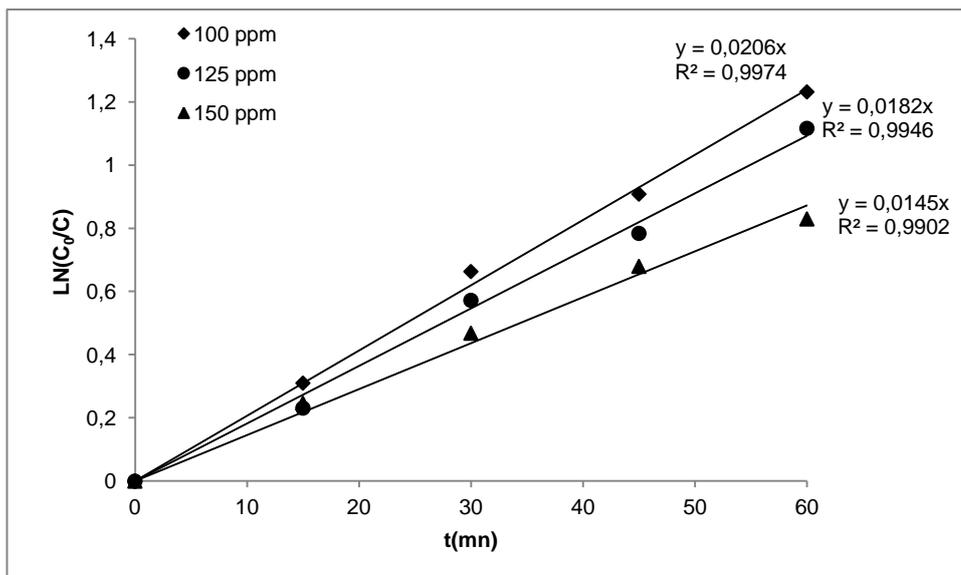


Figure 4.18 : Cinétique de dégradation de R6G par photoréacteur UV à pH=5,11, en présence de TiO₂-Mt ; [R6G] : (◆) 100 ppm; (●) 125 ppm; (▲) 150 ppm.

A 50 ppm, une décoloration totale de la solution est obtenue après 1h d'adsorption empêchant ainsi le suivi de la cinétique de dégradation de la R6G en solution.

Entre 100 et 125 ppm de R6G La vitesse de dégradation varie peu ($2,06 \times 10^{-2}$ et $1,86 \times 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ avec des taux de dégradation allant de 70,82 à 67,26% respectivement).

A 150 ppm la constante de vitesse de dégradation diminue jusqu'à $1,45 \times 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ pour atteindre un taux d'élimination maximale de 56,32%. Ce résultat, bien connu dans la littérature, provient du fait qu'une forte concentration en colorant engendre un effet d'écran qui empêche les radiations de pénétrer la suspension aqueuse. Par conséquent une quantité importante de lumière sera davantage absorbée par les molécules de colorant plutôt que par le photocatalyseur, réduisant ainsi son activité. De ce fait le choix c'est porté sur la concentration de 125 ppm pour tous les essais de dégradation.

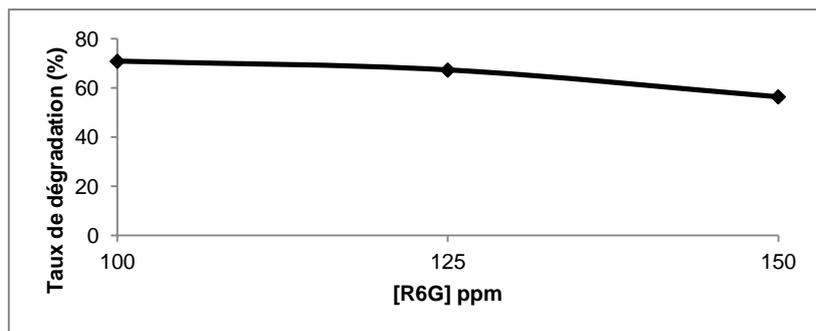


Figure 4.19 : Taux de dégradation de R6G par photoréacteur UV en fonction de la concentration de R6G à pH=5,11, en présence de TiO₂-Mt.

4.2.4 Sélection des photocatalyseurs

Afin de comparer les performances des différents photocatalyseurs utilisés, des testes de photodégradation de R6G sont réalisés dans le réacteur photochimique Sun-test décrit précédemment, avec une concentration en R6G de 125 ppm, à pH de 5, 11 et une concentration en TiO₂ dans les photocatalyseurs de 0,5 g.L⁻¹. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 4.4 : Constantes de vitesse de dégradation de R6G au Sun-test en présence des différents photocatalyseurs ; [R6G]=125 ppm à pH=5, 11.

Photocatalyseurs	K _{app} (mn ⁻¹)	R ²
PTP(0,1/10)/TiO ₂ -Mt	0,0142	0,9908
PTP(0,5/10)/TiO ₂ -Mt	0,0081	0,9783
PTP(2/10)/TiO ₂ -Mt	0,0107	0,9833
PTP(0,1/10)-Triton/TiO ₂ -Mt	0,0151	0,9893
PTP(0,5/10)-Triton/TiO ₂ -Mt	0,0097	0,9971
PTP(2/10)-Triton/TiO ₂ -Mt	0,0103	0,9926
PTP(0,1/10)-CTAB/TiO ₂ -Mt	0,0056	0,9817
PTP(0,5/10)-CTAB/TiO ₂ -Mt	0,0088	0,9827
PTP(2/10)-CTAB/TiO ₂ -Mt	0,0103	0,9907
PTP(0,1/10)-SDS/TiO ₂ -Mt	0,0116	0,9749
PTP(0,5/10)-SDS/TiO ₂ -Mt	0,0190	0,9886
PTP(2/10)-SDS/TiO ₂ -Mt	0,0213	0,9828

L'étude cinétique de la photodégradation du R6G est faite en appliquant la loi de vitesse suivante :

$$v = \frac{-d[\text{R6G}]}{dt} = k_{\text{app}} \times [\text{R6G}] \quad \text{Eq.4.1}$$

$$\frac{-d[\text{R6G}]}{[\text{R6G}]} = k_{\text{app}} \times dt \quad \text{Eq.4.2}$$

Après intégration on obtient :

$$\text{LN}(C_0/C) = K_{\text{app}} \times t \quad \text{Eq. 4.3}$$

Où :

v : la vitesse de dégradation de R6G ;

C : la concentration du R6G au temps t ;

C_0 : la concentration du R6G à l'instant $t = 0$ (Après avoir l'équilibre d'adsorption) ;

k_{app} : la constante de vitesse de la réaction de dégradation;

La comparaison des performances des photocatalyseurs PTP/TiO₂-Mt de composition massique de 0,1/10, 0,5/10 et 2/10 a permis de trouver une activité photocatalytique maximale obtenue pour le photocatalyseur contenant la plus faible teneur en polythiophène (PTP/TiO₂-Mt =0,1/10). Ce résultat a été confirmé par le travail de Zhu et al. [135]. Ces derniers ont étudié la dégradation photocatalytique du méthyl orange en présence des photocatalyseurs de composition massique en PTP/TiO₂ de 0,5%, 1% et 2%. Ils ont pu remarquer que l'activité photocatalytique de ces photocatalyseurs sous irradiations UV ou bien visible atteint un maximum. Ce comportement a été expliqué par le double rôle du polythiophène, comme sensibilisateur ainsi qu'un transporteur de charge. Lorsque la teneur en PTP augmente, l'exciton (porteur de charge) se désintègre pendant le temps de diffusion et par conséquent, il entraîne une diminution de l'activité photocatalytique.

Le même comportement a été observé en présence de PTP-Triton/TiO₂-Mt dont le tensioactif est non ionique. Le triton- X114 ne peut pas contribuer à la diffusion de la charge électrique à cause de sa charge nulle. Uygun et al. [118] ont synthétisé le nanocomposite PTP/TiO₂-Tween 20, dont le Tween 20 est un tensioactif non ionique. Ils ont trouvé que la structure non ionique du Tween 20 est responsable de sa mauvaise conductivité électrique.

Le tensioactif cationique inséré dans le photocatalyseur PTP-CTAB/TiO₂-Mt assure la plus mauvaise conductivité. L'augmentation du rapport massique du (PTP-CTAB)/

(TiO₂-Mt) permet une très légère amélioration de la vitesse de dégradation. Le tensioactif cationique ne peut pas participer au transfert de charge, sa charge positive lui permet de capter les électrons du premier semi conducteur au lieu de les transmettre au deuxième.

Le PTP-SDS/TiO₂-Mt est le meilleur photocatalyseur. La vitesse de dégradation de la R6G croit avec l'augmentation du rapport massique du (PTP-SDS)/(TiO₂-Mt), cela est due à la forte de la mobilité de la charge selon les travaux de Uygun et al. [118]. Ils ont mesuré la conductivité du nanocomposite synthétisé PTP/TiO₂-NaDBS et ils ont trouvé que le tensioactif anionique contribue à la délocalisation des électrons ce qui permet une meilleur conductivité.

D'après les résultats de la vitesse de dégradation de la R6G, quatre photocatalyseurs ont été choisis sur une série de douze échantillons.

4.2.5 Dégradation de la R6G sous irradiation UV

Dans un premier temps, l'adsorption de la R6G sur les photocatalyseurs a été effectuée. La solution de R6G (C = 125 ppm) ainsi qu'une quantité de photocatalyseur sont mises sous agitation dans le photoréacteur à l'obscurité jusqu'à l'équilibre. Dubey et al. [140] ont affirmés que l'adsorption des polluants organiques à la surface des photocatalyseur à pour effet de prévenir la recombinaison des électrons et les trous photo-induits.

Les expériences de dégradation de la R6G sous irradiation UV ont été réalisées en présence des différents photocatalyseurs. Les résultats de la cinétique et des taux de dégradation photocatalytique obtenus sont regroupés dans les figures 4.20 et 4.21 ainsi que le tableau 4.5.

L'expression cinétique du pseudo première ordre (Eq.4.3) est vérifiée par l'allure des courbes de dégradation de la R6G sous irradiation UV (Figure 4.20).

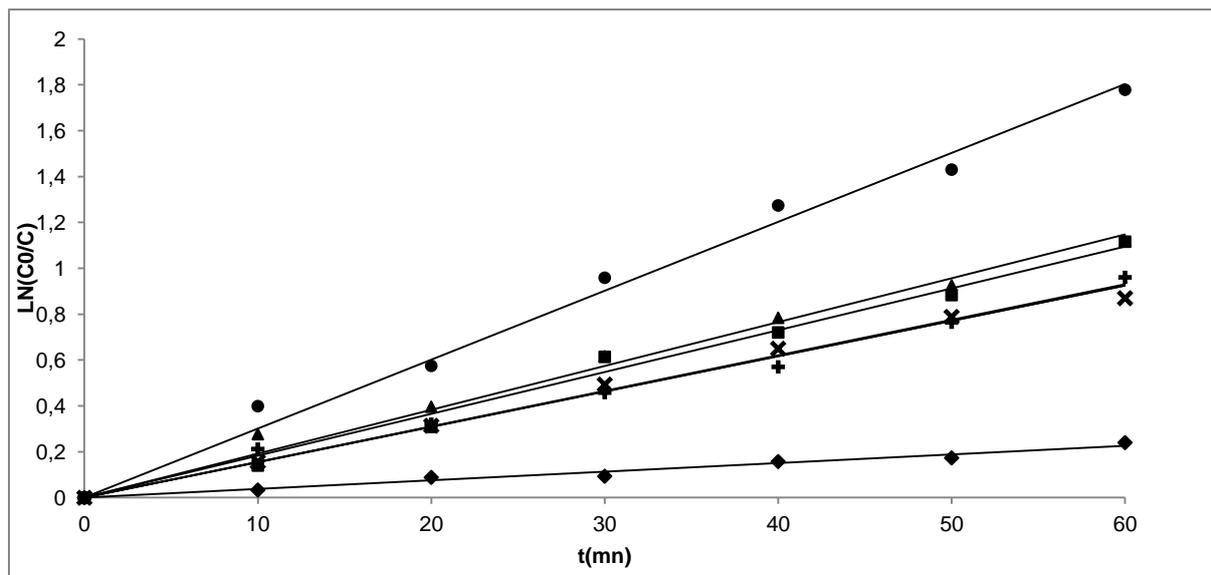


Figure 4.20 : Cinétique de dégradation de la R6G par photoréacteur à UV [R6G]=125 ppm, pH=5,11, en présence de: (◆) TiO₂-P25; (■) TiO₂-Mt; (▲) PTP(0,1/10)/TiO₂-Mt; (+) PTP(0,1/10)-Triton/TiO₂-Mt; (X) PTP(2/10)-CTAB/TiO₂-Mt; (●) PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt.

Les valeurs des constantes apparentes sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 4.5 : Constantes apparentes de dégradation de la R6G sous irradiation UV [R6G]=125 ppm, pH=5,11, en présence des différents photocatalyseurs.

Photocatalyseurs	K _{app} (mn ⁻¹)	R ²
TiO ₂ -P25	0,0038	0,9752
TiO ₂ -Mt	0,0182	0,9892
PTP(0,1/10)/TiO ₂ -Mt	0,0191	0,9873
PTP(0,1/10)-Triton/TiO ₂ -Mt	0,0154	0,9915
PTP(2/10)-CTAB/TiO ₂ -Mt	0,0155	0,9893
PTP(2/10)-SDS/TiO ₂ -Mt	0,0301	0,9895

Il est intéressant de noter que la photodégradation de la R6G est meilleure en présence de PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt. La constante de vitesse de dégradation de R6G atteint une valeur de $3,01 \times 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ avec un taux de dégradation de 83,12. Cependant elle se limite à $1,82 \times 10^{-2}$ et $1,91 \times 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ avec un taux de dégradation de 67,26 et 67,32% en présence de TiO₂-Mt et PTP(0,1/10)/TiO₂-Mt, respectivement.

Oliveira et al. [141] ont étudié l'influence du tensioactif SDS sur l'activité photocatalytique du TiO_2 pour dégrader la rhodamine B. Ils ont trouvé que la dégradation de rhodamine B est plus rapide, ceci est due à l'interaction entre le SDS, le TiO_2 et la Rhodamine B permettant ainsi un bon transfert d'énergie entre la molécule excitée du colorant et la bande de conduction du TiO_2 .

L'insertion de polythiophène avec un tensioactif cationique ou nonionique dans la montmorillonite pontée au titane favorise la diminution de la vitesse de dégradation.

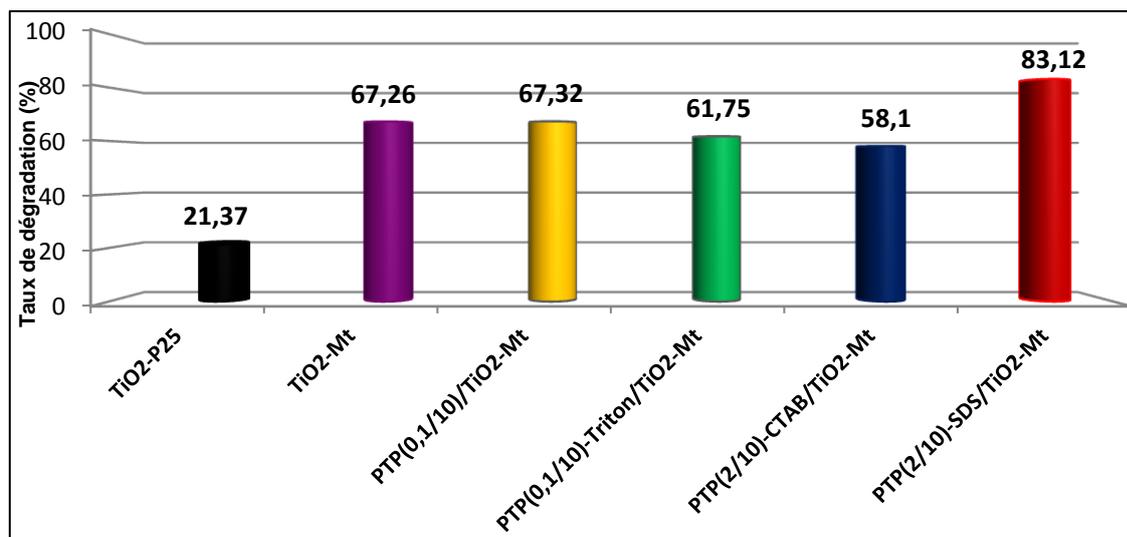


Figure 4.21 : Taux de dégradation (%) de la R6G (125 ppm) sous irradiation UV en présence des différents photocatalyseurs à pH=5,11.

Un taux de dégradation maximal de 61,75 et de 58,10% correspondant à une vitesse de dégradation de $1,55 \times 10^{-2}$ et $1,54 \times 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$ sont obtenue en présence de PTP(0,1/10)-Triton/ TiO_2 -Mt et PTP(2/10)-CTAB/ TiO_2 -Mt, respectivement. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux d'Uygun et al. [118]. La dégradation photocatalytique la moins importante est observée en présence de TiO_2 -P25 avec un taux de dégradation de 21,37% pour une vitesse de $0,38 \times 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$.

4.2.5.1 Influence du pH

L'influence du pH sur les cinétiques de dégradation du colorant R6G de concentration initiale de 125 ppm a été étudiée en présence du photocatalyseur PTP(2/10)-SDS/ TiO_2 -Mt, pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 10 (Figure (4.22)). A pH fortement basique (pH >10) un précipité de R6G est apparu lors de

l'ajustement du pH. Une vitesse de photodégradation maximale est obtenue à pH=5,11. Le même comportement a été observé par l'étude d'Abdullah M. Asiri et al. [142] qui ont montré que le taux de dégradation optimale est obtenue à pH=5,5 et 4,4 pour la rhodamine 6G et le phénol, respectivement en présence des nanoparticules de TiO₂.

La dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés ou chargés est affectée par le pH. Cependant, pour les polluants non chargés, la réaction de dégradation est peu sensible au pH [143].

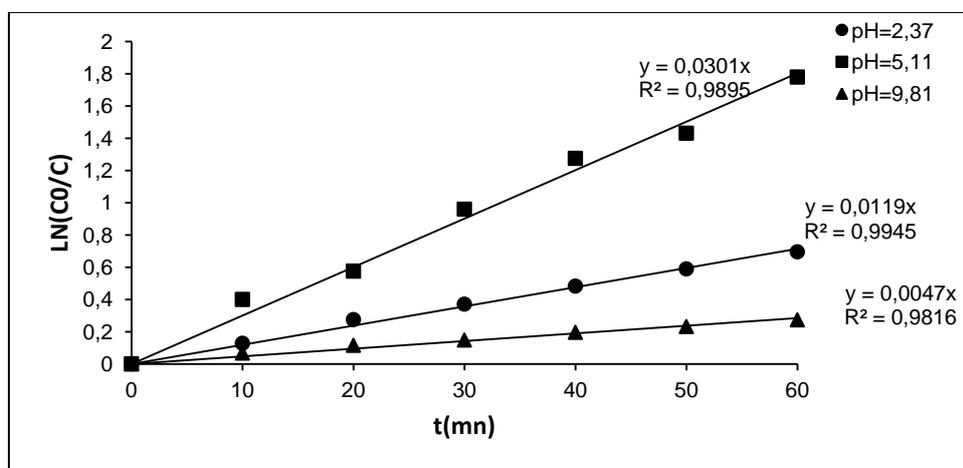


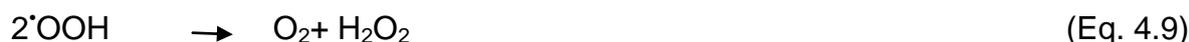
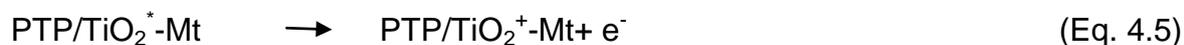
Figure 4.22 : Cinétique de dégradation de R6G par photoréacteur à UV [R6G]=125 ppm à différentes valeurs de pH en présence de TiO₂-Mt.

Selon Bansal et al. [144] la rhodamine 6G est un colorant cationique, à pH basique, les OH⁻ interagissent avec les molécules du colorant en les convertissant en une forme neutre. Cependant les attractions entre la molécule neutre du colorant et la charge négative du photocatalyseur sont relativement réduites.

Le mécanisme de la photocatalyse sous rayonnement UV est le suivant :

- Le photocatalyseur absorbe un rayonnement lumineux d'énergie supérieure à son énergie de bande interdite, ce qui lui permet de générer des paires électron-trou (Eq.4.4 et 4.5);
- une partie des porteurs de charge diffusent dans le photocatalyseur jusqu'à atteindre la surface ; une partie des porteurs se recombinent dans le volume ;

• le trou oxyde directement la molécule adsorbée à la surface du photocatalyseur (Eq. 4.7), ou bien indirectement via la formation de radicaux $\cdot\text{OH}$ (Eq. 4.8-4.12) qui diffusent jusqu'à la molécule organique.



4.2.6 Dégradation de la R6G sous irradiation Sun-test

Quant à l'effet de l'irradiation similaire à la lumière solaire dans le procédé photocatalytique, les figures 4.23 et 4.24 et le tableau 4.6 montrent les résultats de la dégradation de la R6G en présence des différents photocatalyseurs.

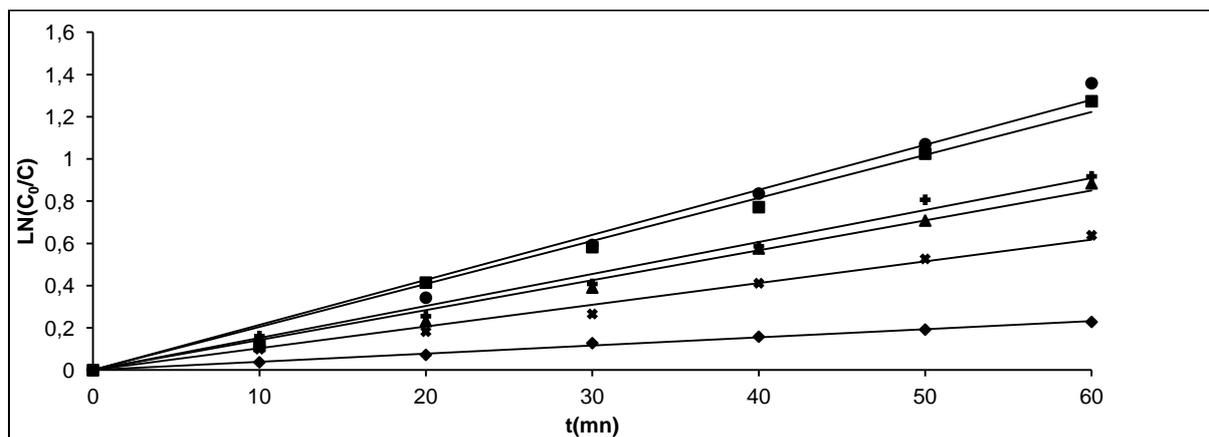


Figure 4.23: Cinétique de dégradation de la R6G par Sun-test à 400W/m² [R6G]=125 ppm, pH=5,11, en présence de: (◆) TiO₂-P25; (■) TiO₂-Mt; (⊕) PTP(0,1/10)/TiO₂-Mt; (▲) PTP(0,1/10)-Triton/TiO₂-Mt; (✕) PTP(2/10)-CTAB/TiO₂-Mt; (●) PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt.

La loi cinétique du pseudo première ordre s'applique aussi dans ce cas de suivi de dégradation de la R6G sous irradiation Sun-test et les valeurs des constantes apparentes sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 4.6 : Constantes apparentes de dégradation de la R6G sous irradiation Sun-test en présence des différents photocatalyseurs ; [R6G]=125 ppm ; pH=5,11.

Photocatalyseurs	K_{app} (mn^{-1})	R^2
TiO ₂ -P25	0,0039	0,9955
TiO ₂ -Mt	0,0204	0,9902
PTP(0,1/10)/TiO ₂ -Mt	0,0151	0,9893
PTP(0,1/10)-Triton/TiO ₂ -Mt	0,0142	0,9908
PTP(2/10)-CTAB/TiO ₂ -Mt	0,0103	0,9907
PTP(2/10)-SDS/TiO ₂ -Mt	0,0213	0,9828

Les résultats obtenus sont comparables à ceux de la dégradation photocatalytique de R6G sous irradiation UV. La présence de PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt permette d'atteindre une valeur de constante de vitesse de $2,13 \times 10^{-2} mn^{-1}$ avec un taux d'élimination de 74,30%. Ces valeurs sont proches de celles trouvés en présence de TiO₂-Mt ($k= 2,04 \times 10^{-2} mn^{-1}$ avec un taux de dégradation de 72,01%).

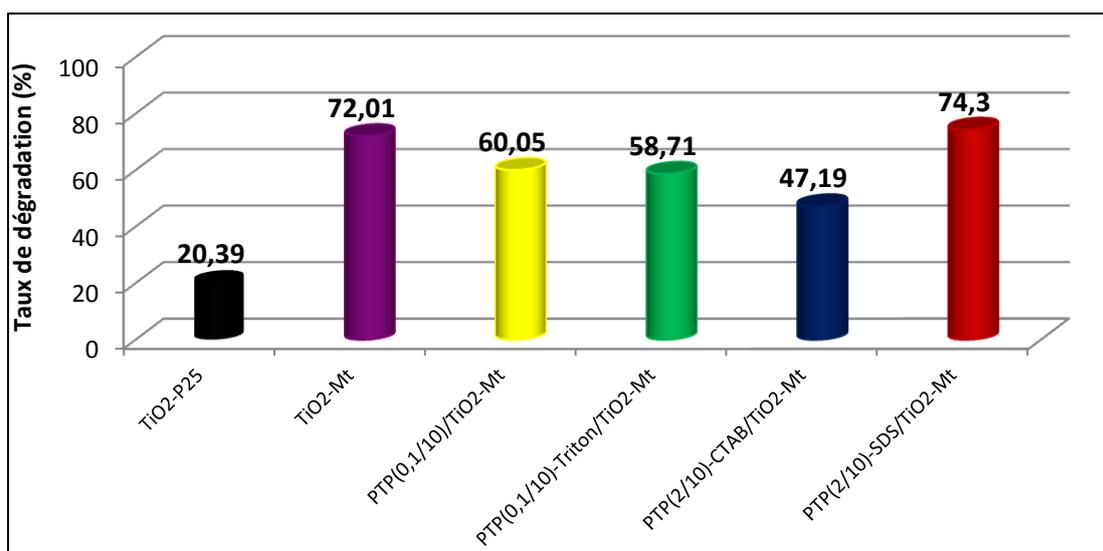


Figure 4.24: Taux de dégradation (%) de la R6G (125 ppm) par Sun-test à 400W/m² en présence des différents photocatalyseurs à pH=5,11.

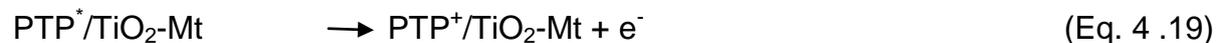
Il est bien connu que les particules du TiO_2 ne sont pas excitées par la lumière visible. De ce fait, deux mécanismes seraient possibles.

Le premier consiste à l'excitation de la molécule du colorant adsorbé à la surface du photocatalyseur. Bansal et al. [144] ont proposés le mécanisme suivant :



La Rhodamine 6G (R6G) absorbe les radiations correspondantes à sa longueur d'onde pour passer à son premier état d'excitation singulet (Eq. 4.13). Après, elle passe à l'état d'excitation triplet (Eq. 4.14). De l'autre côté, le semi-conducteur (SC) utilise l'énergie lumineuse supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires électron-trou se créent dans le semi conducteur (Eq. 4.15). Ces paires d'électron-trou peuvent se recombiner ou ainsi, former des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ (Eq. 4.16). Les $\cdot\text{OH}$ réagir avec les molécules du colorant afin de produire les composés finales de dégradation (Eq. 4.17).

Le deuxième est basé sur l'excitation du polythiophène qui absorbe de la lumière visible. Dont un électron peut passer de l'orbitale le plus bas (LUMO) à l'orbitale le plus haut en énergie (HOMO). Il y a alors création d'une carence en électron au niveau de l'orbitale LUMO appelée trou ($\text{PTP}^+/\text{TiO}_2\text{-Mt}$) et une surcharge électronique notée e^- , au niveau de l'orbitale HOMO (Eq. 4.18-4.20).



4. 2.7 Dégradation sonocatalytique de la R6G

La dégradation de la R6G par le procédé du sonocatalyse suit une cinétique de pseudo première ordre (Figure 4.25) avec des constantes de vitesses et des taux

de dégradation plus grandes que celle trouvée par sonolyse (Tableau 4.7 et figure 4.26).

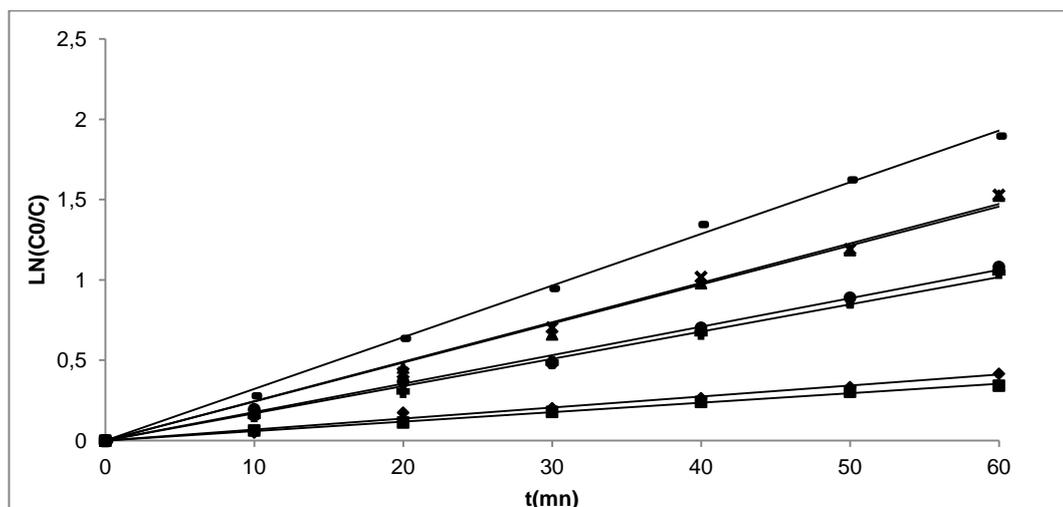


Figure 4.25 : Cinétique de dégradation de la R6G par les ultrasons à 500 kHz, [R6G]=125 ppm, pH=5,11 : (◆) sonolyse; en présence de : (■) TiO₂-P25; (▲)TiO₂-Mt; (X) PTP(0,1/10)/TiO₂-Mt; (●) PTP(0,1/10)-Triton/TiO₂-Mt; (+)PTP(2/10)-CTAB/TiO₂-Mt; (-)PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt.

La puissance utilisée (500 kHz, 30W) permet de générer plus de radicaux $\cdot\text{OH}$ en présence de particules de photocatalyseur. Une activation du photocatalyseur par les ultrasons permet de générer des couples (e^- , h^+) et par conséquent ces derniers deviennent de plus performants, comme illustré dans le travail de Madhavan et al. [145]. L'amélioration de l'efficacité des ultrasons en présence des particules de photocatalyseur sont dues à une cavitation plus importante du milieu en favorisant ainsi la pyrolyse de l'eau. Cette explication est confirmée par les résultats des travaux de Lei et al. [146] qui ont étudié la dégradation sonocatalytique de la rhodamine B en présence du graphène-TiO₂. Ils ont expliqué par le fait que l'hétérogénéité de la solution issue de la présence du photocatalyseur est responsable de l'augmentation du nombre de foyers de cavitation et par conséquent la génération des points chauds (hot spot) responsables de la pyrolyse de l'eau en formant de plus en plus des radicaux $\cdot\text{OH}$. Par ailleurs, la sonoluminescence induite par l'implosion des bulles de cavitation crée de la lumière UV de forte intensité [146].

Tableau 4.7 : Constantes apparentes de dégradation de la R6G sous ultrasons en présence des différents photocatalyseurs ; [R6G]=125 ppm ; pH=5,11.

Photocatalyseurs	K_{app} (mn^{-1})	R^2
Sonolyse	0,0069	0,9852
TiO ₂ -P25	0,0059	0,9968
TiO ₂ -Mt	0,0243	0,9919
PTP(0,1/10)/TiO ₂ -Mt	0,0245	0,9906
PTP(0,1/10)-Triton/TiO ₂ -Mt	0,0177	0,9964
PTP(2/10)-CTAB/TiO ₂ -Mt	0,0169	0,9968
PTP(2/10)-SDS/TiO ₂ -Mt	0,0322	0,9976

Le tableau 4.7 montre que la constante de vitesse de dégradation de la R6G par sonolyse et celle obtenue en présence du TiO₂-P25 sont sensiblement proches, ce qui permet d'en déduire que l'efficacité du TiO₂-P25 est limitée dans les conditions choisies.

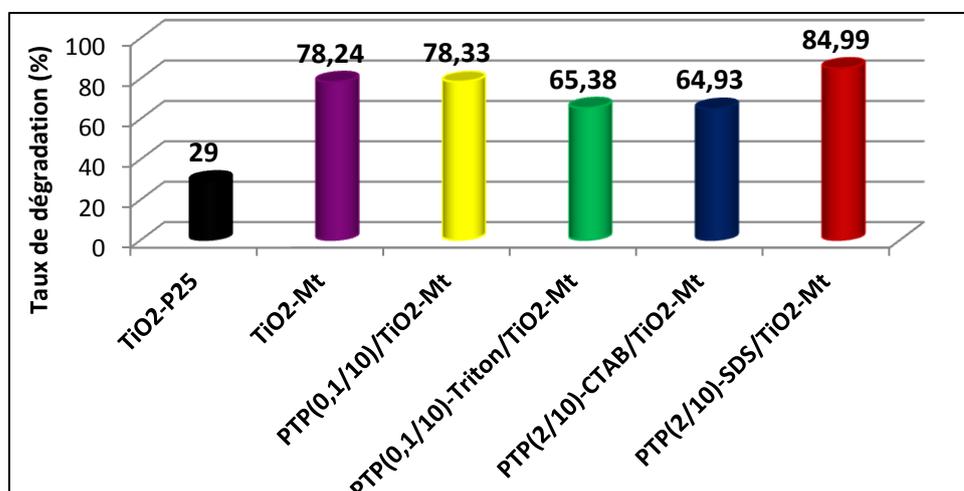


Figure 4.26: Taux de dégradation (%) de la R6G (125 ppm) par les ultrasons à 500 kHz en présence des différents photocatalyseurs à pH=5,11.

Le PTP(2/10)-CTAB/TiO₂-Mt et PTP(0,1/10)-Triton/TiO₂-Mt ont le même comportement par comparaison de leurs constantes de vitesse de dégradation (0,0169 et 0,0174 mn^{-1} avec un taux de dégradation correspondant à 64,93% et 65,38% respectivement).

La dégradation sonocatalytique en présence de l'un des deux photocatalyseurs $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ et $\text{PTP}(0,1/10)/\text{TiO}_2\text{-Mt}$ améliore la vitesse de dégradation de la R6G par rapport à la sonolyse directe.

Le photocatalyseur $\text{PTP}(2/10)\text{-SDS}/\text{TiO}_2\text{-Mt}$ possède une meilleure vitesse de dégradation. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux de la photodégradation obtenus par Sun-test et sous irradiation UV.

La dégradation de la R6G de concentration de 125 ppm, à pH de 5,11 (pH de la solution de R6G à $T=20^\circ\text{C}$) par sonolyse a donné une vitesse de $0,69 \times 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$.

4.2.8 Dégradation sonophotocatalytique de la R6G

Dans cette partie, nous avons étudié l'efficacité du couplage sonophotocatalytique à une puissance lumineuse de $400 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ au Sun-test et pour une puissance acoustique de 30 W (500 kHz) comme pour la photocatalyse seule et la sonocatalyse. Les résultats de la dégradation sonophotocatalytique sont reportés dans les figures 4.27 et 4.28.

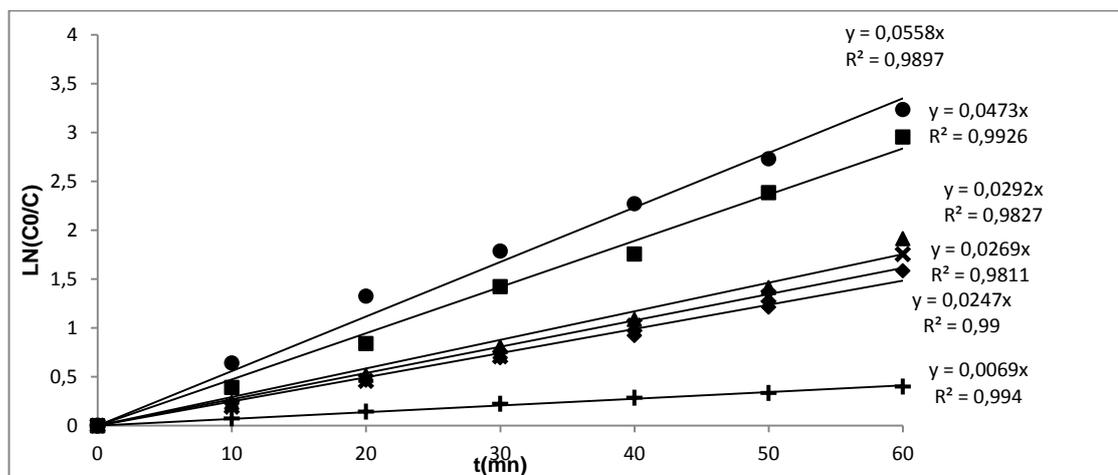


Figure 4.27 : Cinétique de dégradation sonophotocatalytique de la R6G à 500 kHz et 400 W m^{-2} , $[\text{R6G}] = 125 \text{ ppm}$, $\text{pH} = 5,11$, en présence de : (+) $\text{TiO}_2\text{-P25}$; (◆) $\text{TiO}_2\text{-Mt}$; (■) $\text{PTP}(0,1/10)/\text{TiO}_2\text{-Mt}$; (▲) $\text{PTP}(0,1/10)\text{-Triton}/\text{TiO}_2\text{-Mt}$; (X) $\text{PTP}(2/10)\text{-CTAB}/\text{TiO}_2\text{-Mt}$; (●) $\text{PTP}(2/10)\text{-SDS}/\text{TiO}_2\text{-Mt}$.

Le taux et la constante de vitesse de dégradation de la R6G les plus faibles sont obtenus en présence du $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (32,42%, $0,0069 \text{ mn}^{-1}$ respectivement). Un comportement semblable est observé en présence de $\text{TiO}_2\text{-Mt}$, $\text{PTP}(2/10)\text{-CTAB}/\text{TiO}_2\text{-Mt}$ et $\text{PTP}(0,1/10)\text{-Triton}/\text{TiO}_2\text{-Mt}$ avec une très légère augmentation de la constante de vitesse ainsi que le taux de dégradation de la R6G (0,0247, 0,0269

et $0,0292 \text{ mn}^{-1}$ correspondant a des taux de 79,5, 82,72 et 85,25 % respectivement). L'explication possible pour ce phénomène est que le tensioactif cationique ou non-ionique empêche la contribution du polythiophène à la dégradation de la R6G. Cependant, en présence de PTP(0,1/10)/TiO₂-Mt et PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt la constante de vitesse est deux fois plus grande que celle obtenue en présence de TiO₂-Mt et le taux de dégradation atteint une valeur maximale de 94,79 et 96,06%, respectivement.

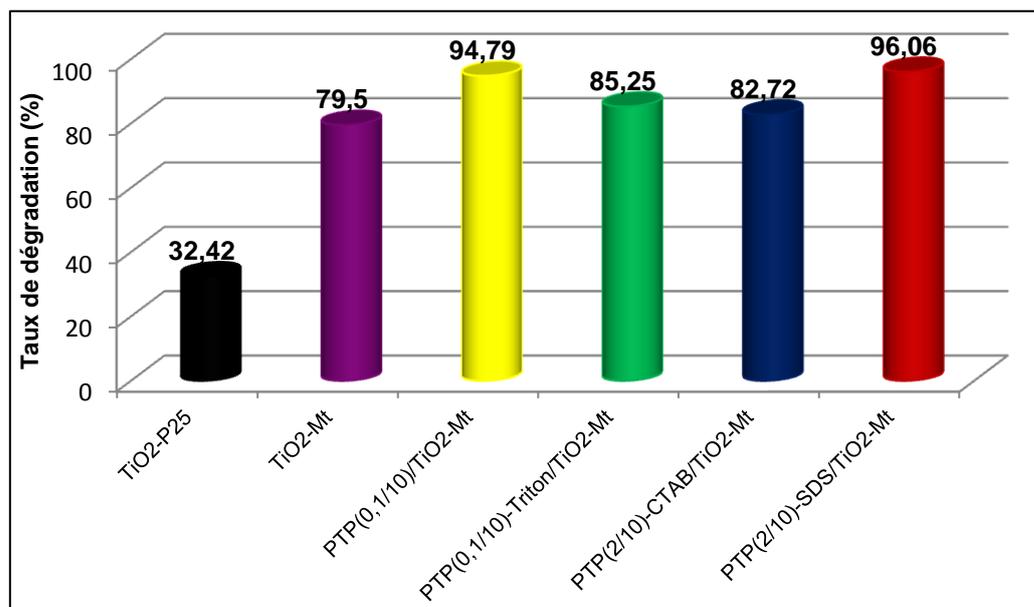


Figure 4.28: Taux de dégradation sonophotocatalytique (%) de la R6G (125 ppm) à 500 kHz et 400 W.m^{-2} en présence des différents photocatalyseurs à pH=5,11.

La comparaison des résultats de l'étude cinétique obtenus par le couplage US-ST à ceux de la photocatalyse et les ultrasons seuls (Tableau 4.8) nous a permis de constater qu'en présence de photocatalyseur TiO₂-P25 et de TiO₂-Mt, le couplage n'apporte pas d'efficacité supplémentaire à l'élimination du polluant (constante cinétique de l'ultrason \approx constante cinétique de photocatalyse/US). Cependant, un effet additionnel de la photocatalyse et les ultrasons en présence de PTP(0,1/10)-Triton/TiO₂-Mt et PTP(2/10)-CTAB/TiO₂-Mt est observé. Par contre en présence de PTP(0,1/10)/TiO₂-Mt et PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt, l'effet bénéfique du couplage est plus marqué avec une synergie d'environ 17,97 et 4,12%, respectivement. Avec les deux processus, l'électron excité est transféré de la bande d'absorption $\pi-\pi^*$ de polythiophène à la bande de conduction du TiO₂. Le transfère d'électron devient plus facile en présence d'un tensioactif anionique [113].

Ces résultats sont en bon accord avec ceux d'Uygun et al. [118] qui ont étudiés les propriétés électriques du PTP/TiO₂- tensioactif anionique. Ils ont trouvés que la grande mobilité de la charge est assure par la présence du tensioactif anionique SDS on le comparant avec le cationique et le non-ionique.

Tableau 4.8: Effet synergie (%) due au couplage des ultrasons à 500 kHz au Sun-test à 400 W.m⁻² en présence des différents photocatalyseurs ([R6G] =125 ppm, pH=5,11).

Photocatalyseur	k _{ST} x10 ²	k _{US} x10 ²	(k _{US} +k _{st}) x10 ²	k _{US-st} x10 ²	synergie	synergie %
TiO ₂ -P25	0,39	0,59	0,98	0,69	/	-
TiO ₂ -Mt	2,04	2,43	4,47	2,47	/	-
PTP(0,1/10)/TiO ₂ -Mt	1,51	2,45	3,96	4,73	0,1627	16,27
PTP(0,1/10)-Triton/TiO ₂ -Mt	1,42	1,77	3,19	2,92	/	-
PTP(2/10)-SDS/TiO ₂ -Mt	2,13	3,22	5,35	5,58	0,0412	4,12
PTP(2/10)-CTAB/TiO ₂ -Mt	1,03	1,69	2,72	2,69	/	-

k : Constantes de vitesse de dégradation de R6G ([R6G]=125mg/L) en utilisant les différents photocatalyseurs ; US : Ultrasons ; ST :Sun-test ; US-ST : Couplage des deux processus (US et ST).

La formule utilisée pour calculer l'effet synergie est la suivante :

$$Synergie = \frac{(k_{US-ST} - (k_{ST} + k_{US}))}{k_{US-ST}} \quad (\text{Eq. 4.22})$$

$$Synergie\% = \frac{(k_{US-ST} - (k_{ST} + k_{US}))}{k_{US-ST}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.23})$$

L'effet des ultrasons couplés à la photocatalyse peut s'expliquer soit par :

- Un effet mécanique des ultrasons qui favorisent l'agitation moléculaire, ainsi qu'un transfert de masse de la solution à la surface du photocatalyseur et vice-versa [147]. Par conséquent, une accélération de la réaction de dégradation est engendrée.
- Le phénomène de recombinaison entre le trou et l'électron excité est réduit pour produire plus de $\cdot\text{OH}$ [148].

Torres et al. [149] ont étudié la dégradation sonophotocatalytique du bisphénol. Ils ont montré que les ultrasons sont plus efficaces pour l'élimination de la molécule mère de polluant alors que la photocatalyse est responsable de la meilleure dégradation des intermédiaires. De ce fait on peut conclure que les deux processus sont complémentaires.

Partie III :

4.3 Dégradation de la R6G en milieu homogène (électro-Fenton)

4.3.1 Choix des conditions expérimentales

L'efficacité du procédé électro-Fenton dépend de nombreux paramètres tels que, le pH de la solution, la concentration des ions Fe^{3+} et celle de l'électrolyte Na_2SO_4 , etc. Ces paramètres ont été largement étudiés par plusieurs auteurs [150-155]. Ils ont montré que le procédé en question est favorisé pour des conditions opératoires bien définies à savoir :

- Le milieu acide ($2,7 \leq \text{pH} \leq 3$) ;
- La nature et concentration de l'électrolyte ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$) ;
- la concentration des ions Fe^{3+} (0,1 mM).

En plus de ces paramètres, la dégradation des polluants organiques par le procédé électro-Fenton dépend de deux paramètres importants qui sont l'intensité du courant électrique et la nature de l'anode utilisée. Il convient alors de déterminer l'intensité du courant la mieux adaptée à l'élimination de la R6G par ce procédé, par la suite, de comparer l'efficacité du procédé en utilisant deux types d'anode une en platine (Pt) et la seconde en diamant dopé au bore (BDD).

Pour étudier l'effet de l'intensité du courant électrique, différentes solutions à concentrations égales de R6G (0,1 mM, 50 ppm) ont été électrolysées à des intensités de courant allant de 50 à 500 mA en utilisant l'anode de platine.

La figure suivante (Figure 4.29) représente un histogramme de dégradation de la R6G par le procédé électro-Fenton en fonction de l'intensité de courant.

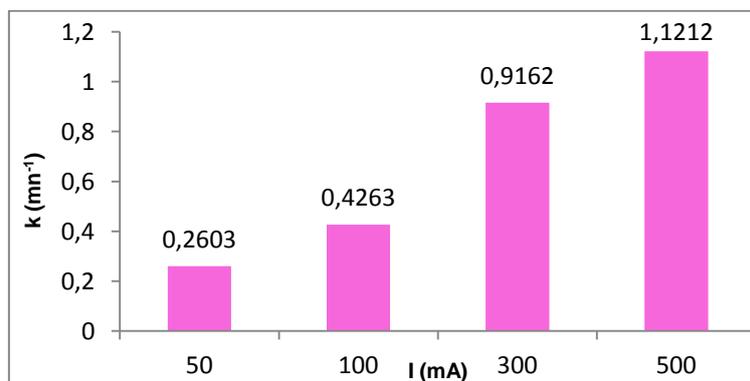


Figure 4.29 : Histogramme des constantes de vitesse de dégradation de la R6G en fonction des intensités du courant appliquées en utilisant l'anode de Platine (Pt). $[\text{R6G}] = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $V = 230 \text{ mL}$.

On constate d'après les valeurs de la constante de vitesse, que la dégradation devient de plus en plus rapide avec l'augmentation de l'intensité du courant appliquée. L'accroissement de la vitesse d'oxydation de la R6G peut être expliquée par une génération plus rapide du réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) dans le milieu et par conséquent une quantité plus importante des $\cdot\text{OH}$. On peut constater aussi, que la valeur de l'intensité de courant de 500 mA apparaît comme la valeur optimale dans les conditions opératoires indiquées dans la légende de la figure 4.29.

L'évolution du taux de minéralisation est un indicateur de l'efficacité du procédé d'oxydation avancé par électrolyse. Aussi, les résultats que nous avons obtenus (Figure 4.30) montrent que la variation du taux de minéralisation est décrite par une croissance exponentielle en fonction du temps et cela pour toute la gamme d'intensité de courant appartenant à [50 ; 1000] mA.

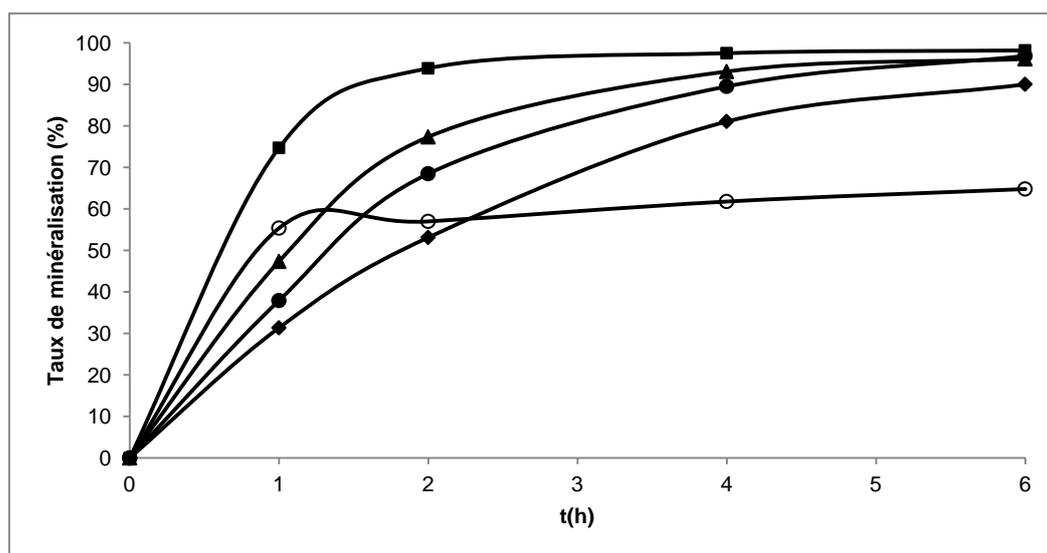


Figure 4.30 : Minéralisation de la R6G en fonction de l'intensité du courant en présence de l'anode de Pt. I(mA): 50 (◆), 100 (●), 300 (▲) , 500 (■) 1000 (○). [R6G]= 0,1 mM, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$, pH= 3, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, V= 230 mL.

Il est à noter aussi que le taux de minéralisation augmente rapidement au bout de 2h de traitement, puis il devient lent par la suite. En effet, au début du traitement, le colorant et ses dérivés aromatiques sont facilement oxydés par les radicaux hydroxyles. Les sous produits de la réaction d'oxydation seraient des composés aliphatiques (acides carboxyliques) qui résistent bien à l'oxydation vis-à-

vis des radicaux hydroxyles. Par ailleurs, le ralentissement peut être dû à la formation de complexes ferreux et/ou ferrique avec les acides carboxyliques aliphatiques qui sont stables. Ces hypothèses ont été également reportées dans la littérature [156] relative à la dégradation de différents polluants organiques par le procédé électro-Fenton.

Les taux de minéralisation observés augmentent de 81,8 à 97,4% pour des intensités du courant allant de 50 à 500 mA après 6h de traitement par électro-Fenton.

L'efficacité de ce procédé peut être améliorée en augmentant l'intensité de courant jusqu'à 500 mA. Au-delà de cette valeur du courant, l'efficacité du courant est réduite en favorisant de plus la production de H₂ et la décomposition de H₂O₂ (Eq.4.24, Eq.4.25), respectivement [157, 158].



Compte tenu de ces résultats, on peut dire que le procédé électro-Fenton est efficace pour la dégradation de la R6G à 500 mA.

Sh. Yahya et al. [159] ont étudiés la dégradation de l'agent antimicrobien ciprofloxacine par le procédé électro-fenton dans les mêmes conditions opératoires définies précédemment. Ils ont trouvé que l'intensité de courant optimale pour la dégradation de cette molécule est de 400 mA.

La dégradation de l'antibiotique tétracycline est effectuée à 500 mA jusqu'à un taux de minéralisation de 81% après 6 h d'électrolyse en présence de l'anode de platine aux mêmes concentrations utilisées de Fe³⁺ et de Na₂SO₄ ([Fe³⁺]=0,1 mM, [Na₂SO₄]=50 mM) [160].

4.3.2 Effet de la nature de l'anode sur le taux de minéralisation de la R6G

L'anode de platine est utilisée comme électrode car elle libère beaucoup moins d'ions métalliques toxiques [161], sa surtension (0,27 V) permet la production de O₂ par oxydation de l'eau et également la production supplémentaire de [•]OH. le diamant dopé au bore (BDD) a été utilisé dans le traitement de l'eau depuis plusieurs années [162, 163]. La comparaison de surtension de dégagement

d'oxygène de Pt et de BDD à 1 A. m^{-2} montre que le BDD possède une surtension d'oxydation de 1,27 V plus importante que celle du platine (0,27 V). il en résulte une activité de dégradation électrochimique meilleure avec l'anode de BDD [164].

L'étude comparative de la dégradation de la R6G de concentration de 0,1 mM (50 ppm) par le procédé électro-Fenton en présence de l'anode de Pt et de BDD a été effectuée en appliquant l'intensité de courant optimale de 500 mA (Figure 4.31).

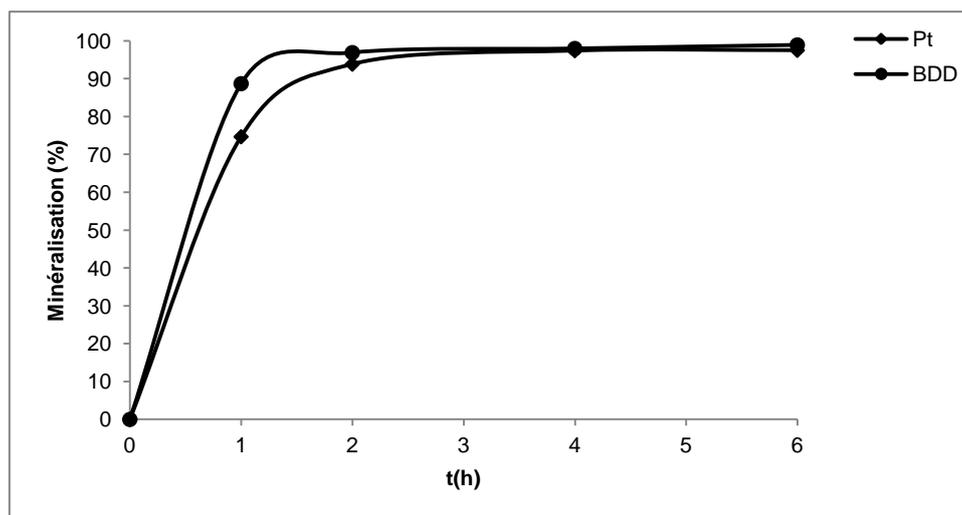


Figure 4.31 : Minéralisation de la R6G à l'intensité du courant de 500 mA en présence de l'anode de Pt et de BDD. [R6G]= 0,1 mM, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$ (50 ppm), pH= 3, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, V= 230 mL.

La différence de l'efficacité de l'anode de Pt et de BDD apparaît mieux au début du traitement (2 premières heures). Après, les taux de minéralisation se rapproche dans les 4 heures qui suivent.

Le taux de minéralisation de la R6G à une concentration de 0,1 mM est assez proche pour les deux anodes après 6h de traitement. Un taux de 97,4 et 99 % est atteint en présence de l'anode de platine et celle du diamant dopé au bore, respectivement. Ceci peut être expliqué par un traitement rapide de la solution de R6G à cette concentration.

Pour confirmer l'efficacité de l'anode de BDD et de Pt à la dégradation de la R6G par le procédé électro-Fenton, nous avons effectuées un traitement d'une solution de R6G à raison de 0,26 mM (125 ppm) dans les conditions opératoires citées ci-dessus (légende de la figure 4.31).

La figure 4.32 représente l'évolution du taux de minéralisation de la R6G (0,26 mM) par le procédé électro-Fenton en fonction du temps.

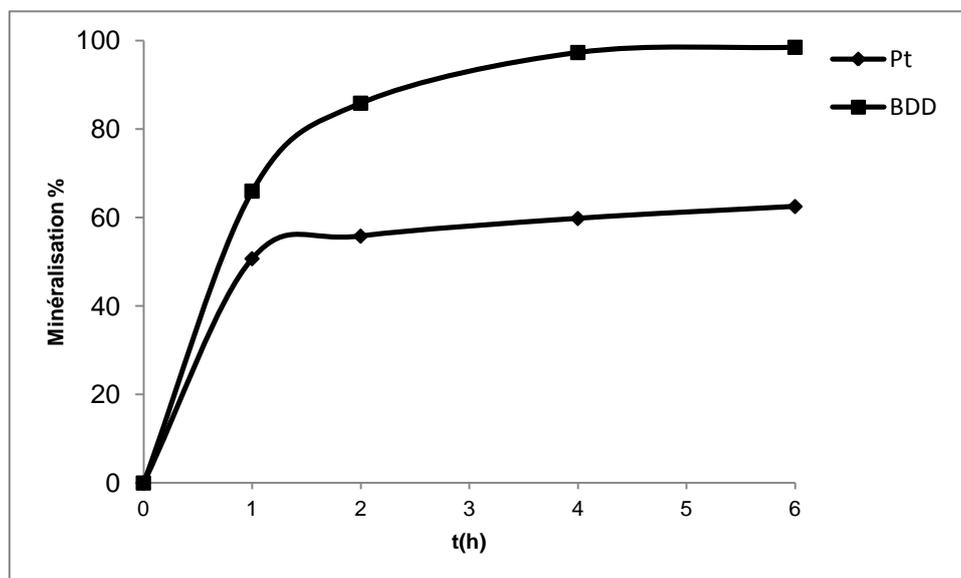


Figure 4.32 : Variation du taux de minéralisation de la R6G en fonction du temps d'électrolyse en utilisant l'anode de Platine (◆), ou l'anode du diamant dopé au Bore (■). [R6G]=0,26 mM, [Fe³⁺]=0,1 mM, [Na₂SO₄]=50 mM ;500 mA, pH=3, V=230 mL.

Les courbes de la figure montrent un comportement marqué de l'anode de BDD à une concentration élevée en R6G. Il faut ajouter aussi que la minéralisation se déroule en deux étapes, la première étape est rapide tandis que la deuxième étape est lente. La molécule mère (R6G) est facilement oxydable par les radicaux $\cdot\text{OH}$. Cependant, le ralentissement au cours de la deuxième étape est dû probablement à la formation d'une quantité importante des intermédiaires résistants à la dégradation.

En présence de l'anode de BDD, le taux de minéralisation atteint 98,5%. Cependant 62,5% sont minéralisés en présence de l'anode de Pt après 6h de traitement.

L'étude cinétique de la dégradation du R6G à une concentration de 0,26 mM en présence de l'anode de BDD et de Pt a été effectuée. La figure 4.34 représente les résultats obtenus.

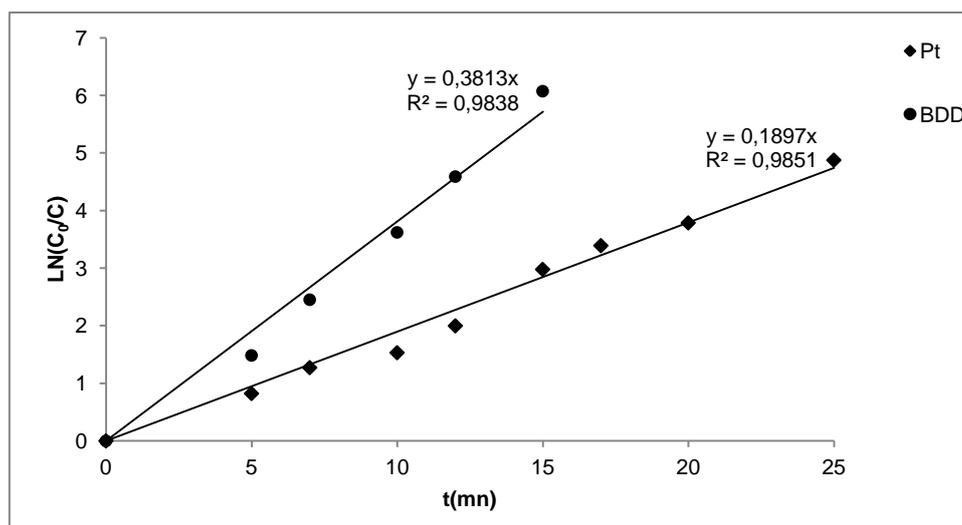


Figure 4.33 : cinétique de dégradation de la R6G en fonction du temps d'électrolyse en utilisant l'anode de Platine (◆), ou l'anode du diamant dopé au Bore (●). [R6G]=0.26 m M, [Fe³⁺]=0,1 mM, [Na₂SO₄]=50 mM ; 500 mA, pH=3, V=230 mL.

Cette figure montre que la vitesse de dégradation de la R6G par le procédé électro-Fenton est beaucoup plus rapide avec l'anode de BDD qu'avec l'anode de Pt (0,313 et 0,1897 mn⁻¹, respectivement). La décoloration de la solution de R6G est totale après 15 min dans le cas de l'anode de BDD. Cependant, en présence de l'anode de Pt, la décoloration est observée après 25 mn. Ce phénomène est dû au pouvoir oxydant plus élevée du BDD comme anode favorisant ainsi la production des radicaux hydroxyles faiblement adsorbés à la surface de l'anode suite à l'oxydation de l'eau (Eq. 4.26). En effet, les radicaux hydroxyles sont formés aussi bien dans le milieu par la réaction de Fenton qu'à la surface de l'anode ayant une haute surtension d'oxygène [163,165, 166].



4.3.3 Détermination de la constante de vitesse absolue

Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives. Leur réactivité se traduit par des constantes de vitesse ($k (\cdot\text{OH}) + \text{substrat}$) comprises entre 10^8 et $10^{10} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces constantes de vitesse sont dites limitées par la diffusion, en d'autres termes par le mouvement des molécules et non par une barrière énergétique (énergie d'activation). Par conséquent, la durée de vie des radicaux

$\cdot\text{OH}$ est extrêmement faible (de l'ordre de quelques nanosecondes) et les distances qu'ils peuvent parcourir sont également très faibles (inférieures à la dizaine de nanomètres). Ce sont donc des radicaux qui diffusent peu et qui réagissent fortement sur le lieu de leur production. Ainsi, l'état quasi-stationnaire peut être appliqué à la concentration des $\cdot\text{OH}$ et la réaction d'oxydation des composés organiques par ces $\cdot\text{OH}$ peut être assimilée à une cinétique de pseudo-premier ordre.

La constante absolue a été déterminée par la méthode de cinétique compétitive entre la R6G et un composé de référence (compétiteur) de constante cinétique absolue connue. Il s'agit de l'acide 4-hydroxybenzoïque (4-HBz) pris comme composé de référence dont la constante de vitesse absolue avec les radicaux hydroxyles est $k_{4\text{-HBz}} = 2,19 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ [167]. Elle est déterminée expérimentalement pour la R6G est de $3,41 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette valeur confirme la forte réactivité et la rapidité de réaction des radicaux hydroxyles sur la molécule de R6G [81].

4.3.4 Identification et évolution des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques détectés lors de la dégradation de la R6G en présence de l'anode de Pt et BDD sont représentés par les figures 4.34 et 4.35, respectivement. Les acides oxalique, glyoxylique, formique et acétique ont été identifiés à des temps de rétention de 8,25, 11,3, 16,3 et 17,6 mn, respectivement, cependant avec des traces de l'acide pyruvique ($t_R = 11,7$ mn) en utilisant l'anode de Pt. Des résultats similaires ont été obtenus en présence de l'anode de BDD, sauf que des traces de l'acide malonique ($t_R = 13,2$ mn), glycolique ($t_R = 14,3$ mn) et succinique ($t_R = 15,4$ mn) apparaissent et disparaissent dans un intervalle de temps très courts.

Les acides carboxyliques commencent à se former dès le début de l'électrolyse, ils atteignent leurs maximums de concentration. Au-delà de ce maximum, la concentration des acides diminue rapidement pour s'annuler sauf celle de l'acide oxalique qui atteint sa valeur maximale de 0,36 mM et 0,38 mM au bout de 10 mn et 25 mn en présence de l'anode de BDD et de Pt, respectivement. Ces concentrations régressent faiblement avec le temps d'électrolyse et restent présents même à la fin du traitement. En effet, il a été démontré que cet acide forme avec le

Fe^{3+} des complexes stables qui possèdent une grande résistance face à l'oxydation par les radicaux hydroxyles [168, 169].

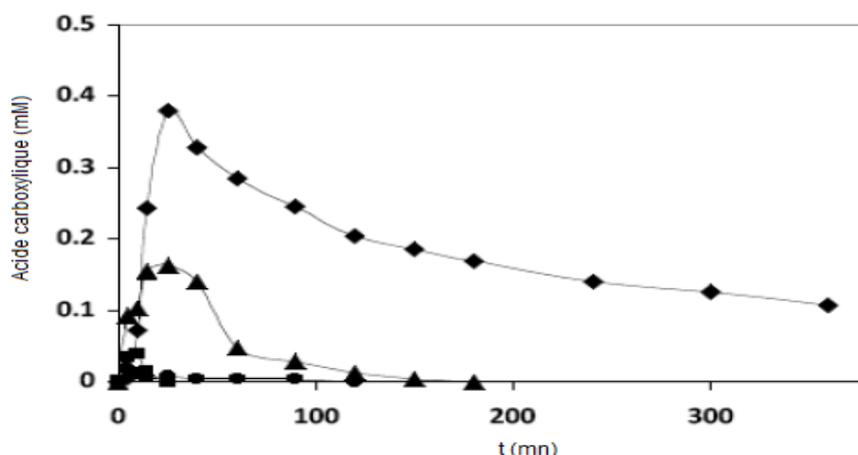


Figure 4.34 : Evolution des acides carboxyliques lors de la minéralisation de la R6G par le procédé électro-Fenton en utilisant l'anode de Pt. $[\text{R6G}] = 0.1 \text{ m M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; 500 mA, pH=3, V=230 mL. Oxalique (◆), formique (●), acétique (▲), glyoxylique (■).

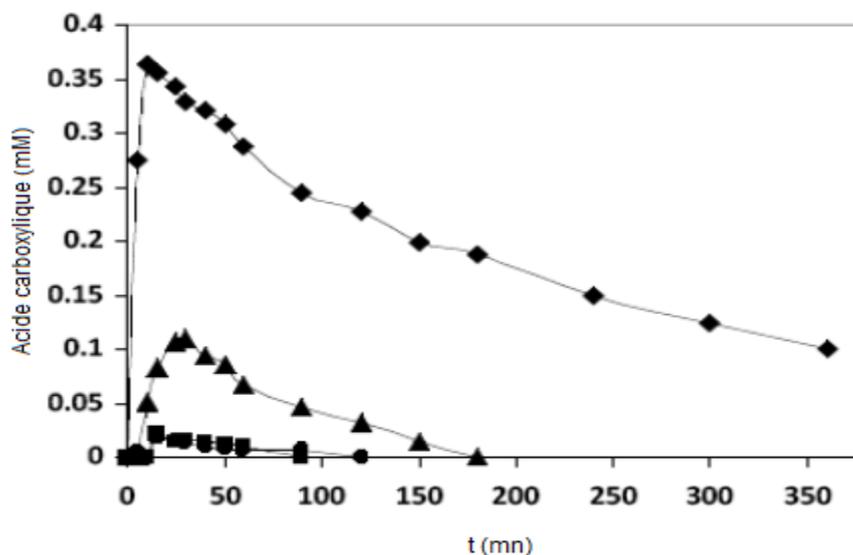


Figure 4.35 : Evolution des acides carboxyliques lors de la minéralisation de la R6G par le procédé électro-Fenton en utilisant l'anode de BDD. $[\text{R6G}] = 0.1 \text{ m M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; 500 mA, pH=3, V=230 mL. Oxalique (◆), formique (●), acétique (▲), glyoxylique (■).

4.3.4 Identification et évolution des ions inorganiques

Le processus de minéralisation de la R6G implique la conversion de la matière organique en CO_2 , H_2O et ions minéraux provenant de la présence des hétéroatomes dans la molécule de départ. Ce comportement a été vérifié dans ce travail pour la molécule de R6G. Un suivi par chromatographie ionique des concentrations de ces ions formés lors de la dégradation de R6G dans les conditions optimales est représenté sur la figure 4.36.

Les ions nitrates et ammonium commencent à se former dès le début de l'électrolyse. La libération des ions ammonium au cours de l'électrolyse est beaucoup plus importante que celle des ions nitrate. En effet, les quantités de NH_4^+ et NO_3^- libérées au bout de 6h d'électrolyse par électro-Fenton (anode de Pt, 500 mA) sont de l'ordre de 0,142 mM et 0,032 mM, respectivement. Ce qui correspond à 71% et 16% de la quantité d'azote initiale de 0,2 mM. Ces deux ions sont issus des deux groupements éthylamines présent dans la structure de la R6G. La réaction de l'atome d'hydrogène H^\bullet sur le groupement RNH_2 , suivie de celle du proton H^+ permet de former l'ion NH_4^+ (Eq.4.24 et 4.25) [170].

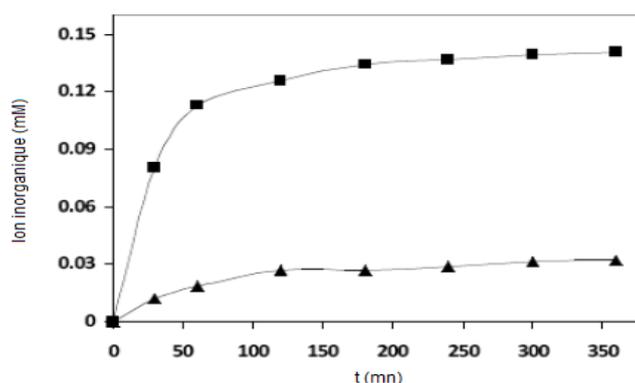
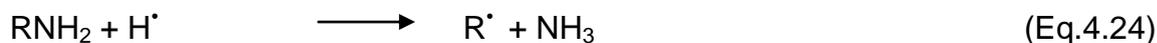


Figure 4.36 : Evolution des ions nitrates et ammonium lors du traitement électro-Fenton de la solution de R6G en utilisant l'anode de Pt. $[\text{R6G}] = 0,1 \text{ m M}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; 500 mA, pH=3, V=230 mL. NO_3^- (▲), NH_4^+ (●).

Cependant, Il a été déjà démontré que lors de l'oxydation des composés organiques azotés, les fonctions amines s'oxydent en ions ammoniums. Une faible quantité des ions ammoniums s'oxydent à leurs tours en donnant les ions nitrates [163, 166].

4.4 Comparaison entre les procédés utilisés

L'élimination de la R6G par le procédé électro-Fenton avec les anodes de BDD et de Pt est traduite par des vitesses rapides ($0,313$ et $0,1897 \text{ mn}^{-1}$, respectivement) et des taux de dégradation impressionnants comparativement aux procédés hétérogènes utilisés (photocatalyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse). En plus, le procédé électro-Fenton permet d'éliminer la quasi-totalité du polluant surtout avec l'anode de BDD (98,5%). Par contre, avec l'anode de platine ce taux atteint 62,5%, ce dernier est sensiblement proche à celui obtenu par le procédé photocatalytique (55%) sous irradiation UV en présence de PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt (figure 4.37).

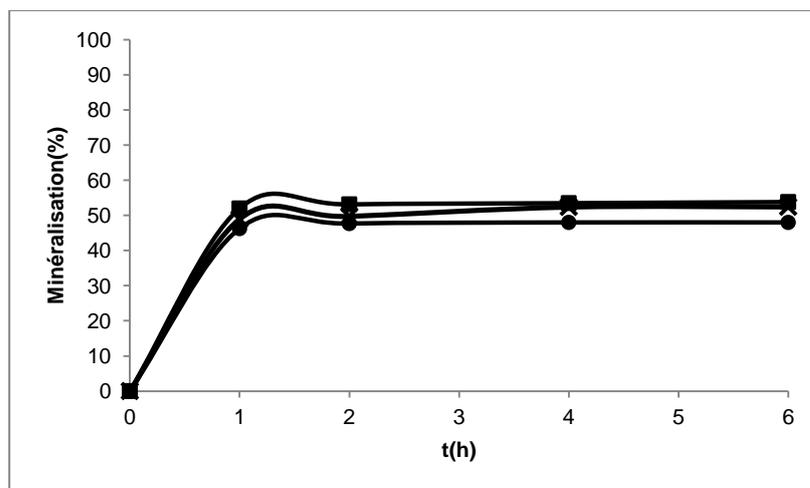


Figure 4.37 : Variation du taux de minéralisation de la R6G en fonction du temps par le procédé photocatalyse sous irradiation UV en présence de : TiO₂-Mt (●), PTP(0,1/10)/TiO₂-Mt (✕) et PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt(■). [R6G]=0,26 m M, pH=5,11.

Néanmoins, les performances du procédé électro-Fenton sont altérées par la quantité de boues induites du réactif de Fenton. La vulgarisation de ce procédé à l'échelle industrielle est entravée par des contraintes réelles comme le coût énergétique élevé, la difficulté de la mise en œuvre, la fragilité et le coût de l'anode de BDD.

Le procédé photocatalytique reste de loin le plus avantageux car il permet de réduire l'impact négatif sur l'environnement en absence de réactifs. En plus, l'utilisation de l'énergie solaire comme source d'irradiation avec un photocatalyseur à base de matière première disponible et à bas prix permet de réduire énormément le coût du traitement. Un avantage certain pour ce type de photocatalyseur est la récupération et la possibilité de sa réutilisation.

CONCLUSION GENERALE

L'activité photocatalytique du $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ a été améliorée par l'insertion du polythiophène comme semi-conducteur. Ces performances ont été exploitées par l'addition de trois tensioactifs de nature différentes : anionique (SDS), cationique (CTAB) et non-ionique (triton). Cependant, le PTP(2/10)-SDS/ $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ s'est montré le plus performant. Ce photocatalyseur a permis d'obtenir des taux d'élimination de la R6G de 83,11 et 74,3 % par le procédé photocatalytique en utilisant deux sources d'irradiation UV et l'autre similaire à la lumière solaire, respectivement. Le procédé sonocatalytique a donné un taux d'élimination de 85%.

Grâce à l'effet synergique du couplage sonophotocatalytique, un taux optimal de dégradation de la R6G de 96% a été atteint.

L'amélioration de l'activité photocatalytique est en parfaite harmonie avec la présence du SDS dans la structure du PTP(2/10)/ $\text{TiO}_2\text{-Mt}$ en tant que tensioactif anionique. La grande mobilité de la charge entre le TiO_2 supporté par la montmorillonite et le polythiophène est assurée par la présence du SDS.

L'étude expérimentale effectuée sur la dégradation de la R6G par le procédé électro-Fenton a permis de montrer que l'intensité du courant optimale est de 500 mA pour une concentration en Fe^{3+} de 0,1 mM et de Na_2SO_4 comme électrolyte de 50 mM à pH=3.

L'effet de la nature de l'anode (Pt ou BDD) a permis de mettre en évidence l'augmentation considérable de l'efficacité de ce procédé en présence de l'anode de BDD notamment à une concentration élevée en R6G (0,26 mM). L'anode de BDD à un pouvoir oxydant élevée favorisant ainsi la génération des radicaux hydroxyles faiblement adsorbés à la surface suite à l'oxydation de l'eau.

La dégradation quasi-totale de la R6G a été confirmée encore une fois par la cinétique de formation des acides carboxyliques, les ions NH_4^+ et NO_3^- formés au cours du traitement par le procédé électro-Fenton dans les conditions optimales.

Un taux de minéralisation de 98,5% a été atteint en présence de l'anode de BDD. De l'autre côté, un taux de 62,5% est obtenu en présence de l'anode de Pt après 6h de traitement.

Le taux de minéralisation de la R6G par le procédé électro-Fenton avec l'anode de platine est comparable à celui trouvé avec photocatalyse par UV (55%). Par contre, les résultats obtenus avec l'anode de BDD sont plus performant.

L'application du procédé électro-Fenton à l'échelle industrielle reste un problème crucial dû à la mise en œuvre des conditions opératoires strictes, à la fragilité de l'anode de BDD ainsi que le coût énergétique élevé.

En ce qui concerne les perspectives, ce travail pourrait être poursuivi par l'étude comparative en utilisant la lumière solaire comme source d'irradiation et avec d'autres polluants organiques notamment sur des effluents réels. Des études complémentaires peuvent être proposées, concernant la réutilisation et la stabilité des photocatalyseurs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Senthilnathan, M., Ho, D. P., Vigneswaran, S., Ngo, H. H., Shon, H. K., "Visible light responsive ruthenium-doped titanium dioxide for the removal of metsulfuron-methyl herbicide in aqueous phase", *Separation and Purification Technology*, V. 75, (2010), 415-419.
2. Rizzo, L, Koch, J., Belgiorno, V., Anderson, M. A., "Removal of methylene blue in a polymethylmethacrylate supported TiO₂ nanofilm", *Desalination*, V. 211, (2007), 1-9.
3. Kangwansupamonkon, W., Jitbunpot, W., Kiatkamjornwong, S., "Photocatalytic efficiency of TiO₂/poly [acrylamide-co-(acrylic acid)] composite for textile dyes degradation", *Polymer Degradation and Stability*, V. 95, (2010), 1894-1902.
4. Malinowska, B., Walendziewski, J., Robert, D., Weber, J. V., Stolarski, M., "The study of photocatalytic activities of titania and titania-silica aerogels", V. 46, (2003), 441-451.
5. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., "Environmental application of semiconductor photocatalysis", *Chemical Reviews*, V. 95, (1995), 69-96.
6. Pan, G. T., Huang, C. M., Chen, L. C., Shiu, W. T., "Immobilixzation of TiO₂ onto nonwoven fiber textile by silica sol: photocatalytic activity and durability studies", *Journal of Environmental Engineering and Management*, V. 16, (2006), 413-420.
7. Kumar, J., Bansal, A., "Dual effect of photocatalysis and adsorption in degradation of azorubine dye using nanosized TiO₂ and activated carbon immobilized with different techniques", *International journal of chemical Tech Research*, V. 2, (2010), 1537-1543.
8. Ping-Feng, F., Zhuo, Z., Peng, P., Xue-gang, D., "Photodegradation of methylene blue in a batch fixed bed photoreactor using carbon fibers supported TiO₂ photocatalyst", *the Chinese journal of process engineering*, V. 8, (2008), 65-71.
9. Chmielarz, L., Gil, B., Kustrowski, P., Piwowarska, Z., Dudek, B., Michalik, M., "Montmorillonite-based porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica-titania pillars synthesis and characterization", *Progress in Solid State*, V. 182, (2009), 1094-1104.

10. Damardji, B., Khalaf, H., Duclaux, L., David, B., "Preparation of TiO₂-Pillared montmorillonite as photocatalyst part II, "Photodegradation of a textile azo dye", Applied Clay Science, V. 44, (2009a), 201-205.
11. Damardji, B., Khalaf, H., Duclaux, L., David, B., "Preparation of TiO₂-Pillared montmorillonite as photocatalyst part I. Microwave calcination, characterization and adsorption of a textile azo dye", Applied Clay Science, V. 44, (2009b), 201-205.
12. Kun, R., Mogyrosi, K., Décaný, I., "Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO₂/montmorillonite nanocomposites. Applied Clay Science, V. 32, (2006), 99-110.
13. Mogyrosi, K., Farkas, A., Dékány, I., "TiO₂-based photocatalytic degradation of 2-chlorophenol adsorbed on hydrophobic clay", Environmental Science&Technology, V. 36, (2002), 3618-3624.
14. Shirini, F., Mamaghani, M., Atghia, S. V., "A mild and efficient method for the chemoselective trimethylsilylation of alcohols and phenols and deprotection of silyl ethers using sulfonic acid-functionalized ordered nanoporous Na⁺-montmorillonite", Applied Clay Science, V. 58,(2012), 58, 67-72.
15. Kaur, S. and Singh, V., "Visible light induced sonophotocatalytic degradation of reactive red dye 198 using dye sensitized", Ultrasonics Sonochemistry, V. 19, (2007), 531-537.
16. Senthilnathan, M., Ho, D. P., Vigneswaran, S., Ngo, H. H., Shon, H. K., "Visible light responsive ruthenium-doped titanium dioxide for the removal of metsulfuronmethyl herbicide in aqueous phase", Separation and purification technology, V. 75, (2010), 415-419.
17. Reddy, K. M., Baruwati, B., Jayalakshmi, M., Rao, M. M., Manorama, S. V., "S-, N- and C-doped titanium dioxide nanoparticles: synthesis, characterization and redox charge transfer study", Journal of Solid State Chemistry, V. 5, (2006), 689-693.
18. Yanagida, S., Senadeera, G. K. R., Nakamura, K., Kitamura, T., Wada, Y., "polythiophene-sensitized TiO₂ solar cells", Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry, V. 166, (2004), 75-80.
19. Witte, K. D., Busuioc, A. M., Meynen, V., Mertens, M., Bilba, N., Tendeloo, G. V., Cool, P., Vansant, E., F., "Influence of the synthesis parameters of TiO₂-SBA-15 materials on the adsorption and photodegradation of rhodamine -6G", Microporous and Mesoporous Materials, V. 110, (2008), 100-110.
20. Zhao, P., Woo, J. W., Park, Y. S., "Synthesis of polymeric phtalocyanine sulfonate photosensitizer and its photodegradation on rhodamine B in aqueous medium", Macromolecular Research, V. 18, (2010), 496-503.

21. David, B., "Sonochemical degradation of PAH in aqueous solution, Part I: Monocomponent PAH solution", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 16, (2009), 260-265.
22. Gao., J., Liu, B., Wang, J., Jin, X., Jiang, R., Liu, L., Wang, B., Xu, Y., "Spectroscopic investigation on assisted sonocatalytic damage of bovine serum albumin (BSA) by metronidazole (MTZ) under ultrasonic irradiation combined with nano-sized ZnO", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, V. 77, (2010), 895-901.
23. Zouaghi, R., David, B., Suptil, J., Djebbar, K., Boutiti, A., Sylvie, Guittonneau, "Sonochemical and sonocatalytic degradation of monolinuron in water", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 18, (2011), 1107-1112.
24. Tang, S. K., Teng, T. T., Alkarkhi, A. F. M., Li, Z., "Sonocatalytic degradation of rhodamine B in aqueous solution in the presence of TiO₂ coated activated carbon", *APCBEE Procedia*, V. 1, (2012), 110-115.
25. Brillas, E., Baños, M. Á., Garrido, J. A., "Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectron-Fenton", *Electrochimica Acta*, V. 48, (2003), 1697-1705.
26. Sirés, I., Guivarch, E., Oturan, N., Oturan, M. A., "Efficient removal of triphenylmethane dyes from aqueous medium by in situ electrogenerated Fenton's reagent at carbon-felt cathode", *Chemosphere*, V. 72, (2008), 592-600.
27. Oturan, N., Zhou, M., Oturan, M. A., "Methomyl degradation by electro-Fenton-like processes: A kinetics study of the effect of the nature and concentration of some transition metal ions as catalyst", *Journal of physical and chemical A*, V. 114, (2010), 10605-10611.
28. Brillas, E., Baños, M. Á., Skoumal, Cabot, P. L., Garrido, J. A., Rodríguez, R. M., "Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectron-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes", *Chemosphere*, V. 68, (2007), 199-209.
29. Madhavan, J., Kumar, P. S. S., Anandan, S., Grieser, F., Ashokkumar, M., "Degradation of acid red 88 by the combination of sonolysis and photocatalysis", *Separation and Purification Technology*, V. 74, (2010), 336-341.
30. Xiong, Z., Cheng, X., Sun, D., "Pretreatment of heterocyclic pesticide wastewater using ultrasonic/ozone combined process", *Journal of Environmental Sciences*, V. 23, n° 5, (2011), 725-730.
31. Gummy, D., Rincon, A. G., Hajdu, R., Pulgarin, C., "Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study", *Solar Energy*, V. 80, (2006), 1376-1381.

32. Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J. F., "Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires", *Journal of Water Science*, V. 22, (2009), 535-564.
33. Renz, C., "Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren", *Helvetica Chimica Acta*, V. 4, (1921), 961-968.
34. Keidel, E. "Die Beeinflussung der Lichtechtheit von Teerfarblacken durch Titanweiss [Influence of titanium white on the fastness to light of coal-tar dyes]", *Farben-Zeitung*, V. 34, (1929), 1242-1243.
35. Doerffler, W., Hauffe, K., "Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces", *Journal of Catalysis*, V. 3 (1964) 156-170.
36. Formenti, M., Juillet, F., Teichner, S.J., "Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris", V. 270C, (1970), 138-141.
37. Formenti, M., Juillet, F., Meriaudeau, P., Teichner, S.J., "Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins", *Chemical Technology*, V. 1, (1971), 680-686.
38. Fujishima A., Honda K., "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, V. 238, n° 5358, (1972), 37-38.
39. Pichat, P., Khalaf, H., Tabet, D., Houari, M., Saidi, M., "Ti-montmorillonite as photocatalyst to remove 4-chlorophenol in water and methanol in air", *Environmental Chemical Letters*, V. 2, (2005), 191-194.
40. Aarthi, T., Madras, G., "Photocatalytic degradation of dye with nano-TiO₂", *Indian Engineering Chemical Research*, V. 46, (2007), 7-14.
41. Ghosh, J., P., Sui, R., Langford, C., H., Achari, G., Berlinguette, C., P., "A comparison of several nanoscale photocatalysts in the degradation of a common pollutant using LEDs and conventional UV light", V. 43, (2009), 4499-4506.
42. Barndök, H., Hermosilla, D., Han, C., Dionysiou, D. D., Negro, C., Blanco, Á., "Degradation of 1,4-dioxane from industrial wastewater by solar photocatalysis using immobilized NF-TiO₂ composite with monodisperse TiO nanoparticles", *Applied Catalysis B: Environmental*, V.180, (2016), 44-52.
43. Suslick, K., S., "The chemical effects of ultrasound", *Scientific American*, (1989), 80-86.
44. Lei, Z., Ghosh, T., PARK, C.-Y., Ze-Da, M., Won-Chun, O., "Enhanced Sonocatalytic Degradation of Rhodamine B by Graphene-TiO₂ Composites Synthesized by an Ultrasonic-Assisted Method", *Chinese Journal of Catalysis*, V. 33, n° 8, (2012), 1276-1283.

45. Adewuyi, Y.G., "Sonochemistry in environmental remediation 2: heterogeneous sonophotocatalytic oxidation processes for the treatment of pollutants in water", *Environmental Science and Technology*, V. 39, (2005), 8557-8570.
46. Suslick, K., S., Didenko, Y., Fang, M., M., Hyeon, T., Kolbeck, K., J., McNamara III, W., B., Mdeleleni, M., M., Wong, M., "Acoustic cavitation and its chemical consequences", *Royal Society*, V. 357, (1999), 335-353.
47. Wu, C., Liu, X., Wei, D., Fan, J., Wang, L., "Photosonochemical degradation of Phenol in water", V.35, n°16, (2001), 3927-3933.
48. Ku, Y., Chen, K.y., Lee, K. C., "Ultrasonic destruction of 2-chlorophenol in aqueous solution", *Water Research*, V. 31, n° 4, (1997), 929–935.
49. Kohno, M., Mokudai, T., Ozawa, T., Niwano, Y., "Free radical formation from sonolysis of water in the presence of different gases", *Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition*, V. 49, n° 2, (2011), 96–101.
50. Alireza Khataee, A., Arefi-Oskoui, S., Karimi, A., Fathinia, M., Hanifehpour, Y., Joo, S. W, "Sonocatalysis of a sulfa drug using neodymium-doped lead selenide nanoparticles", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 27, (2015), 345–358.
51. Suslick K. S., Hammerton D. A., Cline R. E , "The sonochemical hot spot", *Journal of American Chemical Society*, V. 108, (1986), 564.
52. Riesz, P.; Kondo, T. "Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications" *Free Radical Biology & Medicine*, V. 13, (1992), 247.
53. Adewuyi, Y.G., "Sonochemistry: environmental science and engineering applications", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V. 40, (2001), 4681-4715.
54. Pang, Y.L., Abdullah, A.Z., Bhatia, S., "Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater", *Desalination*, V. 277, (2011), 1–14.
55. Alvarez, L. W., "Alfred Lee Loomis Biographical Memoir 1887-1975", *National Academy of Science*, (1980), 309-341.
56. Raffin, J., Peyron, I., Sarfati, A., "Ultrasounds in sterilization: study on recommendations follow-up", *Le Pharmacien Hospitalier*, V. 43, n°173, (2008), 81–86.
57. Nojavan, S., Gorji, T., Davarani, S. S.H., Morteza-Najarian, A., "Solvent selection in ultrasonic-assisted emulsification microextraction: Comparison between high- and low-density solvents by means of novel type of extraction vessel", *Analytica Chimica Acta*, V. 838, (2014), 51–57.

58. Kaneko, S., Gakumazawa, M., Ueha, S., Mori, E., "Ultrasonic welding of plastics 3(on vibration-type tool and jig)", *Ultrasonics International*, V. 87, (1987), 692-697.
59. Cubillana-Aguilera, L.M., Franco-Romano, M., Gil, M.L.A., Naranjo-Rodríguez, I., Hidalgo-Hidalgo de Cisneros, J.L., Palacios-Santander, J.M., New, "fast and green procedure for the synthesis of gold nanoparticles based on sonocatalysis", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 18, n° 3, (2011), 789–794.
60. Khataee, A., Saadi, S., Vahid, B., Joo, W., S., Min, B.K., "Sonocatalytic degradation of Acid Blue 92 using sonochemically prepared samarium doped zinc oxide nanostructures", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 29, (2016), 27–38.
61. Yano, J., Matsuura, J., Ohura, H., Yamasaki, S., "Complete mineralization of propylamide in aqueous solution containing TiO₂ particles and H₂O₂ by the simultaneous irradiation of light and ultrasonic waves", *Ultrasonics Sonochemistry*, V.12, (2005), 197-203.
62. Yehia, F.Z., Eshaq, Gh., Rabie, A.M., Mady, A.H., ElMetwally, A.E., "Sonocatalytic degradation of phenol catalyzed by nano-sized zero valent Cu and Ni", *Desalination and Water Treatment*, (2014), 1–9.
63. Tang, S. K., Teng, T. T., Alkarkhi, A. F. M., Li, Z., "Sonocatalytic degradation of rhodamine B in aqueous solution in the presence of TiO₂ coated activated carbon", *International Journal of Environmental Science and Development*, V. 3, n° 1, (2012), 61-65.
64. Khataee, A., Saadi, S., Safarpour, M., Joo, S. W., "Sonocatalytic performance of Er-doped ZnO for degradation of a textile dye" *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 27, (2015), 379–388.
65. Zhai, Y., Li, Y., Wang, J., Wang, J., Yin, L., Kong, Y., Han, G., Fan, P., "Effective sonocatalytic degradation of organic dyes by using Er³⁺:YAlO₃/TiO₂-SnO₂ under ultrasonic irradiation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 366, (2013), 282–287.
66. Sheydaei, M., Khataee, A., "Sonocatalytic decolorization of textile wastewater using synthesized γ-FeOOH nanoparticles", *Ultrasonics Sonochemistry*, 27, (2015), 616–622.
67. Zhu, L., Chung, J. d., Oh, W. C., "Rapid sonochemical synthesis of novel PbSe-graphene-TiO₂ composite sonocatalysts with enhanced on decolorization performance and generation of ROS", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 27, (2015), 252–261.
68. Kavitha, S.K. Palanisamy, P.N., "Photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of reactive red 120 using dye sensitized TiO₂ under visible light,

International Journal of Civil and Environmental Engineering, V. 3, n°1, (2011), 1-6.

69. Verma, A., Kaur, H., Dixit, D., "Photocatalytic, sonolytic and sonophotocatalytic degradation of 4-chloro-2-nitrophenol", Archives of Environmental Protection", V. 39, n° 2, (2013), 17 - 28.
70. Xie, W., Qin, Y., Liang, D., Song, D., He, D., Degradation of m-xylene solution using ultrasonic irradiation, Ultrasonics Sonochemistry, 18, (2011), 1077-1081.
71. Agarwal, V., Das, S., "Degradation of monocrotophos pesticides using the advanced oxidation method", Journal of Environment and Waste Management, V. 1, n° 1, (2014), 002-010.
72. Mrowetz, M., Pirola, C., Selli, E., "Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO₂". Ultrasonics Sonochemistry, V. 10, (2003), 247-254.
73. Chakma, S., Moholkar, V. S., Investigation in mechanistic issues of sonocatalysis and sonophotocatalysis using pure and doped photocatalysts, Ultrasonics Sonochemistry, V. 22, (2015), 287–299.
74. Walling, C., Weil, T., "Fenton's reagent revisited", International Journal of Chemical Kinetic, V. 6, (1974), 507-516.
75. Luna, A. J., Nascimento, C. A. O., Chiavone-Filho, O., "Photodecomposition of hydrogen peroxide in highly saline aqueous medium", Brazilian Journal of Chemical Engineering, V. 23 n° 03, (2006), 341 - 349.
76. Kesraoui Abdessalem, A., N. Oturan, N., Bellakhal, N., Dachraoui, M., Oturan, A. M., "Experimental design methodology applied to electro-Fenton treatment for degradation of herbicide chlortoluron", Applied Catalysis B Environmental V. 78, n° 3, (2008), 334-341.
77. Kesraoui Abdessalem, A., Oturan, M. A., Nihal Oturan, N., Nizar Bellakhal, N., Dachraoui, M., "Treatment of a pesticides mixture by direct and indirect electrochemical advanced oxidation processes", International Journal of Environmental Analytical Chemistry , V. 90, n°3, (2010), 468-477.
78. Bellakhal, N., Dachraoui, M., Oturan, N., Oturan, M. A., "Degradation of tartrazine in water by electro-Fenton process", Journal de la Société Chimique de Tunisie, V. 8, (2006), 223-228.
79. Annabi, C., Fourcade, F., Soutrel, I., Geneste, F., Floner, D., Bellakhal, N., Amrane, A., "Degradation of enoxacin antibiotic by the electro-Fenton process: Optimization, biodegradability improvement and degradation mechanism", Journal of Environmental Management, V. 165, n° 1, (2016), 96–105.

80. Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P. and Ross, A.B., 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*, V. 17, (1988), 513-886.
81. Khalfaoui, N., Boutoumi, H., Khalaf, H., Oturan, N., Oturan, M. A., "Electrochemical oxidation of the xanthene dye rhodamine 6G by electrochemically advanced oxidation using Pt and BDD anodes", *Current organic chemistry*, V. 16, (2012), 2083-2090.
82. Hammami, S., Bellakhal, N., Oturan, N., Oturan, M. A. Dachraoui, M., "Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated $\cdot\text{OH}$ radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study", *Chemosphere*, V. 73 n° 5, (2008), 678-684.
83. Losito, I., Amorisco, A., Palmisano, F., "Electro-Fenton and photocatalytic oxidation of phenyl-urea herbicides: An insight by liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 79, n° 3, (2008), 224–236.
84. Bansal, P., Chaudhary, G. R., Mehta, S.K., "Comparative study of catalytic activity of ZrO_2 nanoparticles for sonocatalytic and photocatalytic degradation of cationic and anionic dyes", *Chemical Engineering Journal*, V. 280, (2015), 475–485.
85. Samiha Hammami, "Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : application à la dépollution des rejets industriels. Chemical Sciences. Université Paris-Est; Université de Tunis-El Manar, (2008), France.
86. Diebold, U., "Structure and properties of TiO_2 surfaces: a brief review", *Applied Physics A*, V. 76, (2002), 1-7.
87. Zhu, T. and Gao, S. P., "The stability, electronic structure, and optical property of TiO_2 polymorphs", Fudan University, China, (2013), 1-26.
88. Directive 94/36/CE du parlement européen et du conseil du 30 juin 1994, "Les colorants destinés à être employés dans les denrées alimentaires", *Journal Officiel des Communautés Européennes*, N°L237/13, (10 septembre 1994).
89. Maggos, Th., Plassais, A., Bartzis, J. G., Vasilakos, Ch., Moussiopoulos, N., Bonafous, L., "Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO_2 -mortar panels", *Environmental Monitoring and Assessment*, V. 136, n° 1, (2008), 35-44.
90. Miao, L., Su, L. F., Tanemura, S., Fisher, C. A. J., Zhao, L. L., Liang, Q., Xu, G., "Cost-effective nanoporous SiO_2 - TiO_2 coatings on glass substrates with antireflective and self-cleaning properties", *Applied Energy*, V. 112, (2013), 1198-1205.

91. Directive 94/36/CE du parlement européen et du conseil du 30 juin 1994, "Les colorants destinés à être employés dans les denrées alimentaires", Journal Officiel des Communautés Européennes, N°L237/13, 10. 09.1994.
92. Maggos, Th., Plassais, A., Bartzis, J. G., Vasilakos, Ch., Moussiopoulos, N., Bonafous, L., "Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO₂-mortar panels", Environmental Monitoring and Assessment, V. 136, n° 1, (2008), 35-44.
93. El-Mekkawi, D., Galal, H. R., "Removal of a synthetic dye "Direct Fast Blue B2RL" via adsorption and photocatalytic degradation using low cost rutile and Degussa P25 titanium dioxide", Journal of Hydro-environment Research, V.7, n° 3, (2013), 219-226.
94. Zouaghi, R., David, B., Suptil, J., djebbar, K., Boutiti, A., Guittonneau, S., "Sonochemical and sonocatalytic degradation of monolinuron in water", Ultrasonics Sonochemistry, V. 18, n° 5, (2011), 1107-1112.
95. Zhiyonga, Y., Mielczarski, E., Mielczarski, J., Laub, D., Buffat, Ph., Klehm, U., Lee, P. A., Kulik, K. A., Kiwi-Minsker, L., Renkena, A., J. Kiwia, J., "Preparation, stabilization and characterization of TiO₂ on thin polyethylene films (LDPE). Photocatalytic applications", Water Research, V. 41, (2007), 862 – 874.
96. Benoit-Marquié, F., Puech-Costes, E., Braun, A. M., Oliveros, E., Maurette, M. T., "Photocatalytic degradation of 2,4-dihydroxybenzoic acid in water: efficiency optimization and mechanistic investigations", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, V. 108, n° 1, (1997), 65–71.
97. Tang, H., Prasad, K., Sanjinbs, R., Schmid, P. E., L&y, F., "Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films", Journal of Applied Physic, V. 75 n° 4, (15 February 1994), 2042-2047.
98. Azouani, R. "Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible", Thèse de doctorat de l'université Paris 13, (décembre 2009), p.12.
99. Wilson, M. J., "The origin and formation of clay minerals in soils: past, present and future perspectives", Clay Minerals, V. 34, (1999), 7-25.
100. Hassani, A., Khataee, A., Karaca, S., "Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, V. 409, (2015), 149–161.
101. Apps, M. G., Ammit, A. J., Gu, A., Wheate, N. J., "Analysis of montmorillonite clay as a vehicle in platinum anticancer drug delivery", Inorganica Chimica Acta, V. 421, (2014), 513–518.

102. Miyoshi, H., Ohno, H., Sakai, K., Okamura, N., Kourai, H., "Characterization and photochemical and antibacterial properties of highly stable silver nanoparticles prepared on montmorillonite clay in n-hexanol", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 345, (2010), 433–441.
103. Foster, M. D., "The relation between composition and swelling in clays", *Clays and Clay Minerals*, V. 3, (1955), 205-220.
104. M. Gautier, M., "Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets". Thèse de doctorat. Université d'Orléans, (2008), p. 29.
105. Clery, D., "After years in the dark, electric plastic finally shines", *Science*, V. 263, n° 5154, (1994), 1700-1702.
106. Menon, R., Yoon, C. O., Moses, D., Heeger, A. J., "Metal-insulator transition in doped conducting polymer", *Handbook of conducting polymers*; Deuxième ed., Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., Reynolds, J. R., Eds.; Marcel Dekker: New York, (1998), p 29.
107. Ansari, M. O., Khan, M. M., Ansari, S. A., Cho, M. H., "Polythiophene nanocomposites for photodegradation applications: Past, present and future", *Journal of Saudi Chemical Society*, V. 19, (25 June 2015), 494–504.
108. Narula, A. K., Singh, R., Yadav, K. L., Ravat, K. B., Chandra, S., "Effect of synthesis temperature and doping level on conductivity and structure of poly(3-methyl thiophene)", *Applied Biochemistry and Biotechnology*, V.96, n°1, (October 2001), 109-117.
109. Kamat, S. V., Tamboli, S. H., Puri, V., Puri, R. K., Yadav, J. B., Joo, O. S., "Optical and electrical properties of polythiophene thin films: Effect of post deposition heating", *Journal of optoelectronics and Advanced Materials*, V. 12, n° 11, (November 2010), 2301 – 2305.
110. Kattimani, J., T. Sankarappa, T., Ashwajeet, J. S., Ramanna, R., Praveenkumar, K., Chandraprabha, G., "DC Conduction in Polythiophene Nanocomposites doped with V₂O₅", V. 3, n°3, (July 2015), 1-6.
111. Larpent, C., "Tensioactifs", *Les techniques de l'Ingénieur*, dossier K432 (1995).
112. Zhang, W., Li, Y., Wei, L., Fang, Y., "In situ intercalative polymerization of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites by γ - ray irradiation", *Materials Letters*, V.57, (January 2003), 3366-3370.
113. Khalfaoui-Boutoumi, N., Boutoumi, H., Khalaf, H., Bernard, D., "Synthesis and characterization of polythiophene-sodium dodecyl sulphate/titanium dioxide-montmorillonite: application in the sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G", *Applied Clay Science*, V. 80-81, (2013), 56-62.

114. Zhang, A., Zhang, R., Zhang, N., Hong, S., Zhang, M., "Synthesis and characterization of TiO₂-Montmorillonite nanocomposites and their photocatalytic activity", КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ ТОМ, V. 51, n° 4, (2010), 554-557.
115. Song, L., Qiu, R., Mo, Y., Zhang, D., Wei, H., Xiong, Y., Photodegradation of phenol in a polymer-modified TiO₂ semiconductor particulate system under the irradiation of visible light", Catalysis Communications, V. 8, (2007), 429-433.
116. Zhu, Y., Xu, S., Jiang, L., Pan, K., Dan, Y., "Synthesis and characterization of polythiophene/ titanium dioxide composites". Journal of Reactive and Functional Polymer, V. 68, (2008), 1492-1498.
117. Ballav, N., Biswas, M., "A conductive composite of polythiophène with 13X-Zeolite", Materials Science and Engineering B, V. 129, (2006), 270-272.
118. Uygun, A., Turkoglu, O., Sen, S., Yavuz, A. G. Batir, G. G., "The electrical conductivity properties of polythiophene/TiO₂ nanocomposites prepared in the presence of surfactants", Current Applied Physics, V.9, (2009), 866-871.
119. Soma, Y., Soma, M., Furukawa, Y., Harada, I., "Reaction of thiophene and methyl thiophenes in the interlayer of transition-metal ion-exchanged montmorillonite studied by resonance Raman spectroscopy", Clays and Clay Minerals, V. 35, n° 1, (1987), 53-59.
120. Tansil, N. C., Li, Y., Teng, C. P., Zhang, S., Win, K. Y., Chen, X., Liu, X. Y., Han, M.-Y., "Intrinsically colored and luminescent silk", Advanced Materials, V. 23, (2011), 1463-1466.
121. Dietzmann, K., Letko, G., Sokolowski, A., "Mitochondrial membrane potential in living cells: Evidence from studies with rhodamine 6G as fluorescent probe", Journal of Experimental Pathology, V. 31, (1987), 147-151.
122. Pimprikar, G.D., Heitz, J.R., "Observation on unusually high insecticidal activity of the free acid forms of xanthene dyes", J. Miss. Acad. Sci., 29 (1984) 77-80.
123. Hadj Salah, N., Bouhelassa, M., Bekkouche, S., Boultif, A., "Study of photocatalytic degradation of phenol", Desalination, 166, (2004), 347-354.
124. Ballav, N., Biswas, M., "A conducting nanocomposite via intercalative polymerization of thiophene in montmorillonite clay", Synthetic Metals, V. 142, (2004), 309-315.

125. Mo, Z., Lee, K. B., Moon, Y. B., Kobayashi, M., Heeger, A. J., Wudl, F., "X-ray scattering from poly(thiophene): crystallinity and crystallographic structure", *Macromolecules*, V. 18, (1985), 1972–1977.
126. Megherbi, A., Meghabar, R., Belbachir, M., "Preparation and characterization of clay (Maghnite-H)/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)", *Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, V. 3, (2013), 21-27.
127. Nayak, P. S., Singh, B.K., "Instrument characterization of clay by XRF, XRD and FTIR", *Bulletin of Materials Science.*, V. 30, n° 3, (2007), 235-238.
128. Cui, L., Tarte, N.H., Woo, S. I., "Effects of modified clay and properties of PMMA/Clay nanocomposites synthesized by in situ polymerization", *Macromolecules* V. 41, n° 12, (2008), 4268-4274.
129. Jianhua, L., Rong, Y., Songmei, L., "Synthesis and photocatalytic activity of TiO₂/V₂O₅ composite catalyst doped with rare earth ions", *Rare Earths*, V. 25, (2007), 173-178.
130. Kurian, M., Sugunan, S., "Liquid phase benzylation of o-xylene over pillared clays". *Indian Journal of Chemistry*, V. 42A, (2003), 2480-2486.
131. Gnanakan, S. R. P., Rajasekhar, M., Subramania, A., "Synthesis of polythiophene nanoparticles by surfactant-assisted dilute polymerization method for high performance redox supercapacitors", *International Journal of Electrochemical Science*, V. 4, (2009), 1289-1301.
132. Gök, A., Omastová, M., Yavuz, A. G., "Synthesis and characterization of polythiophenes prepared in the presence of surfactants", *Synthetic Metals*, V. 157, n° 1, (2007), 23-29.
133. Damardji, B., Khalaf, H., Duclaux, L., David, B. "Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst part I. Microwave calcinations, characterization, and adsorption of a textile azo dye", *Applied Clay Science*, V. 44, (2009), 201-205.
134. Ouidri, S., Khalaf, H., "Synthesis of benzaldehyde from toluene by a photocatalytic oxidation using TiO₂- pillared clays", *photochemistry and photobiology A: Chemistry*, V. 207, (2009), 268-273.
135. Zhu, Y., Xu, S., Yi, D., "Photocatalytic degradation of methyl orange using polythiophene/titanium dioxide composites", *Reactive & functional polymers*, V. 70, (2010), 282-287.
136. Meguedad, A., Benharrats, N., "Thermal Degradation Behavior of Polythiophene-modified Montmorillonite Nanocomposite", *Journal of Analytical Science & Technology*, 3 (2), (2012), 193-201.

137. Koriche, Y., Darder, M., Aranda, P., Semsari, S., Ruiz-Hitzky, E., "Efficient and ecological removal of anionic pollutants by cationic starch-clay bionanocomposites", *Science of advanced materials*, V. 5, (2013), 994-1005.
138. Le Pluart, L., "Nanocomposites epoxide / amine / Mont- morillonite", Thèse INSA Lyon, (2002).
139. Čík, G., Priesolová, S., Bujdáková, H., Šeršeň, F., Potheöová, T., Krištín, J., "Inactivation of bacteria G^+ -*S. aureus* and G^- -*E.coli* by phototoxic polythiophene incorporation in ZSM-5 zeolite". *Chemosphere*, V 63, (2006), 1419-1426.
140. Dubey, N., Rayalu, S. S., Labhsetwar, N. K., Naidu, R. R., Chatti, R.V., Devotta, S., "Photocatalytic properties of zeolite-based materials for the photoreduction of methyl orange", *Applied Catalysis A: General*, V. 303, (2006), 152-157.
141. Oliveira, E. G. L., Rodrigues Jr, J. J., de Oliveira, H. P., "Influence of surfactant on the fast photodegradation of rhodamine B induced by TiO_2 dispersions in aqueous solution", *Chemical engineering*, V. 172, (2011), 96-101.
142. Asiri, A.M., Al-Amoudi, M. S., Al-Talhi, T. A., Al-Talhi, A. D., "Photodegradation of Rhodamine 6G and phenol red by nanosized TiO_2 under solar irradiation", *Saudi Chemical Society*, V. 15, (2011), 121–128.
143. Abramović, B., Despotović, V., Šojić, D., Rajić, L., Orčić, D., Četojević-Simin, D., "Comparative assessment of the photocatalytic efficiency of TiO_2 wackherr in the removal of clopyralid from various types of water", *Herbicides – Properties, Synthesis and Control of Weeds*, Dr. Mohammed Nagib Hasaneen (Ed.), InTech, ISBN: 978-953-307-803-8, (2012), 176 p.
144. Bansal, A., Sharma, D., Ameta, R. Sharma, H., "Photodegradation of Rhodamine-6G in presence of semiconducting ammonium phosphomolybdate", *International journal of chemistry science*, V. 8, n°4, (2010), 2747-2755.
145. Madhavan, J., Grieser, F., Ashokkumar, M., "Combined advanced oxidation processes for synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments", *Hazardous Materials*, V. 178, (2010), 202-208.
146. Lei, Z., Ghosh, T., Park, C.-Y., Ze-Da, M., Won-Chun, O., "Enhanced sonocatalytic degradation of rhodamine B by grapheme- TiO_2 composites synthesized by an ultrasonic-assisted method", *Chinese journal of catalysis*, V. 33, n° 8, (2012), 1276-1283.
147. Mrowetz, M., Pirola, C., Selli, E., "Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO_2 ", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 10, (2003), 247-254.

148. Yano, J., Matsuura, J., Ohura, H., Yamasaki, S., "Complete mineralization of propylamide in aqueous solution containing TiO₂ particles and H₂O₂ by the simultaneous irradiation of light and ultrasonic waves. *Ultrasonics Sonochemistry*", V. 12, (2005), 197-203.
149. Torres, R. A., Nieto, J. I., Combet, E., Pétrier, C., Pulgarin C., "Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water", *Journal of Applied Catalysis B: Environment*, V. 80, (2008), 168-175.
150. Gallard, H., De Laat, J., Legube, B., "Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation". *New Journal of Chemistry*, V. 22, (1998), 263-268.
151. Oturan, M. A., Pieroten, J. L., Chartin, P., Acher, A. J., Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Environmental Sciences & Technologies*, V. 34, (2000), 3474-3479.
152. Peralta-Hernández, J. M., Martínez-Huitle, C. A., Guzmán-Mar, J. L., Hernández-Ramírez, A., "Recent advances in the application of electro-Fenton and photoelectron-Fenton process for removal of synthetic dyes in wastewater treatment", *Journal of Environment Eng. Management*, V. 19 n° 5, (2009), 257-265.
153. Brillas, E., Sirès, I., Oturan, M. A., "Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry", *Chemical Reviews*, V. 109, (2009), 6570-6631.
154. Dirany, A., Sirès, I., Oturan, N., Oturan, M. A., "Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water", *Chemosphere*, V. 81 n°5, (October 2010), 594-602.
155. Özcan, A., Sahin, Y., Savas, Koparal, A., Oturan, M. A., "Degradation of picloram by the electro-Fenton process", *Journal of Hazardous Materials*, V. 153, (2008), 718-727.
156. Ammar, S., Oturan, M. A., Labiadh, L., Amor Guersalli, A., Abdelhedi, R., Oturan, N., Brillas, E., "Degradation of tyrosol by a novel electro-Fenton process using pyrite as heterogeneous source of iron catalyst", *water research*, V. 74, (2015), 77-87.
157. Zhang, H., Fei, C., Zhang, D., Tang, F., "Dégradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method", *Journal of Hazardous Materials*, V. 145, (2007), 227-232.

158. Randazzo, S., Scialdone, O., Brillas, E., Sires, I., "Comparative electrochemical treatments of two chlorinated aliphatic hydrocarbons. Time course of the main reaction by products", *Journal of Hazardous Materials*, V. 192, (2011), 1555-1564.
159. Yahya, M. Sh., Oturan, N., El Kacemi, K., El Karbane M., Aravindakumar, C.T., Oturan, M. A., "Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products", *Chemosphere*, 117, (2014), 447–454.
160. Oturan, N., Wu, J., Zhang, H., Sharma, V. K., Oturan, M. A., "Electrocatalytic destruction of the antibiotic tetracycline in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes: Effect of electrode materials", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 140–141, (2013), 92– 97.
161. Sopaj, F., Rodrigo, M. A., Oturan, N., Podvorica, F. I., Pinson, J., Oturan, M. A., "Influence of the anode materials on the electrochemical oxidation efficiency. Application to oxidative degradation of the pharmaceutical amoxicillin", *Chemical Engineering Journal*, V. 262, (2015), 286–294.
162. Gandini, D., Mahé, E., Michaud, P.A., Haenni, W., Perret, A., Comninellis, Ch., "Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment", V. 30, (2000), 1345-1350.
163. Panizza, M., Michaud, P.A. , Cerisola G. , Comninellis, Ch., "Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, V. 507, (2001), 206–214.
164. Gandini, D., Michaud, P.A., Duo, I., Mahé, E., Haenni, W., Perret, A., Comninellis, C., "Electrochemical Behavior of Synthetic Boron-Doped Diamond Thin Film Anodes", *New diamond and Frontier Carbon Technology*, V.9, (1999), 303-316.
165. Brillas E., Sires I., Arias C., Cabot P.L., Contellas F., Rodriguez R.M., Garrido J.A., "Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode", *Chemosphere*, V. 58, (2005), 399.
166. Martinez-Huitle, C.A., Ferro, S., De Battisti, A., "Electrochemical incineration of oxalic acid: Role of electrode material", *Electrochem. Acta*, V.49, (2004), 4027-4034.
167. De Heredia, J. B., Torregrosa, J., Dominguez, J. R., Peres, J. A., kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere*, V. 45 (2001), 85-90.
168. Boye, B., Dieng, M. M., Brillas, E., "Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectron-Fenton treatments of 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 557, (2003), 35-146.

169. Oturan, M.A., Pimentel, M., Oturan N., Sirés I., "Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment", *Electrochimica Acta*, V. 54, (2008b), 173-182.
170. Oturan, M. A., Mouchel, J. M., "Pesticides: impacts environnementaux, gestion et traitements", Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, France, ISBN:978-2-85978-431-7, (2007), 129-130.

APPENDICE A

LISTE DES ABREVIATIONS

A.1 Lettres grecques

ξ : Potentiel zêta (mV)

μm : Micromètre

λ : Longueur d'onde

θ : Angle de diffraction (degré)

A.2 Liste des abréviations

Å : Angström

ATG : Analyse thermique gravimétrique

BDD: Boron Doped Diamond

BET: Brauner-Emmett-Teller

CB: Bande de conduction

CLHP : Chromatographie Liquide à Haute Performance

COT : Carbone Organique Total

C_p : Capacité calorifique de l'eau à pression constante ($4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

CTAB : Cetyl trimethyl ammonium bromide.

d : Distance interréticulaire (Å)

DRX : Diffraction des rayons X

EF: Electro-Fenton

E_g :Energie gap

eV: Electronvolt

HOMO : L'orbital occupée de plus haute énergie (Highest Occupied Molecular Orbital)

I : Intensité de courant

IRTF : Infrarouge à Transformé de Fourier

4-HBz : Acide 4-hydroxybenzoïque

k_{abs} : Constantes de vitesse Absolue

k_{app} : Constantes de vitesse Apparentes

kHz : Kilo Hertz

LUMO : L'orbital vide de plus basse énergie (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

m : Masse en gramme

mA : Milli Ampère

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique à transmission

Mt : Montmorillonite

mn : Minute

O : Géométrie octaédrique

P_c : Puissance calorimétrique (W)

P_E : Puissance électrique (W)

PFT : poly-(Fluorene-co-thiophene)

pH_{PCN} : pH au point de charge nulle

Phot. : Photocatalyse

POA : Procédés d'Oxydation Avancée

PTP(0,1/10)/TiO₂-Mt: Polythiophène intercalé dans la montmorillonite pontée au titane avec un rapport massique (PTP/TiO₂-Mt= 0,1/10)

PTP(0,1/10)-Triton/TiO₂-Mt : Le polythiophène et le tensioactif triton X114 intercalé dans la montmorillonite pontée au titane avec un rapport massique (PTP-triton/TiO₂-Mt= 0,1/10)

PTP(2/10)-CTAB/TiO₂-Mt : Le polythiophène et le tensioactif CTAB intercalé dans la montmorillonite pontée au titane avec un rapport massique (PTP-CTAB/TiO₂-Mt= 2/10)

PTP(2/10)-SDS/TiO₂-Mt : Le polythiophène et le tensioactif SDS intercalé dans la montmorillonite pontée au titane avec un rapport massique (PTP-SDS/TiO₂-Mt= 2/10)

ppm : Partie par million (mg.L⁻¹)

Pt : Platine

PTP : Polythiophène

R6G : Rhodamine 6G

SDS : Dodecyl Sulfate de sodium

SC : Semi-conducteur

T : Géométrie tétraédrique

TA : Tensioactif

TiO₂-Mt : Montmorillonite pontée au titane

TOT : Géométrie formée par la combinaison tétraédrique, octaédrique et tétraédrique.

TP : Thiophène

UV : Ultraviolet

V : Volt

V/ENH : Volt/ Électrode Normale à Hydrogène

VB : Bande de valence

W : Watt

APPENDICE B

BILAN SCIENTIFIQUE

Les résultats obtenus dans cette étude ont fait l'objet de deux publications internationales et ont été communiqués dans des manifestations scientifiques nationale et internationales.

B.1 Publications internationales

1. Khalifaoui, N., Boutoumi, H., Khalaf, H., Oturan, N., Oturan, M. A., "Electrochemical oxidation of the xanthene dye rhodamine 6G by electrochemical advanced oxidation using Pt and BDD anodes", Current organic chemistry, V. 16, (2012), 2083-2090.
2. Khalifaoui-Boutoumi, N., Boutoumi, H., Khalaf, H., Bernard, D., "Synthesis and characterization of polythiophene-sodium dodecyl sulphate/titanium dioxide-montmorillonite: application in the sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G", Applied Clay Science, V 80-81, (2013), 56-62.

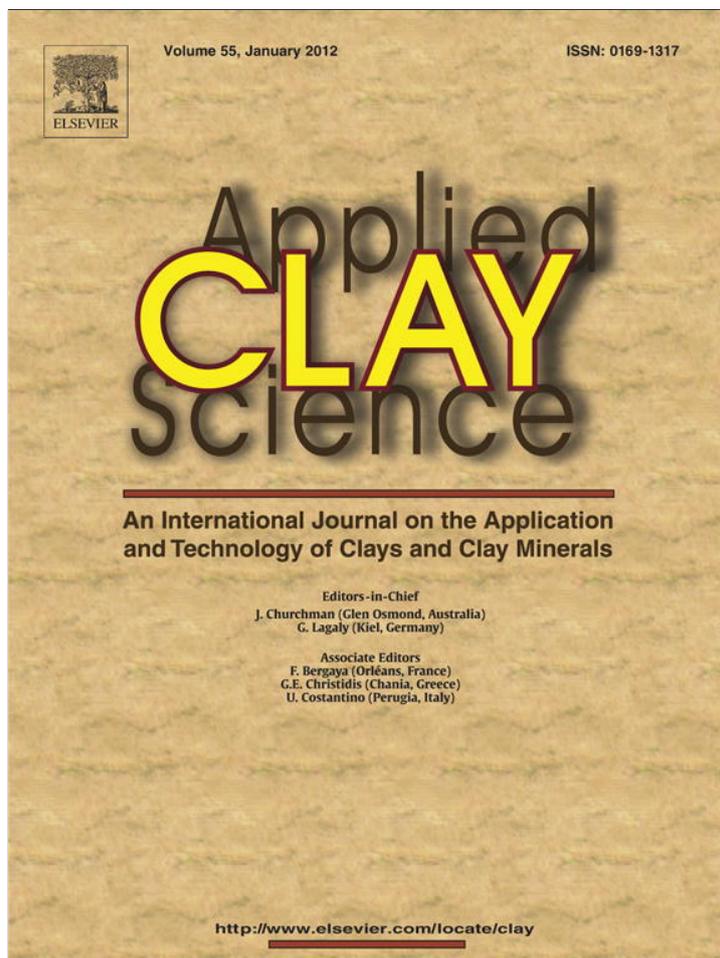
B.2 Communications internationales

1. Khalifaoui, N., Khalaf, H., "Synthèse et caractérisation de nanocomposite polythiophène /montmorillonite-TiO₂: Application à la sonophotodégradation de la rhodamine 6G, X^{ème} symposium international", Environnement, catalyse et génie des procédés, FMPF-Fès, 24-25 avril 2012.
2. Khalifaoui, N., Boutoumi, H., Khalaf, H., Bernard, D., "Dégradation sonophotocatalytique de la Rhodamine 6G, à partir de la montmorillonite pontée TiO₂/SDS/polythiophène", JSUP2 à Chambéry, Bourget du lac/FRANCE, 11-12 juin 2013.

B.3 Communications nationales

1. Khalfaoui N. Pr. KHALAF Hussein, "La Chimie et ses Applications", 2^{ème} Semaine Nationale de la Recherche Scientifique, Réadh Elfath Alger, 13-17 Mars 2011.
2. Khalfaoui, N., Boutoumi, H., Boukhatem, H., Djouadi, L., Khalaf, H., "Elaboration of a novel hybrid material montmorillonite-TiO₂/ polythiophène", 3^{ème} Journée scientifique sur le Génie des Procédés JSGP3-2012, Univ. Blida1, 19 Novembre 2012.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/authorsrights>



Research paper

Synthesis and characterization of TiO₂–Montmorillonite/Polythiophene–SDS nanocomposites: Application in the sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G



Nadjia Khalfaoui-Boutoumi ^a, Hocine Boutoumi ^a, Hussein Khalaf ^{a,*}, Bernard David ^b

^a Laboratory of Chemical Engineering (LCE), Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering Sciences (FES), University of Saad Dahlab of Blida, P.O. Box 270, 09000 Blida, Algeria

^b Laboratory of Molecular Chemistry and Environment (LMCE), University of Savoie, Savoie Technolac, 73376 Le Bourget du Lac Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 April 2012

Received in revised form 5 May 2013

Accepted 7 June 2013

Available online xxxx

Keywords:

Montmorillonite

Rhodamine 6G

Hybrid material

Polythiophene

TiO₂

Sonophotocatalysis

ABSTRACT

Titanium dioxide–montmorillonite/Polythiophene–sodium dodecyl sulphate (TiO₂–Mt/PTP–SDS) nanocomposites were synthesized via the in situ intercalative oxidative polymerization of thiophene (TP) in TiO₂–Mt clay and CHCl₃ solvent using anhydrous ferric chloride (FeCl₃) at ambient temperature for 24 h in the presence of anionic surfactant SDS at a ratio by mass of 20% of TP/TiO₂–Mt. The TiO₂–Mt was obtained by the modification of sodium montmorillonite (Na–Mt) with titanium isopropoxide (Ti (OPr)ⁱ₄) at 50 °C for 3 h. The products obtained were characterized using different techniques, such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Fluorescence Analysis (XRF), X-ray diffraction (XRD), and Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM), which proved the successful intercalation of polythiophene in the TiO₂–MT in the presence of anionic surfactants. The degradation of rhodamine 6G (R6G) in aqueous solutions was investigated kinetically in the presence of catalysts under Sun-test simulator at 400 W/m², sonocatalysis at 500 kHz (30 W), and sonophotocatalysis. The findings revealed that the TiO₂–Mt/PTP20%–SDS catalyst exhibited good levels of photocatalytic, sonocatalytic, and sonophotocatalytic degradability for R6G. The synergistic effect between the two techniques was observed using TiO₂–Mt/PTP20%–SDS (w %) as a catalyst, and the kinetic results indicated that enhanced degradation rate constants were achieved particularly with sonophotocatalytic processes.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Among the various processes employed in water treatment, heterogeneous semiconductor photocatalysis has often been reported to offer a number of key advantages, including the possible use of solar irradiation, operation at ambient conditions, and reuse of the catalyst. Heterogeneous photocatalysis is a process wherein the irradiation of a wide-band gap semiconductor, such as TiO₂, with light result in excited electron-hole pairs that can be conveniently applied to produce electricity in solar cells, initiate photoinduced superhydrophilicity that involves surface bound redox reactions (Cap et al., 2004), generate specific catalytic reactions and chemical processes, such as organic synthesis, or to promote the degradation of pollutants.

In this context, the degradation of industrial dyes has triggered extensive research aiming to search for viable alternative methods for industrial dye waste removal that can compensate for the inadequacies associated with the conventional procedures used for the purification of industrial water wastes. Industrial dye wastes can pose serious challenges to human health, aquatic life and the environment. Of particular relevance to this issue, TiO₂ nanoparticles have often been reported

to constitute good photoactive materials for application in the removal of organic pollutants (Hoffmann et al., 1995; Pan et al., 2006). They can be suitably employed in complementary processes for the detoxification of drinking water and decontamination of industrial wastewaters (Erdemoglu et al., 2008; Kangwansupamonkon et al., 2010; Lathasree et al., 2004; Song et al., 2007; Tang et al., 2007; Vohra and Tanaka, 2003).

Commercial products of TiO₂ photocatalysts are, however, usually small sized particles that can agglomerate in aqueous solutions, which often lead to decreased photocatalytic activities and impede their after-use recovery. The use of those particles in wide scale industrial applications has also been limited because of their tendency to accumulate, which often creates troublesome problems, such as instrument blockage and malfunction. Moreover, as TiO₂ can absorb and be activated by UV light of $\lambda < 395$ nm, it can make use of only about 4% of the solar energy that reaches the earth. Considerable efforts have, therefore, been made to overcome these shortcomings. Several proposals have been made to overcome the first limitation, including the use of support materials for TiO₂ photocatalysis. In fact, various materials, such as activated carbon (Kumar et al., 2010; Ping-Feng et al., 2008), silica (Chmielarz et al., 2009), and Mt (Damardji et al., 2009a, 2009b; Kun et al., 2006; Mogyrosi et al., 2002; Shirini et al., 2012), were proposed as TiO₂ supports to condense pollutants in bulk solution for degradation. Likewise, several attempts have been made to address the second problem,

* Corresponding author. Tel./fax: +213 25 43 36.

E-mail address: khalafh@hotmail.com (H. Khalaf).

including ion doping (Reddy et al., 2006; Senthilnathan et al., 2010), dye-sensitization (Kaur and Singh, 2007), and polymer-sensitization (Shoubin et al., 2007; Witte et al., 2008; Yanagida et al., 2004; Zhang et al., 2009; Zhao et al., 2010; Zhu et al., 2010). In this respect, polythiophene and its derivatives, among several other conjugated polymers, have often been reported to offer the advantage of possessing high absorption coefficients in the visible light region, which, compared to other organic photosensitizer materials, bring higher mobility of charge transport and better stability during the reaction process (Chen et al., 2008; Uygun et al., 2009).

Furthermore, the combination of sonolysis with other advanced oxidation processes, such as Fenton (Özdermir et al., 2011), Ozone (Xiong et al., 2011), and photocatalysis (Kritikos et al., 2007; Pang et al., 2011; Park, 2009; Torres et al., 2008; Wang et al., 2011), has been shown to offer promising opportunities for the enhancement of the degradation of recalcitrant organic pollutants from wastewaters.

In a sonochemical process, acoustic cavitation bubbles form, develop, and collapse in extremely small intervals of time, releasing large magnitudes of energy (high temperature and pressure) and, thus, producing oxidizing agents, such as H^\bullet , HO^\bullet , O^\bullet , and H_2O_2 via the following chain reaction (Eq. (1.1)–(1.3)) (Sekiguchi et al., 2011):



When sonication is added to the photocatalytic system, significant changes are produced. The transformation of organic products occurs through reactions with hydroxyl radicals generated from the collapsing bubbles. Further, concentration of the organic material decreases as hydroxylation progresses.

The synergistic effects between photocatalysis and sonocatalysis may be attributed to several factors, such as the increased amounts of the reactive radical species inducing the oxidation of the substrate and the degradation of intermediates (Mrowetz et al., 2003), the acceleration of the mass transport of chemical species between the solution phase and the photocatalyst surface and vice versa (Mrowetz et al., 2003), and the reduction in the recombination of excited electrons and holes on the photocatalyst as a result of electron trapping by the residual H_2O_2 generated to produce additional $^{\bullet}OH$ (Yano et al., 2005), which can be quantified as the normalized difference between the rates constant obtained under sonophotocatalysis and the sum of those obtained under separate photocatalysis and sonocatalysis [Formula (1)].

$$Synergy = \frac{k_{US-ST} - (k_{ST} + k_{US})}{k_{US-ST}} \quad (1)$$

Considering the adverse effects that industrial dye wastes pose with regards to human health and the environment and in light of the new promising opportunities that TiO_2 -based photocatalysis and sonocatalysis might open for the efficient, cost-effective, and eco-friendly degradation of those wastes, the present study was undertaken with the aim of investigating the viability and gain effects of a novel hybrid material, namely TiO_2 -Mt/PTP-SDS. The latter was prepared by the in situ chemical oxidative polymerization of thiophene (TP) and anionic surfactant (SDS) into the matrix of TiO_2 -Mt at a ratio by mass of 20% of TP/ TiO_2 -Mt (prepared in first step with montmorillonite and titanium isopropoxide) using $FeCl_3$ as an oxidant in chloroform. A thorough structural characterization was performed using several techniques, such as FTIR, XRF, XRD, and ESEM. R6G was selected as a model dye to test the synthesized photocatalysts under various conditions. Different treatments were assayed, namely photocatalysis

in Sun-test (ST), sonocatalysis (US), and a combination of photocatalysis and sonocatalysis (US-ST).

2. Experimental

2.1. Materials

A bentonite clay sample from the Roussel deposit of Maghnia (Algeria) was used. It was purified using a sedimentation process to obtain a purified bentonite with high montmorillonite content. Some samples of pure bentonite were modified through cation exchanged with 1 M sodium chloride solution to obtain Na-Mt (Khalaf et al., 1997). HCl was purchased from Biochem Chemopharma Co. (Bourgogne, France). Titanium (IV) isopropoxide [$Ti(OPr^i)_4$] (100%), and sodium dodecyl sulphate ($CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$, SDS) were acquired from Prolabo (Paris, France). Ferric chloride anhydrous was obtained from Fluka A.G., Chemische Fabrik (Bucks, SG, Switzerland), and thiophene was from Acros Organics (USA). High-performance liquid chromatography (HPLC) grade anhydrous chloroform, acetone, and methanol were purchased from Sigma Chemicals Company (St. Louis, MO, USA). A P-25 TiO_2 photocatalyst was obtained from Degussa Corp. (Parsippany, NJ, USA).

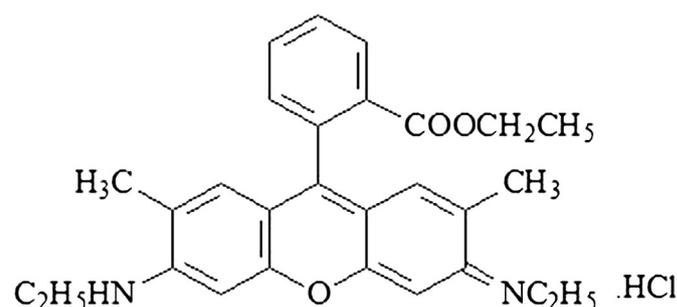
R6G, with a chemical formula of $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ (Scheme 1), a molar mass of 479.02 g/mol, and a CAS registry number of 989-38-8, was purchased from Sigma-Aldrich (India). It was used without further purification. The desired concentration of R6G was prepared with ultrapure water obtained from a Millipore Simplicity 185 system.

2.2. Preparation of TiO_2 -Mt

The TiO_2 -Mt was prepared using the sol-gel method (Sterte, 1986) with a molar ratio of 4 for an $HCl/Ti(OPr^i)_4$ and 10 for a $Ti/Na-Mt$ (Damardji et al., 2009a, 2009b; Del Castillo et al., 1997; Valverde et al., 2002, 2003). The reaction temperature was controlled at 50 °C with a continuous mechanical agitation for 3 h. The solids from the final solution were centrifuged and purified several times with distilled water. The solid product was dried in vacuum at 50 °C for 24 h and submitted to calcination in a microwave apparatus at 900 W for 10 min.

2.3. Synthesis of TiO_2 -Mt/PTP20%-SDS

An amount of 25 mL of anhydrous chloroform was poured into a conical flask containing 2 g of TiO_2 -Mt (desiccated at 100 °C for 3 h before use) and then dispersed for 15 min using ultrasonic vibrations. The thiophene monomer and SDS surfactant were added successively in the mixture, at a molar ratio of 7:1 of monomer: surfactant (Uygun et al., 2009) (the ratio by mass of TP/ TiO_2 -Mt was 20%), with magnetic stirring for 2 h to reach an adsorption equilibrium of monomer and surfactant into the interlayer spaces and on the surface of TiO_2 -Mt. A predetermined amount of ferric chloride was then dispersed in 10 mL



Scheme 1. Khalfaoui-Boutoumi et al.

of chloroform and added to the mixture of TiO₂-Mt and monomer of thiophene with a molar ratio of oxidant:monomer of 5:2 (Uygun et al., 2009). The solutions in the three containers were stirred for 24 h at room temperature. The color of the mixture changed gradually into yellow, green, and then black. The reaction of oxidative polymerization was stopped with pouring 20 mL of acetone in the mixture solution, and "reddish-brown" species appeared as its reduced form (Soma et al., 1987; Zhu et al., 2008). A powdered product was filtered, immersed in excess of methanol in ultrapure water to remove impurities, and then dried under vacuum at 50 °C to constant mass.

2.4. Characterization

The FTIR spectra were recorded between 400 cm⁻¹ and 4000 cm⁻¹. KBr pellets were prepared using dried samples, and the FTIR spectra were measured on a JASCO 4200 spectrometer. The chemical compositions of the natural and modified materials were determined with XRF, using a PW 4025 Mini Pal spectrometer (Philips). The XRD experiments were carried out using a X-ray diffractometer (D8 ADVANCE, BRUKER AXS) with CuK- α radiation ($\lambda = 0.1542$ nm), 40 kV, 35 mA, and at a scan rate of 0.02° 2 θ S⁻¹ in the region of (0–30) 2 θ . The basal spacing (d) was calculated from the (001) reflection via the Bragg equation ($\lambda = 2d \sin \theta$). The samples were imaged using an Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM, Electro-Scan, Model E3).

2.5. Photochemical, sonochemical, and sonophotochemical experiments

All photolysis, photocatalysis, sonolysis, and sonophotocatalysis experiments involved the addition of an appropriate quantity of catalyst to 200 mL of R6G at a desired concentration. Photocatalytic activity was tested by mixing the catalyst with an aqueous solution of R6G in a cylindrical glass container with the temperature of the irradiated solutions being maintained at 17 ± 3 °C. The aqueous dispersion was stirred for 1 h in darkness to allow for the equilibration of the system after the adsorption of the dye. The reaction mixture was then illuminated in a CPS + ATLAS Sun-test simulator with a radiation intensity of 400 W·m⁻² equipped with a Xenon lamp (irradiance between 250 and 765 W·m⁻²) and a cut-off at $\lambda = 290$ nm.

The sonochemical system consisted of a cylindrical glass with a capacity of 500 mL and an internal diameter of 6.1 cm, and equipped with a water-circulating jacketed reactor to maintain the temperature at 17 ± 3 °C. Ultrasonic waves with a frequency of 500 kHz and 30 W were emitted from the bottom of the reactor through a ceramic piezo-electric disc (diameter 4 cm) fixed on a Pyrex plate vibrating in perpendicular direction away from the reactor bottom. Ultrasonic energy dissipated in the reactor was estimated for the corresponding volume employed using the calorimetric method (Mason et al., 1992). The sonophotocatalytic experiments were carried-out using the ultrasonic reactor placed into the CPS + ATLAS Sun-test simulator.

The reaction kinetics was studied using different catalysts. Samples were withdrawn at regular intervals of time and filtered through 45 μ m membrane nylon for analysis by Shimadzu UV-2101 PC UV-Visible spectrophotometer, with scanning from 200 nm to 800 nm and maximum absorption wavelength monitoring at 527 nm. The R6G concentrations during degradation were determined using a calibration curve (Fig. 5) based on absorbance of standard dye solutions with different concentrations. Accordingly, the R6G concentration could be calculated from the equation $y = 0.1818 \times$. The degradation rate of the R6G solution was calculated by the following formula.

$$\%D = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

where D refers to dye degradation, and C_0 and C to the concentration of the R6G solution in adsorption equilibrium before and after irradiation,

respectively. The pH of the solution was measured by using a Eutech Instruments Syberscan pH 1500 digital pH meter at 25 °C.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the catalysts

The infrared spectra of Na-Mt, TiO₂-Mt, and TiO₂-Mt/PTP20%-SDS are shown in Fig. 1 (curves a, b, and c, respectively). The spectrum of the TiO₂-Mt (Fig. 1b) exhibits the characteristic transmittance peaks of Na-Mt (Fig. 1a), with the appearance of an absorption band at 423.37 cm⁻¹ attributed to the Ti–O stretching vibration. A broad absorption band was observed in the range of 1825–3736 cm⁻¹ (Fig. 1b) and was ascribed to the introduction of –OH groups of the pillar, described as a pillaring effect in previous studies (Kurian and Sugunan, 2003) dealing with the insertion of TiO₂ in Mt. A peak was observed at 662 cm⁻¹, which was indicative of C–S stretching in the thiophene ring (Fig. 1c). Several low intensity peaks were observed in the region of 2800–3100 cm⁻¹, which can be attributed to aromatic C–H stretching vibrations (Shoubin et al., 2007). The large descending base line in the region of 2000–4000 cm⁻¹ was attributed to the free-electron conduction in the doped polymer (Gnanakan et al., 2009).

The chemical compositions of crude bentonite, Na-Mt, and Mt intercalated with titanium dioxide are given in Table 1. The crude bentonite consisted mainly of SiO₂ and Al₂O₃ with low content in terms of the other oxides. The Na₂O content was noted to increase by 10% with cationic exchange treatment. After the intercalation of TiO₂ in Mt, the TiO₂ content attained 56% in the TiO₂-Mt catalyst.

Fig. 2 illustrates the XRD patterns of bentonite, Na-Mt, and TiO₂-Mt over a 2 ≤ 2 θ ≤ 10 angular range. The basal spacing of bentonite was observed to decrease from 14.73 Å (2 θ = 6°) to 12.6 Å (2 θ = 7.02°) following treatment with NaCl and purification to produce Na-Mt. The basal spacing became wider than the one attained with the intercalation of TiO₂ [from 12.6 Å (2 θ = 7.02°) to 15.72 Å (2 θ = 5.62°)]. With the insertion of polythiophene and SDS into the interlamellar layer of TiO₂-Mt, small increases in term of basal spacing were recorded in the TiO₂-Mt/PTP20%-SDS ($d = 15.95$ Å, 2 $\theta = 5.54^\circ$). Over a 20 ≤ 2 θ ≤ 30 angular range, The XRD patterns of Na-Mt, TiO₂-Mt, TiO₂-Mt/PTP20%-SDS, and TiO₂-P25 (Fig. 3) were illustrated to obtain information about the presence of TiO₂ and PT in the samples compared with TiO₂-P25. The peak of the anatase phase (at 2 θ = 25.34°) of TiO₂-P25 (Fig. 3e) was noted at the same peak angle positions in the XRD patterns of TiO₂-Mt and TiO₂-Mt/PTP20%-SDS (Fig. 3c and d, respectively). The intensity of the peak at about 2 θ = 25.34° in the XRD pattern of the TiO₂-Mt/PTP20%-SDS was slightly higher than in TiO₂-Mt, presumably due to the presence of polythiophene.

The SEM micrograph of crude bentonite (Fig. 4a) revealed a micro-inhomogeneous structure through the existence of Mt and macro-grains with micrometer sizes, such as quartz and feldspar particles, pure water,

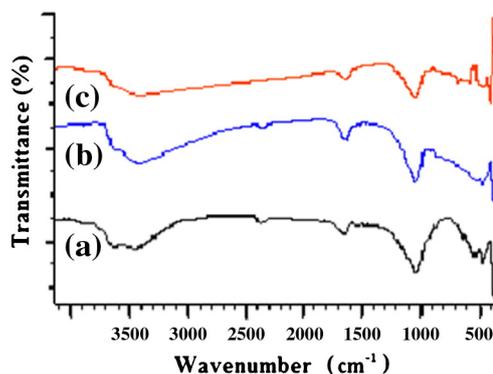


Fig. 1. FTIR spectra of Na-Mt (a), TiO₂-Mt (b), and TiO₂-Mt/PTP20%-SDS (c).

Table 1
XRF-analysis of the bulk materials (crude bentonite, Na-Mt, and TiO₂-Mt).

Samples\oxides (%)	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Crude bentonite	9 ± 0.4	3 ± 0.1	19.0 ± 1.1	60.8 ± 5.1	1.90 ± 0.2	0.46 ± 0.1	0.41 ± 0.1	5.22 ± 0.3
Na-Mt	19 ± 0.8	1 ± 1.0	17.0 ± 0.8	52.0 ± 4.0	1.10 ± 0.2	0.44 ± 0.1	0.37 ± 0.1	9.07 ± 0.4
TiO ₂ -Mt	18 ± 0.8	0 ± 0.0	5.7 ± 0.3	16.0 ± 0.7	0.27 ± 0.0	0.09 ± 0.0	56.6 ± 4.5	2.80 ± 0.1

The values which represent the mean of three replicates and ± standard errors are reported.

and air. The pure sodium Mt was obtained after Na⁺ exchange and purification (Fig. 4b). A further SEM analysis of the material structure, shown in Fig. 4c, indicated that particle size distribution was uniform and a lumpy aggregate formed agglomeration of small composite particles cemented together with the intercalation of titanium dioxide in the interlayer spacing of Mt. The thiophene polymer was better uniformly distributed on the surface of TiO₂-Mt material with the presence of SDS (Fig. 4d). The incorporation of PT and surfactant in the matrix of TiO₂-Mt exerted a significant effect on the morphology of the material, which proved the successful modification of TiO₂-Mt by PT and the SDS surfactant.

3.2. Photocatalytic, sonocatalytic, and sonophotocatalytic degradation experiment

Before each experiment, the R6G and catalyst solutions were first stirred for 1 h in the dark to reach an adsorption-desorption equilibrium. Dubey et al. (2006) reported that the adsorption of organic pollutants on the surface of photocatalyst is helpful to prevent the recombination of photoinduced electron and hole. The concentration of R6G in the solution after the initial adsorption was taken as the initial concentration. In the absence of the catalyst and with irradiation by light or ultrasound, no significant degradation of the R6G was observed. Hence, when the catalysts were irradiated by simulated sunlight, the degradation of R6G can be attributed to the catalytic effect. HO[•] and superoxide free radicals were generated by simulated solar irradiation in the presence of catalysts. They are produced when the H₂O gets the electron, which is excited from the valence band of polythiophene and transferred to the conduction band of TiO₂ (Fox and Dulay, 1993; Xu et al., 2010) using the visible light which represents the major part in the solar spectrum.

The efficiency of TiO₂-Mt/PTP20%-SDS to degrade R6G was assayed under constant conditions of pH (natural pH), R6G concentration of 125 ppm, and a titanium dioxide amount of 0.5 g/L in the catalyst and photon flux. For comparison, the behavior of TiO₂-P25 and Mt-TiO₂ was also investigated as a reference under the same conditions. The degradation of R6G under photocatalysis in Sun-test simulator (ST), ultrasound in the presence of catalyst (US), and sonophotocatalysis (US-ST) obeyed pseudo first-order kinetics.

The degradation of R6G was noted to occur relatively rapid under ultrasonic action in the presence of all the catalysts investigated [Figs. 6–8 (■)] due to the production of more numbers of photoactive species and to the impulsive collapse of water cavitation bubbles leading to the formation of H₂O₂. However, under simulated solar irradiation [Figs. 6–8 (♦)], and compared to those obtained by ultrasound, the removal of R6G was observed to take place at low rate constants. Torres et al. studied the removal of bisphenol A by sonophotocatalysis, which explained the effect of each process (sonolysis and photocatalysis) on the degradation of the pollutant, namely that while ultrasound was more efficient for the removal of the initial substrate, photocatalysis was much more better for the degradation of intermediate compounds.

The rate constant of R6G removal by the photocatalysis and sonocatalysis processes using TiO₂-Mt/PTP20%-SDS catalyst attained 2.1×10^{-2} and 3.2×10^{-2} with the corresponding dye degradation percentages % of 74.3 and 85%, respectively. The efficiency of TiO₂-P25 and TiO₂-Mt to degrade R6G (Figs. 7 and 8) was less than TiO₂-Mt/PTP20%-SDS using both processes (Table 2) in which the excited electrons were easily transferred from the π - π^* absorption band of the conjugated polymer (PTP) to the conduction band of TiO₂ in the presence of the surfactant. The latter finding was, in fact, in good agreement with the results obtained from the studies of Oliveira et al., 2011 where the use of anionic surfactant (SDS) with TiO₂ was reported to promote a fast degradation of rhodamine B. Uygun et al., 2009 investigated the

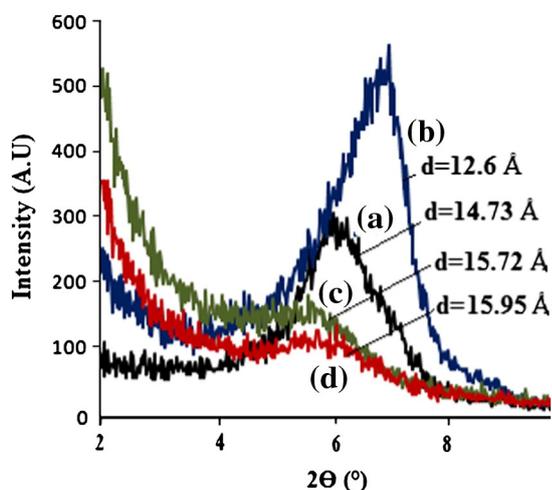


Fig. 2. XRD patterns for crude bentonite (a), Na-Mt (b), TiO₂-Mt (c), and TiO₂-Mt/PTP20%-SDS (d).

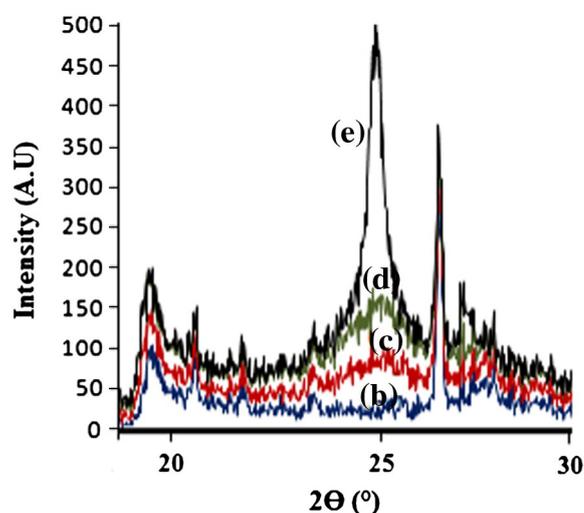


Fig. 3. XRD patterns for Na-Mt (b), TiO₂-Mt (c), PTP20%-SDS/TiO₂-Mt (d) and TiO₂-P25 (e).

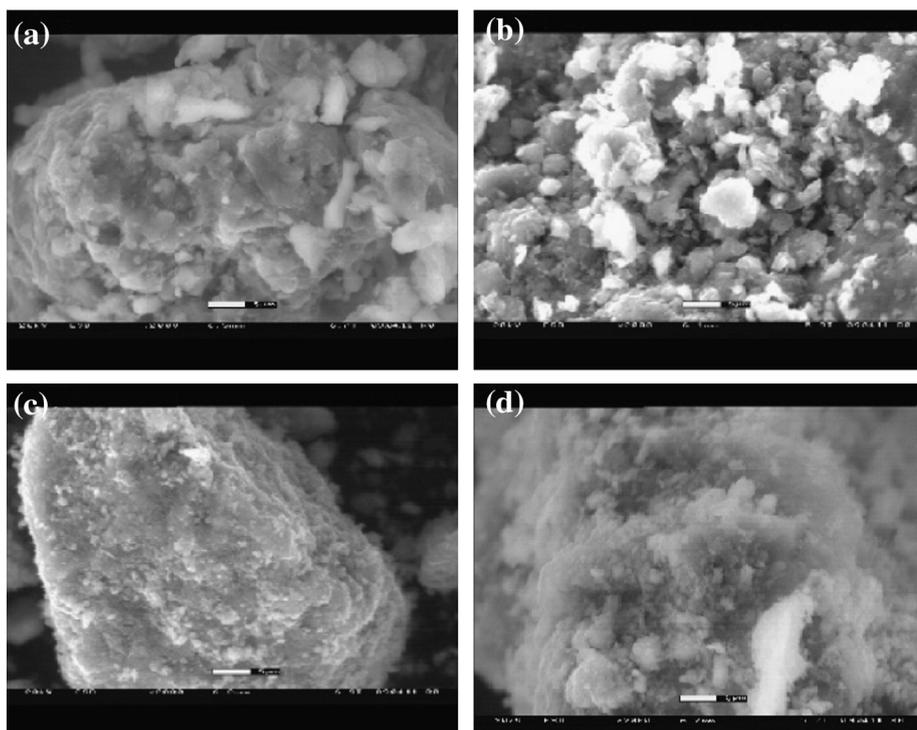


Fig. 4. SEM photographs of the samples: (a) crude bentonite, (b) Na-Mt, (c) TiO₂-Mt, and (d) TiO₂-Mt/PTP20%-SDS (images taken at 2000× magnification).

electrical properties of the nanocomposite in the presence of surfactant, and noted that the best semiconductor property was attained with PTP/TiO₂-anionic surfactant which conjugated electrons with high mobility as compared to the nanocomposite with cationic or nonionic surfactant.

The kinetic disappearance of R6G by the sonophotocatalytic process was faster in the presence of TiO₂-Mt/PTP20%-SDS, which attained a maximum dye removal of 96%. The synergistic effect was, however, slightly low (0.0363). This can be explained by the good interaction between PT and TiO₂ in the presence of the SDS surfactant in the surface of the catalyst, which brought about the maximum rate under ultrasound, simulated solar irradiation, and the combined processes.

In the presence of TiO₂-P25, no synergy was observed between sonocatalysis and photocatalysis. The rate constant of the sonophotocatalytic and sonocatalytic degradation was almost equal (Fig. 7), and the dye degradation percentage % attained only 32.4 and 29%, respectively. A similar behavior was observed with the TiO₂-Mt

catalyst (Fig. 8) at the same experimental conditions, but, compared to the results obtained in the presence of TiO₂-P25, the rate constants and dye removal percentage % were high using each process alone (ST and US) (Fig. 7 and Table 2).

4. Conclusion

TiO₂-Mt/PTP20%-SDS was prepared via in situ chemical oxidative polymerization to improve visible light absorption. The materials were

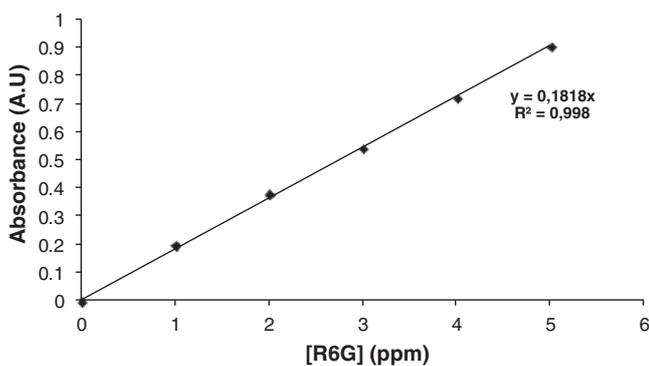


Fig. 5. Calibration curve for R6G dye detection by absorbance at 527 nm.

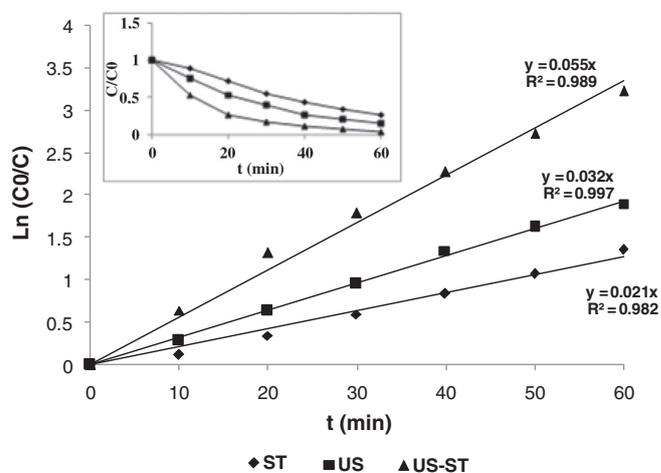


Fig. 6. Kinetic analysis for each R6G degradation process (ST, US, and US-ST) with an R6G concentration of 125 ppm at room temperature and natural pH (pH 5.11) in the presence of TiO₂-Mt/PTP20%-SDS and with 0.5 g/L of TiO₂ in the catalyst (TiO₂-Mt/PTP20%-SDS) considering a pseudo-first order reaction. The corresponding removal with the degradation time is given in the inset panels.

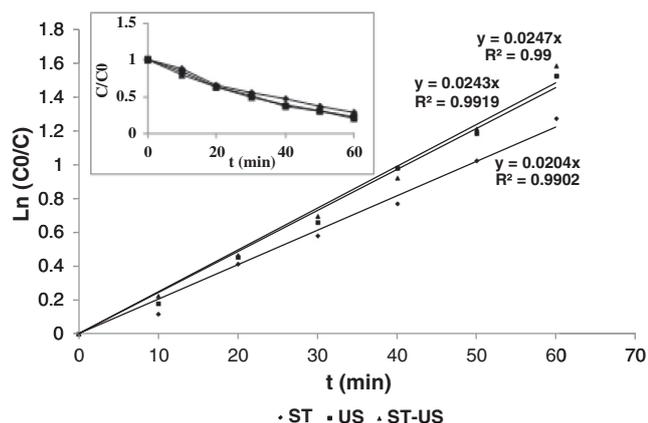


Fig. 7. Destruction kinetics for ST, US, and US-ST treatments of 125 ppm R6G solution at room temperature and natural pH (pH 5.11) in the presence of TiO₂-Mt with 0.5 g/L of TiO₂ in the catalyst (TiO₂-Mt). The inset panel shows the decay of the R6G for each process.

characterized by FTIR, XRF, XRD, and ESEM, and the findings indicated that the montmorillonite was successfully modified by TiO₂, followed by PTP, in the presence of SDS. The sonocatalytic, photocatalytic, and sonophotocatalytic degradations of R6G were assayed in the presence of heterogeneous photocatalysts (TiO₂-Mt/PTP20%-SDS, TiO₂-Mt and TiO₂-P25). The decay of the R6G solution was achieved following pseudo-first-order kinetics in the presence of all the catalysts investigated using the three processes. The sonocatalytic degradation rate of R6G was higher than that attained with the photocatalytic process in the presence of each catalyst alone. The TiO₂-Mt/PTP20%-SDS was more efficient in terms of R6G degradation, presumably due to the incorporation of PT and SDS surfactant into the TiO₂-Mt, which promoted the ease of electron transfer from excited polythiophene polymer to the conduction band of TiO₂ caused by the presence of anionic surfactant in the catalyst. The synergistic effect was observed only by the use of the TiO₂-Mt/PTP20%-SDS catalyst.

Acknowledgments

This work was funded by the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research and by the Joint Commissions between France and Algeria "Comité Mixte d'Evaluation et de Prospective de la Coopération Inter-Universitaire Franco-Algérien CMEP" (Project grant no. TASSILI-08 MDU 749). The authors wish to express their

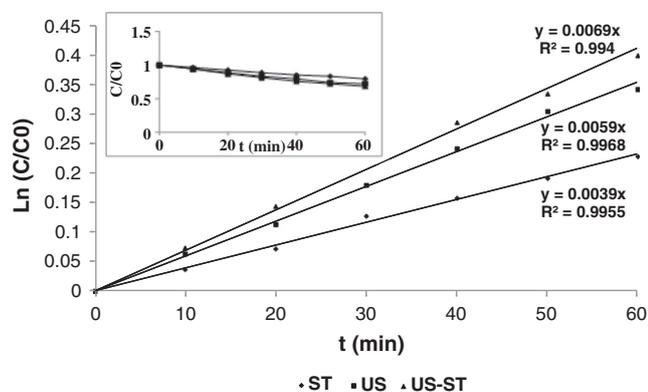


Fig. 8. ST, US, and US-ST treatments of 125 ppm R6G solution at room temperature and natural pH (pH 5.11) in the presence of TiO₂-P25 with the concentration of 0.5 g/L. The inset panel shows the decay of the R6G for each process.

Table 2

Degradation rate values (%) of R6G using ST, US, and US-ST treatments [125 ppm R6G solution at room temperature, natural pH (pH 5.11), and [TiO₂] = 0.5 g/L].

Catalysts/processes	%D by ST	%D by US	%D by US-ST
PT20%-SDS/TiO ₂ -MMT	74.30 ± 5.6	84.98 ± 7.1	96.06 ± 8.0
TiO ₂ -MMT	72.01 ± 5.5	78.24 ± 6.0	79.49 ± 6.1
TiO ₂ -P25	20.39 ± 1.1	28.99 ± 1.3	32.41 ± 1.5

The values which represent the mean of three replicates and ± standard errors are reported.

gratitude to Mr. Gilles Catillon (Research Engineer) and Mrs. Rosana Combes (Engineer Study) for their technical assistance with DRX and ESEM, respectively. Special thanks are also due to Pr. Anouar Smaoui, from the English department at the Faculty of Science of Sfax, Tunisia, for his valuable proofreading and language polishing services.

References

- Cap, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32, 133–177.
- Chen, J., Li, Y., Zhou, X., Zhang, J., Li, X., Xiao, X., Lin, Y., 2008. Improving the photoelectrochemical performance of polythiophene sensitized TiO₂ electrode by modification with gold nanoparticles. *Chemical Physics Letters* 460, 168–172.
- Chmielarz, L., Gil, B., Kustrowski, P., Piwowarska, Z., Dudek, B., Michalik, M., 2009. Montmorillonite-based porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica-titania pillars synthesis and characterization. *Progress in Solid State Chemistry* 182, 1094–1104.
- Damardji, B., Khalaf, H., Duclaux, L., Bernard, D., 2009a. Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst part II. Photodegradation of a textile azo dye. *Applied Clay Science* 44, 201–205.
- Damardji, B., Khalaf, H., Duclaux, L., David, B., 2009b. Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst part I. Microwave calcination, characterisation and adsorption of a textile azo dye. *Applied Clay Science* 44, 201–205.
- Del castillo, H.L., Gil, A., Grange, P., 1997. Influence of nature of titanium alkoxide and of the acid of the hydrolysis in the preparation of titanium-pillared montmorillonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 58, 1053–1062.
- Dubey, N., Rayalu, S.S., Labhsetwar, N.K., Naidu, R.R., Chatti, R.V., Devotta, S., 2006. Photocatalytic properties of zeolite-based materials for the photoreduction of methyl orange. *Applied Catalysis A: General* 303, 152–157.
- Erdemoglu, S., Aksu, S.K., Sayilkan, F., Izgi, B., Asilturk, M., Sayilkan, H., Frimmel, F., Guçer, S., 2008. Photocatalytic degradation of congo red by hydrothermally synthesized nano crystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS. *Journal of Hazardous Materials* 155, 469–476.
- Fox, M.A., Dulay, M.T., 1993. Heterogeneous photocatalysis. *Chemical Reviews* 93, 341–357.
- Gnanakan, S.R.P., Rajasekhar, M., Subramania, A., 2009. Synthesis of polythiophene nanoparticles by surfactant-assisted dilute polymerization method for high performance redox supercapacitors. *International Journal of Electrochemical Science* 4, 1289–1301.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews* 95, 69–96.
- Kangwansupamonkon, W., Jitbunpot, W., Kiatkamjornwong, S., 2010. Photocatalytic efficiency of TiO₂/poly [acrylamide-co (acrylic acid)] composite for textile dye degradation. *Polymer Degradation and Stability* 95, 1894–1902.
- Kaur, S., Singh, V., 2007. Visible light induced sonophotocatalytic degradation of reactive red dye 198 using dye sensitized. *Ultrasonics Sonochemistry* 19, 531–537.
- Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V., 1997. Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite. *Microporous Materials* 8, 141–150.
- Kritikos, D.E., Xekoukoulotakis, N.P., Psillakis, E., Mantzavinos, D., 2007. Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation. *Water Research* 41, 2236–2246.
- Kumar, J., Bansal, A., 2010. Dual effect of photocatalysis and adsorption in degradation of azorubine dye using nanosized TiO₂ and activated carbon immobilized with different techniques. *International Journal of ChemTech Research* 2, 1537–1543.
- Kun, R., Mogyorosi, K., Dékány, I., 2006. Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO₂/montmorillonite nanocomposites. *Applied Clay Science* 32, 99–110.
- Kurian, M., Sugunan, S., 2003. Liquid phase zylation of o-xylene over pillared clays. *Indian Journal of Chemistry* 42A, 2480–2486.
- Lathasree, S., Rao, A.N., Sankar, B.S., Sadasivam, V., Rengaraj, K., 2004. Heterogeneous photocatalytic mineralisation of phenols in aqueous solutions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 223, 101–105.
- Mason, T.J., Lorimer, J.P., Bates, D.M., 1992. Quantifying sonochemistry: casting some light on a black art. *Ultrasonics* 30, 40–42.
- Mogyorosi, K., Farkas, A., Dékány, I., 2002. TiO₂-based photocatalytic degradation of 2-chlorophenol adsorbed on hydrophobic clay. *Environmental Science & Technology* 36, 3618–3624.
- Mrowetz, M., Pirola, C., Selli, E., 2003. Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO₂. *Ultrasonics Sonochemistry* 10, 247–254.

- Oliveira, E.G.L., Rodrigues Junior, J.J., Oliveira, H.P., 2011. Influence of surfactant on the fast photodegradation of rhodamine B induced by TiO₂ dispersion in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 172, 96–101.
- Özdemir, C., den, M.K., Şahinkaya, S., Kalipçi, E., 2011. Color removal from synthetic textile wastewater by sono-Fenton process. *Clean – Soil, Air, Water* 39, 60–67.
- Pan, G.T., Huang, C.M., Chen, L.C., Shiu, W.T., 2006. Immobilization of TiO₂ onto nonwoven fiber textile by silica sol: photocatalytic activity and durability studies. *Journal of Environmental Engineering and Management* 16, 413–420.
- Pang, Y.L., Abdullah, A.Z., Bhatia, S., 2011. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination* 277, 1–14.
- Park, J.-H., 2009. Photochemical degradation and toxicity reduction of methyl-1-[(butylamino) carbonyl]-1H-benzimidazol-2-ylcarbamate in agricultural wastewater: comparative study of photocatalysis and sonophotocatalysis. *Desalination* 249, 480–485.
- Ping-Feng, F., Zhuo, Z., Peng, P., Xue-gang, D., 2008. Photodegradation of methylene blue in a batch fixed bed photoreactor using carbon fibers supported TiO₂ photocatalyst. *The Chinese Journal of Process Engineering* 8, 65–71.
- Reddy, K.M., Baruwati, B., Jayalakshmi, M., Rao, M.M., Manorama, S.V., 2006. S-, N- and C-doped titanium dioxide nanoparticles: synthesis, characterization and redox charge transfer study. *Journal of Solid State Chemistry* 5, 689–693.
- Sekiguchi, K., Sasaki, C., Sakamoto, K., 2011. Synergistic effects of high-frequency ultrasound on photocatalytic degradation of aldehydes and their intermediates using TiO₂ suspension in water. *Ultrasonics Sonochemistry* 18, 158–163.
- Senthilnathan, M., Ho, D.P., Vigneswaran, S., Ngo, H.H., Shon, H.K., 2010. Visible light responsive ruthenium-doped titanium dioxide for the removal of metsulfuron-methyl herbicide in aqueous phase. *Separation and Purification Technology* 75, 415–419.
- Shirini, F., Mamaghani, M., Atghia, S.V., 2012. A mild and efficient method for the chemoselective trimethylsilylation of alcohols and phenols and deprotection of silyl ethers using sulfonic acid-functionalized ordered nanoporous Na⁺-montmorillonite. *Applied Clay Science* 58, 67–72.
- Shoubin, X., Long, J., Haigang, Y., Yuanqing, S., Yi, D., 2007. Structure and photocatalytic activity of polythiophene/TiO₂ composite particles prepared by photoinduced polymerization. *Chinese Journal of Catalysis* 43, 2214–2220.
- Soma, Y., Soma, M., Furukawa, Y., Harada, I., 1987. Reaction of thiophene and methyl thiophenes in the interlayer of transition-metal ion-exchanged montmorillonite studied by resonance Raman spectroscopy. *Clays and Clay Minerals* 35, 53–59.
- Song, L., Qiu, R., Mo, Y., Zhang, D., Wei, H., Xiong, Y., 2007. Photodegradation of phenol in a polymer-modified TiO₂ semiconductor particulate system under the irradiation of visible light. *Catalysis Communications* 8, 429–433.
- Sterte, J., 1986. Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite. *Clays and Clay Minerals* 34, 658–664.
- Tang, Q., Lin, J., Wu, Z., Wu, J., Huang, M., Yang, Y., 2007. Preparation and photocatalytic degradability of TiO₂/polyacrylamide composite. *European Polymer Journal* 43, 2214–2220.
- Torres, R.A., Nieto, J.L., Combet, E., Pétrier, C., Pulgarin, C., 2008. Influence of TiO₂ concentration on the synergistic effect between photocatalysis and high-frequency ultrasound for organic pollutant mineralization in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 80, 168–175.
- Uygun, A., Turkoglu, O., Sen, S., Yavuz, A.G., Batir, G.G., 2009. The electrical conductivity properties of polythiophene/TiO₂ nanocomposites prepared in the presence of surfactants. *Current Applied Physics* 9, 866–871.
- Valverde, J.L., Sanchez, P., Dorado, F., Molina, C.B., Romero, A., 2002. Influence of the synthesis conditions on the preparation of Ti-pillared clays using hydrolyzed titanium ethoxide as the pillaring agent. *Microporous and Mesoporous Materials* 54, 155–165.
- Valverde, J.L., De Lucas, A., Sanchez, P., Dorado, F., Romero, A., 2003. Cation exchanged and impregnated Ti-pillared clays for selective catalytic reduction of NO_x by propylene. *Applied Catalysis B: Environmental* 43, 43–56.
- Vohra, M.S., Tanaka, K., 2003. Photocatalytic degradation of aqueous pollutants using silica-modified TiO₂. *Water Research* 37, 3992–3996.
- Wang, X., Jia, J., Wang, Y., 2011. Degradation of C. I. reactive red 2 through photocatalysis coupled with water jet cavitation. *Journal of Hazardous Materials* 185, 315–321.
- Witte, K.D., Busuioac, A.M., Meynen, V., Mertens, M., Bilba, N., Tendeloo, G.V., Cool, P., Vansant, E.F., 2008. Influence of the synthesis parameters of TiO₂-SBA-15 materials on the adsorption and photodegradation of rhodamine-6G. *Microporous and Mesoporous Materials* 110, 100–110.
- Xiong, Z., Cheng, X., Sun, D., 2011. Pretreatment of heterocyclic pesticide waste water using ultrasonic/ozone combined process. *Journal of Environmental Sciences* 23, 725–730.
- Xu, S., Zhu, Y., Jiang, L., Dan, Y., 2010. Visible light induced photocatalytic degradation of methyl orange by polythiophene/TiO₂ composite particles. *Water, Air, and Soil Pollution* 213, 151–159.
- Yanagida, S., Senadeera, G.K.R., Nakamura, K., Kitamura, T., Wada, Y., 2004. Polythiophene-sensitized TiO₂ solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 166, 75–80.
- Yano, J., Matsuura, J., Ohura, H., Yamasaki, S., 2005. Complete mineralization of propylamide in aqueous solution containing TiO₂ particles and H₂O₂ by the simultaneous irradiation of light and ultrasonic waves. *Ultrasonics Sonochemistry* 12, 197–203.
- Zhang, D., Qiu, R., Song, L., Eric, B., Mo, Y., Huang, X., 2009. Role of oxygen active species in the photocatalytic degradation of phenol using polymer sensitized TiO₂ under visible light irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 163, 843–847.
- Zhao, P., Woo, J.W., Park, Y.S., 2010. Synthesis of polymeric phthalocyanine sulfonate photosensitizer and its photodegradation on rhodamine B in aqueous medium. *Macromolecular Research* 18, 496–503.
- Zhu, Y., Xu, S., Jiang, L., Pan, K., Dan, Y., 2008. Synthesis and characterization of polythiophene/titanium dioxide composites. *Reactive and Functional Polymers* 68, 1492–1498.
- Zhu, Y., Xu, S., Yi, D., 2010. Photocatalytic degradation of methyl orange using polythiophene/titanium dioxide composites. *Reactive and Functional Polymers* 70, 282–287.

Electrochemical Oxidation of the Xanthene Dye Rhodamine 6G by Electrochemical Advanced Oxidation Using Pt and BDD Anodes

Nadjia Khalfaoui^a, Hocine Boutoumi^a, Hussein Khalaf^a, Nihal Oturan^b and Mehmet A. Oturan^{b,*}

^aLaboratory of Chemical Engineering -University Saad Dahlab of Blida, P.O. Box 270, 09000 Blida-Algeria

^bUniversité Paris-Est, Laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE), 5 Bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée Cedex 2, France

Abstract: Aqueous solutions of Rhodamine 6G (R6G), one of the more used xanthene dye, were treated by hydroxyl radicals (OH) electrocatalytically generated through the electro-Fenton process, a powerful and environmentally friendly electrochemical method. Platinum (Pt) or boron-doped diamond (BDD) anodes were used with a carbon-felt cathode. The effect of anode nature and applied current on the degradation and mineralization kinetics was investigated. The applied current value of 500 mA was found as optimum operating parameter for both anodes under our operating conditions. Kinetic data of R6G disappearance follow the pseudo-first order reaction decay process. The rate constant of the oxidation reaction between R6G and hydroxyl radicals was determined by competition kinetics method and found as $3.41 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. The mineralization efficiency was found very high with both anodes reaching 99% and 98% for BDD and Pt respectively at 500 mA. Oxalic acid was identified as ultimate end-product before complete mineralization. The two secondary amine groups of R6G were converted mainly into NH_4^+ ions whereas NO_3^- ions are released to the solution at relatively low proportion.

Keywords: Rhodamine 6G, Advanced oxidation process, Hydroxyl radical, Boron-doped diamond, Electro-Fenton process, Mineralization.

INTRODUCTION

The major current environmental concern with dyes revolves around the potential carcinogenic health risk that they or their degradation intermediates present to humans. Thus, the appropriate treatment of dyes wastewaters for removing both colour and dye compounds is important for the protection of natural waters. Several physicochemical and biological methods have been proposed to eliminate synthetic dyes. Several physicochemical processes such as chemical oxidation [1-3], coagulation/flocculation [4-6] and electrocoagulation [7-9] are used to remove dyes from water. Chemical oxidation using conventional oxidizing agents are generally inadequate because of their low oxidation power against persistent organic pollutants, and the potential formation of oxidation reaction intermediates that can be more toxic than the initial pollutants. Physical processes are separatives, not degradatives. Biological treatments based on anaerobic/aerobic degradation [10-13] are often not effective because of the recalcitrant nature of dyes, or because of their toxicity to micro-organisms, making biological treatment inefficient.

The synthetic organic dyes, of which the major parts are recalcitrant in nature, are used universally in many different manufacturing processes. The dyes are released into the environment in industrial effluents and are highly visible even at low concentration. The color is one of the most obvious indicators of water pollution by dyes.

Hazardous xanthene dye, Rhodamine 6G (R6G), is widely used as a dye for silk, cotton, wool, bast fibers, paper, leather, and plastics [14], as tracing agent in water pollution studies [15], and as an adsorption indicator, especially in very acid solutions. Xanthene dyes, based on fluorescein- and rhodamine-like structures, are known to have intensive fluorescence and therefore have a great

relevance as molecular probes for bio-analytical application and for cellular imaging. As a dye and a fluorescent probe, R6G is also used in research on mitochondrial [16] and synaptosomal functions, in laser surgery [17], as an insecticide [18], in microbiology [19], and in drug screening [20]. Essentially, this compound is used only as a functional dye.

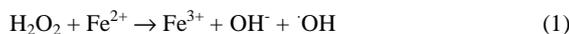
Hazardous xanthene dye, R6G, induces sister chromatid exchanges (SCEs) and chromosomal aberrations in cultured CHO (Chinese hamster ovary) cells and has incidence of keratoacanthomas of the skin [21]. The carcinogenicity, reproductive and developmental toxicity, neurotoxicity and chronic toxicity to humans and animals have been experimentally proven [22-23].

In recent years, there has been growing interest in finding better way to degrade recalcitrant organic pollutants by developing advanced oxidation processes (AOPs). These processes are based on *in situ* generation of hydroxyl radicals (OH) that are powerful oxidizing agent and able to mineralize any organic pollutants [24, 25]. Several studies have shown that the oxidation of organic compounds can be achieved by using the Fenton's reagent (H_2O_2 , Fe^{2+}) or electrochemical/photochemically assisted Fenton's reaction. The Fenton's reagent is known as precursor of the hydroxyl radical (reaction 1) which is the second most strong oxidant known after fluorine (which can not be used in aqueous media), having a very high oxidation potential ($E^\circ_{\text{OH}/\text{H}_2\text{O}} = 2.80 \text{ V/SHE}$) that make it able to non-selectively react with organics to give hydroxylated or dehydrogenated derivatives until their complete mineralization, i.e., their transformation into CO_2 , H_2O and inorganic ions [26-29]. Among these processes, the heterogeneous photocatalysis [30, 31] and heterogeneous Fenton-like degradation [32, 33] were already applied to removal of R6G from wastewater.

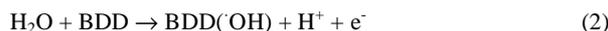
Among the electrochemical advanced oxidation processes, the electro-Fenton process is the most popular one. This indirect electrochemical method consist of the continuous production of hydrogen peroxide in the bulk of treated solution by two electron reduction of dissolved O_2 and simultaneous re-generation of Fe^{2+} by one electron reduction of Fe^{3+} (initially introduced at a catalytic

*Address correspondence of this author at the Université Paris-Est, Laboratoire Géomatériaux et Environnement (LGE), 5 Bd Descartes, 77454 Marne-la-Vallée Cedex 2, France; Tel: +33 1 49 32 90 65; E-mail: mehmet.oturan@univ-paris-est.fr

amount). Once the Fenton's reagent, a mixture of H_2O_2 and Fe^{2+} formed in solution, the homogeneous Fenton's reaction [25, 34-38] takes place to generate $\cdot\text{OH}$:



Fe^{3+} formed by reaction (1) will be reduced at the cathode in order to catalyze Fenton's reaction. In the case of the use a high O_2 evolution overpotential anode such as boron doped diamond (BDD), hydroxyl radicals are also produced on the anode surface from water discharge, following reaction (2).



Hydroxyl radicals formed in the bulk and at the anode surface react with the organic pollutants leading to the formation of oxidation intermediates such as aromatic derivatives and short-chain carboxylic acids, reaching finally the total mineralization, i.e., transformation of initial organics into CO_2 , water and inorganic ions.

In this work, we have selected the hazardous xanthene dye R6G, as a representative dye pollutant of industrial wastewater and as an organic model pollutant. An attempt is made to look the discoloration kinetics and the mineralization efficiency of the dye in aqueous medium by using the electro-Fenton process with carbon felt cathode and platinum and/or boron-doped diamond anode. The influence of operating parameter such as applied current and nature of anode on the degradation kinetic and mineralization efficiency of R6G aqueous solution was investigated. The apparent and absolute rate constants for R6G oxidation by $\cdot\text{OH}$ were determined. Generated carboxylic acids and inorganic ions were identified by ion-exclusion and ionic chromatography analyses, respectively, and their time-course was followed in order to explain the mineralization process in addition to TOC removal measurement.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Chemicals

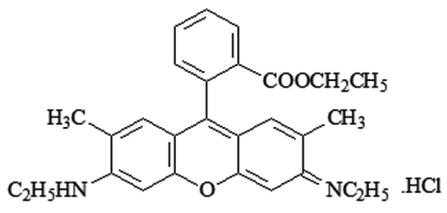
Xanthene dye Rhodamine 6G (Basic Red 1): O-[6-(ethylamino)-3-(ethylimino)-2,7-dimethyl-3H-xanthen-9-yl]benzoic acid ethyl ester monohydrochloride (or Xanthylium, 9-[2-(ethoxycarbonyl)phenyl]-3,6-bis(ethylamino)-2,7-dimethyl chloride), of the linear formula $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ and the color index 45160 used in this study was from Sigma-Aldrich. Its chemical structure and other characteristic are listed in Table 1. 4-Hydroxybenzoic acid, iron(III) sulphate pentahydrate $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98%) and sodium sulphate Na_2SO_4 (99%) were obtained from Acros organics.

Hydrogen peroxide (30% wt) of analytical grade and organic solvents used for HPLC analyses were purchased from Merck. All solutions were prepared with deionised ultra-pure water. The pH of solution was adjusted to desired value using 1.0 M H_2SO_4 solution.

2.2. Electrochemical Cells

A stabilized power supply was used for running electrolyses. Electrolyses were carried out at room temperature in a non-divided cylindrical cell of 250 mL equipped with two electrodes: a 3D carbon-felt electrode (Carbone Loraine) of 70 cm^2 of area as cathode and a cylindrical platinum grid of 14 cm x 5 cm each side, 0.5 cm in width and 25 cm^2 thin film boron-doped diamond electrode deposited on a niobium substrate (CONDIAS, Germany) as anode. Prior to the electrolysis, compressed air was bubbled for 10 min through the solution. Electrolyses were carried out under current controlled

Table 1. Characteristic of Xanthene dye Rhodamine 6G (R6G)

Commercial Name	Rhodamine 6G
Color index number	45160
Chemical classification	xanthene class
Molecular weight	$479.02 \text{ g mol}^{-1}$
λ_{max} (nm)	527
pKa	7.5
Chemical structure	

conditions. A catalytic quantity (10^{-4} M) of ferric ion was added to the solutions before starting the electrolysis. The current remained constant during electrolysis time. The initial pH of the solutions was adjusted to 3 with sulphuric acid 1 M. The pH values were measured with a pH glass electrode calibrated with standard buffers at pH values 4.01, 6.87 and 9.2. The ionic strength was maintained constant by addition of 50 mM Na_2SO_4 .

2.3. Analysis Procedures

The evolution of R6G concentration during electrolysis was monitored by high performance liquid chromatography (HPLC) with a mobile phase as mixture of methanol/water (each containing 1% acetic acid) (50:50, v/v). This mobile phase was eluted with a flow rate 0.7 mL min^{-1} . The determination of the absolute rate constant of R6G was carried out using the p-hydroxybenzoic acid (4-HBA) as standard competition substrate with detection at 520 and 254 nm respectively for R6G and 4-HBA under same conditions as that of R6G analysis using a Merck Lachrom liquid chromatograph equipped with a L-7100 pump, fitted with a Purospher RP-18.5 μm , 25 cm x 4.6 mm, column at 40 °C and coupled with a L-7455 photodiode array detector.

The ion-exclusion HPLC chromatography was used for identification and quantification of short-chain aliphatic carboxylic acids. The chromatograph used was equipped with a model 426 pump, fitted with a Supelcogel H 9 μm , 25 cm x 4.6 mm column at room temperature and coupled with a Dionex AD20 UV detector selected at $\lambda = 220 \text{ nm}$. These analyses were made by injecting 50 μL samples into the chromatograph and circulating a solution of 0.1% H_3PO_4 at a flow rate of 0.5 mL min^{-1} as mobile phase, the measurements being controlled through the Chromeleon SE software. The identification of the short-chain carboxylic acids formed during treatment was made by comparison of their retention time t_r and UV spectra with those of authentic compounds (standards).

Ion chromatography was used for the determination of the inorganic ions NO_3^- and NH_4^+ . Analysis of NO_3^- ion was carried out by injection of 25 μL sample into a Dionex ICS-1000 Basic Ion Chromatography System fitted with an IonPac AS4A-SC, 25 cm x 4 mm, anion-exchange column, linked to an IonPac AG4A-SC, 5 cm x 4 mm, column guard and circulating the mobile phase composed of 1.8 mM Na_2CO_3 and 1.7 mM NaHCO_3 at a flow rate of 2.0 mL

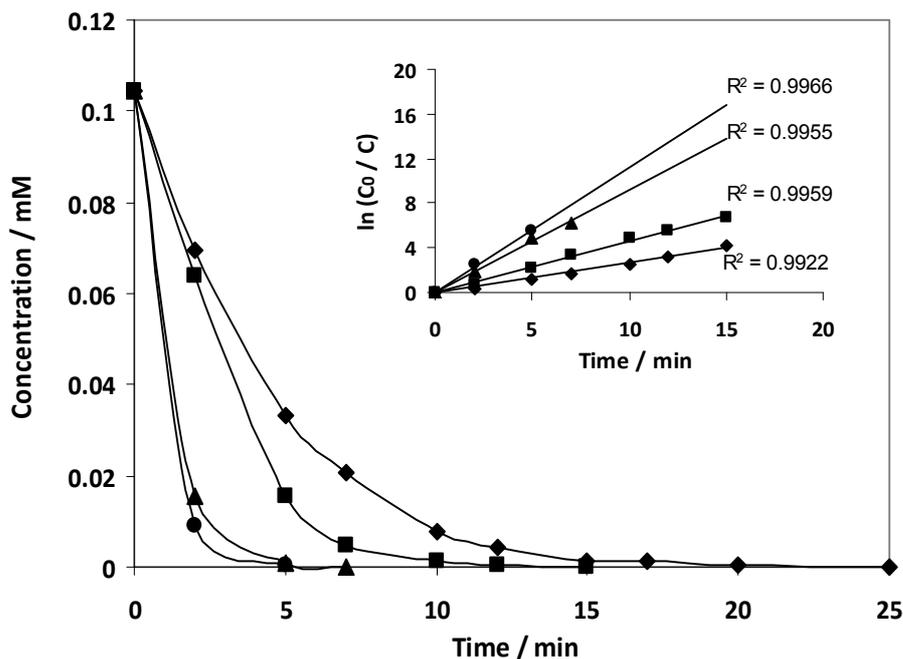


Fig. (1). Rhodamine 6G degradation in function of applied currents with platinum anode. I (mA): 50 (◆), 100 (■), 300 (▲), and 500 (●). $[R6G]_0 = 0.1$ mM, pH= 3, $[Fe^{3+}] = 0.1$ mM, $[Na_2SO_4] = 50$ mM, V = 230 mL. The inset panel shows the corresponding kinetic analysis.

min^{-1} . An IonPac CS12A, 25 cm x 4 mm cation-exchange column, linked to an IonPac CG12A, 5 cm x 4 mm, column guard is used for the determination of NH_4^+ cation. A 9.0 mM sulfuric acid aqueous solution as mobile phase was used at 1.0 mL min^{-1} flow rate. The detection was made using the DS6 conductimeter containing a cell heated at 35 °C and controlled through Chromeleon SE software.

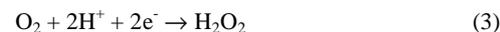
The mineralization efficiency of treated solutions was monitored by the abatement of the total organic carbon (TOC) using Shimadzu VCSH TOC analyser. Calibrations were performed by using the initial R6G solutions as standard compound. Samples withdrawn at different electrolysis times were micro-filtered onto a hydrophilic membrane (Millex-GV Millipore, pore size 0.22 μm) before analysis. Reproducible TOC values with $\pm 2\%$ accuracy were found using the non-purgeable organic carbon method.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Degradation Kinetics of Rhodamine 6G by Indirect Electro Oxidation

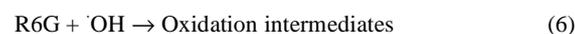
The applied current is one of the important parameter that must be considered for scaling up the electrochemical processes, since it corresponds to both material and operational cost. To determine the effect of applied current on the electro-Fenton removal of R6G from water, the degradation of 0.1 mM (50 mg L^{-1}) aqueous solution was conducted at different current values, from 50 to 500 mA with platinum anode in the presence of 0.1 mM Fe^{3+} as catalyst and 50 mM Na_2SO_4 as supporting electrolyte. The value of 0.1 mM was chosen for catalyst concentration since several studies on electro-Fenton process showed that it is optimal value in the case of Fe^{3+} ion as catalyst [28, 39]. Concentration decay of R6G during the electro-Fenton treatment was monitored by HPLC analysis. Fig. (1) shows the decay kinetics of R6G initial concentration as a function of electrolysis time for different current values. It can be seen in this figure that the concentration of R6G decrease exponentially for all current values and the degradation rate increases by increasing

the applied current from 50 to 500 mA, due to the enhancement of H_2O_2 electrogeneration and Fe^{2+} regeneration rates according to reactions (3) and (4) and thus enhancing $\cdot OH$ generation rate through Fenton reaction (reaction 1). Degradation efficacy is better at 300 mA compared to the experiments performed at 50 and 100 mA. This value indicates that the applied current of 300 mA can be taken as optimal value for electro-Fenton process under our operating conditions; since the degradation curve of 500 mA is close to that of 300 mA despite a significant increase in the applied current. Further increases of applied current would lower the degradation efficiency of R6G because of enhancement of the waste reaction (5) at the cathode. Similar observations were already reported by other studies [40-43].



The complete disappearance of 0.1 mM (50 mg L^{-1}) R6G is very fast at higher applied current values. The complete discoloration (total transformation into oxidation intermediates) of R6G is reached at only 5 min at 300 and 500 mA applied current, whereas 12 and 20 min are required for 100 and 50 mA respectively.

Figure 1 shows also that the decay of R6G concentration in function of the electrolysis time is exponential indicating that the oxidation reaction follows the pseudo-first order kinetics. In fact, the oxidation of R6G by hydroxyl radicals is a reaction of second-order kinetics following the equation (6). However this reaction can be described by pseudo-first order kinetics under electro-Fenton experimental conditions, assuming quasi-stationary state for hydroxyl radical concentration (equation (7)):



$$v = \frac{d[R6G]}{dt} = k_{abs} [\cdot OH] [R6G] = k_{app} [R6G] \quad (7)$$

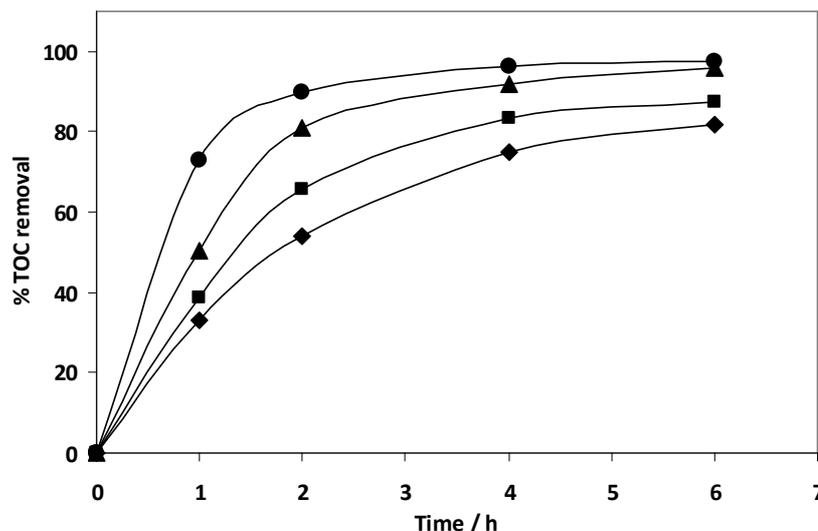


Fig. (2). Mineralization progress during electro-Fenton treatment with Pt anode of R6G aqueous solution as a function of treatment time and applied current I (mA): 50 (♦), 100 (■), 300 (▲), and 500 (●). [R6G] = 0.1 mM, $[Fe^{3+}]$ = 0.1 mM, pH = 3, $[Na_2SO_4]$ = 50 mM, V = 230 mL.

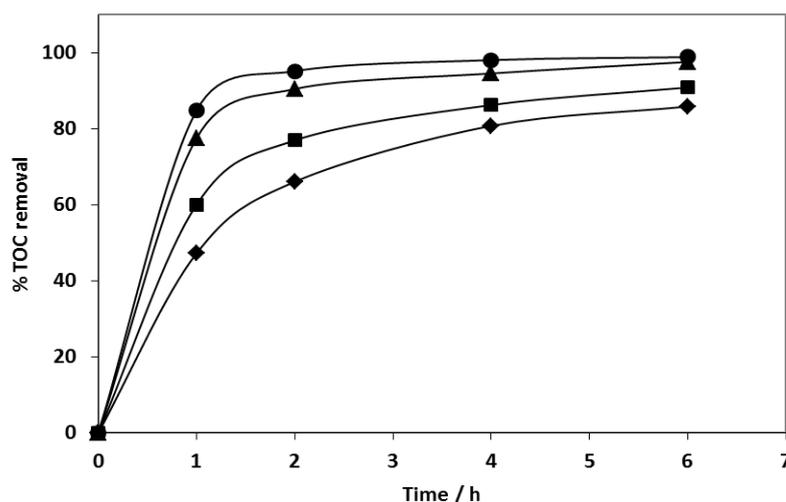


Fig. (3). TOC removal evolution (as mineralization efficiency) during electro-Fenton treatment with BDD anode of R6G aqueous solution in function of time and applied current I (mA): 50 (♦), 100 (■), 300 (▲) and 500 (●). [R6G] = 0.1 mM, $[Fe^{3+}]$ = 0.1 mM, pH = 3, $[Na_2SO_4]$ = 50 mM, V = 230 mL.

where k_{abs} is the absolute rate constant and $k_{app} = k_{abs} [^{\bullet}OH]$ is the apparent rate constant.

The pseudo-first order reaction rate constant, k_{app} can thus be calculated from linear regression of the pseudo-first order kinetic model (insert of Fig. 1) with correlation coefficient R^2 higher than 0.99. For the currents values investigated, the apparent rate constants of 0.26, 0.43, and 0.95, and 1.12 min^{-1} were found respectively for 50, 100, 300 and 500 mA applied current values.

3.2. Effect of Applied Current on Solution TOC Removal Efficiency

The effect of applied current on solution TOC removal as mineralization efficiency of 0.1 mM R6G aqueous solution was investigated for current values of 50, 100, 300 and 500 mA and obtained results are depicted in Fig. (2) for the platinum anode. The TOC of the initial and treated solutions indicates their organic matter content, and as a consequence, its removal indicates also the loss of organics by the overall oxidation, i.e., mineralization of the R6G solutions. The TOC removal of 0.1 mM (50 $mg L^{-1}$) R6G aqueous

solutions was investigated at pH 3 and catalyst concentration of 0.1 mM for applied current of 50, 100, 300 and 500 mA using platinum anode. Obtained results are depicted in Fig. (2). The TOC removal efficiency is better, as expected, for high applied current values, increasing from 81.8% to 97.4% after 6 h treatment by increasing the applied current from 50 to 500 mA. The mineralization efficiency is particularly high for 500 mA applied current; TOC removal being almost complete (> 90%) at only 2 h treatment (the 10% residual TOC being composed of short-chain carboxylic acids), while this value is about 53.9% in the case of 50 mA.

In order to evaluate the contribution of hydroxyl radicals generated on a high O_2 evolution overpotential anode, we carried out the mineralization treatment of 0.1 mM R6G aqueous solution, at same operating conditions, replacing Pt anode by BDD anode. One can expect a better mineralization efficiency in this case thanks to the production of supplementary hydroxyl radicals, BDD($^{\bullet}OH$), following to the reaction (2) in addition of homogeneous hydroxyl radicals generated in solution from reaction (1). The obtained results depicted in Fig. (3) confirm this prediction. TOC removal effi-

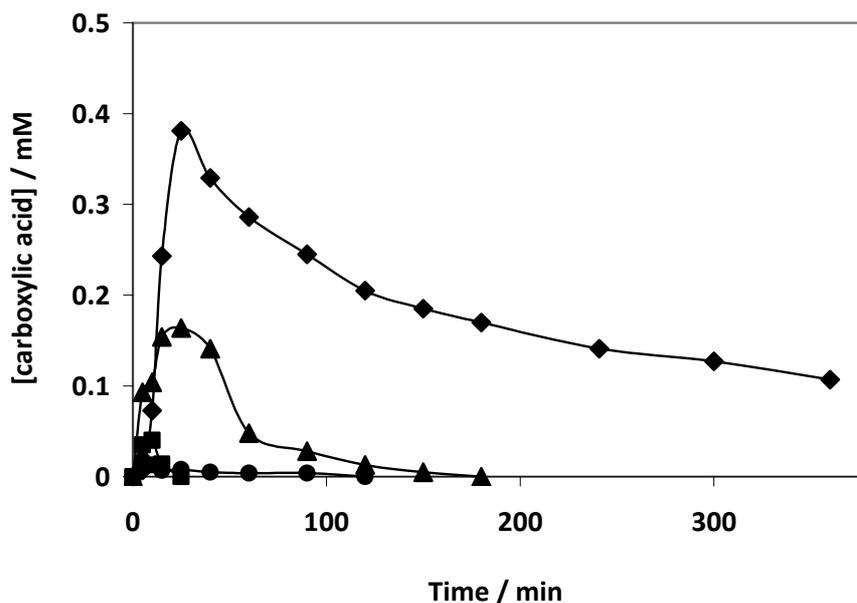


Fig. (4). Time-course of short-chain aliphatic carboxylic acids: oxalic (◆), acetic (▲), formic (●) and glyoxylic (■) formed during electro-Fenton treatment with Pt anode at 500 mA of 0.1 mM R6G aqueous solution. $[\text{Fe}^{3+}] = 0.1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$.

ciency is better with BDD anode for all currents and treatment times, especially for small current values. For example, mineralization efficiency in TOC removal terms is 66, 76.9, 90.4, and 95.1% after 2 h treatment with BDD anode for 50, 100, 300, and 500 mA respectively versus 53.9, 65.7, 80.8 and 89.7% with Pt anode for the same treatment times and current values. Moreover the mineralization is almost complete (> 95%) at 6 h electrolysis for each anode in the case of applied current of 500 mA, reaching, for instance, 98.7% for BDD anode. These results, in agreement with recent studies [25, 39, 44] can be related to the higher oxidation power of BDD anode compared to that of Pt anode.

As can be seen from Figs. (2 and 3), TOC removal rate is faster in early treatment times for all cases in relation of high reactivity of hydroxyl radicals with aromatics (R6G and its cyclic derivatives), but it becomes progressively slow on longer treatment times. This behaviour can be explained by the formation of hardly oxidizable intermediates such as short-chain carboxylic acids having low reaction rates with hydroxyl radicals on the one hand, and by competition of the waste reaction (8) because of low organic matter concentration in the medium on the other hand [25, 44].

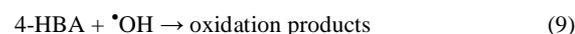


The absolute rate constant of reaction (8) ($k = 7.5 \times 10^9 \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [45] is in the same order of magnitude as those of aliphatic carboxylic acids with hydroxyl radicals [45, 46]; hence the progressive decrease of mineralization efficiency on longer treatment times.

3.3. Determination of Absolute Rate Constant of the Oxidation of R6G by $\cdot\text{OH}$

The absolute rate constant (k_{abs}) of the hydroxylation reaction between R6G and $\cdot\text{OH}$ radicals can be determined by the competition kinetics method using a reference compound as competitor, for which the corresponding hydroxylation absolute rate constant is well established [47, 48]. For this purpose, we used the reaction of 4-hydroxybenzoic acid (4-HBA) with $\cdot\text{OH}$ (reaction 9) as a standard competition compound, and we measured the kinetics of the

competitive decay of R6G dye and 4-HBA under the same experimental conditions and in the presence of equal concentrations (0.1 mM) of R6G and 4-HBA.



This reaction was chosen because the 4-HBA hydroxylation absolute rate constant value ($k_{\text{abs}(4\text{-HBA})} = 2.19 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) is well documented [49]. The corresponding kinetic equation for the 4-HBA hydroxylation reaction is:

$$-d[4\text{-HBA}]/dt = k_{\text{app}(4\text{-HBA})}[4\text{-HBA}] \quad (10)$$

where $k_{\text{app}(4\text{-HBA})}$ is the apparent (pseudo first-order) rate constant for the reaction between 4-HBA and $\cdot\text{OH}$.

In the case of the R6G hydroxylation, considering the first twenty minutes of the electro-Fenton treatment, and assuming first-order reaction kinetics and no side-reaction of R6G or of 4-HBA, the apparent rate constants were given by the slope of the corresponding straight lines of $\text{Ln}(C_0/C_t) = f(t)$ plot (insert of Fig. 1). $k_{\text{app}(R6G)}$ and $k_{\text{app}(4\text{-HBA})}$ were then found to be 1.12 and 0.72 min^{-1} , respectively. Combination of the pseudo-first-order integrated kinetic equations obtained from equations (7) and (10) allowed us to determine the absolute rate constant of R6G hydroxylation reaction as follows:

$$k_{\text{abs}(R6G)} = k_{\text{abs}(4\text{-HBA})} \times (k_{\text{app}(R6G)}/k_{\text{app}(4\text{-HBA})}) = 3.41 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

The found absolute rate constant value for the oxidation of R6G by $\cdot\text{OH}$ is in agreement with the already reported rate constants values between $\cdot\text{OH}$ and aromatic compounds [23-28, 43-48].

3.4. Determination and Evolution of Aliphatic Carboxylic Acids and Mineral Ions

Several studies have shown that further hydroxylation of aromatic intermediates of initial aromatic pollutants leads to the oxidative ring-opening reactions to form aliphatic compounds which then oxidize to short-chain aliphatic carboxylic acids [25, 43, 44, 46-48] since the medium is strongly oxidant. Under our experimental conditions, we were able to identify by HPLC analysis (using an ion-exclusion column and setting the detector at $\lambda = 220 \text{ nm}$) the

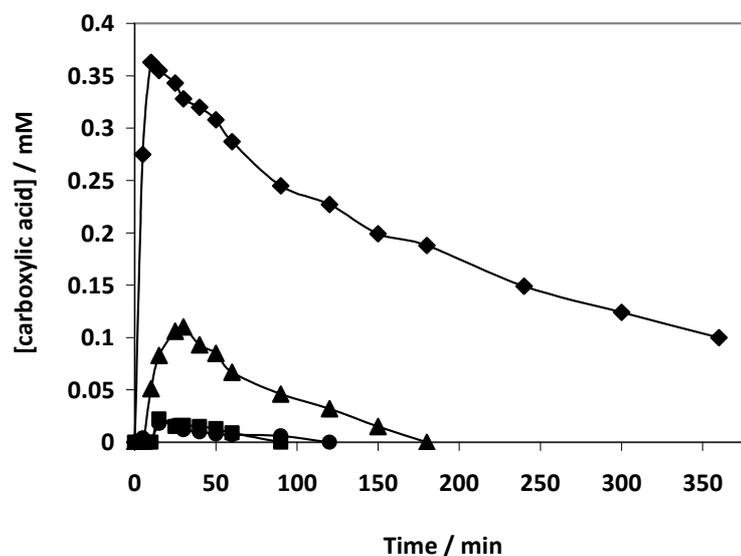


Fig. (5). Time-course of short-chain aliphatic carboxylic acids: oxalic (♦), acetic (▲), formic (●), and glyoxylic (■) formed during electro-Fenton process with BDD anode of 0.1 mM R6G aqueous solution. $[\text{Fe}^{3+}] = 0.1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$.

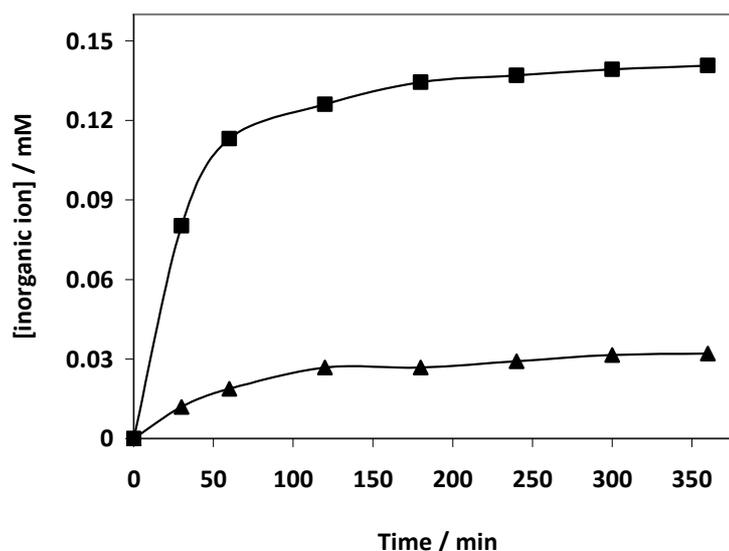


Fig. (6). Time course of the concentration of the inorganic ions NO_3^- (▲) and NH_4^+ (■) released during mineralization treatment by electro-Fenton (with Pt anode) at 500 mA. $[\text{R6G}] = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 0.1 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$.

formed carboxylic acids during electro-Fenton treatment. The detection and quantification of various short-chain carboxylic acids released during the electrolysis of R6G using Pt/carbon felt (Fig. 4) and BDD/carbon felt (Fig. 5) cells was carried out during the EF treatments of 0.1 mM R6G solution at 500 mA. Oxalic, glyoxylic, formic and acetic acids were detected at 8.25, 11.3, 16.3 and 17.6 min respectively by electro-Fenton treatment of R6G solution with Pt/carbon felt cell, whereas pyruvic ($t_R = 11.7 \text{ min}$) was detected in trace level. Similar results were obtained for BDD/carbon felt cell but with apparition of malonic (13.2 min), glycolic (14.3 min) and succinic (15.4 min) acids at low concentration levels. The time-course of followed carboxylic acids behaves same shapes, however with better mineralization rate in the case of BDD anode than Pt anode. Among these acids, oxalic acid showed the largest accumulation and higher persistence to mineralization by hydroxyl radicals, reaching 0.36 mM at 10 min and 0.38 mM at 25 min for BDD and

Pt anodes respectively, before undertaken a slow but regular decrease throughout the treatment. However it is still present at the end of treatment after 6 h electrolysis. The residual TOC value at the end of treatment is composed mainly by this acid. The high stability of oxalic acid versus hydroxyl radicals can be explained by its low reactivity with hydroxyl radicals and the formation of stable complexes with ferric ions [25, 37-39, 50].

The R6G containing initially nitrogen atoms, one can expect their oxidation to ammonium (NH_4^+) and/or nitrate (NO_3^-) ions during mineralization process. Ion chromatography revealed that the initial nitrogen content of the R6G dye was transformed mainly into NH_4^+ but also partially into NO_3^- ions. Fig. (6) illustrates that after 6 h of electrolysis by electro-Fenton treatment with Pt anode at 500 mA, 0.142 mM NH_4^+ ion (0.71% of 0.2 mM initial nitrogen) and 0.032 mM NO_3^- ion (16% of 0.2 mM initial nitrogen) were released to the medium. Most of the two secondary amino groups of

R6G dye were then mineralized losing mainly NH_4^+ ion, whereas a relatively small proportion of them yielded NO_3^- ion. A part of the NO_3^- ion was probably formed by oxidation at the anode of NH_4^+ ion predominantly formed during mineralization as suggested by Dirany *et al.* [51]. The nitrogen released in form NH_4^+ and NO_3^- ions corresponding to 87% of 0.1 mM initial R6G (including 2 atoms N) concentration, the nitrogen concentration balance is not complete, and the difference of 13% can be attributed to the lost in the form of gaseous nitrogen compounds and/or to the formation of nitrogen derivatives unidentified.

4. CONCLUSIONS

The oxidation of Xanthene dye R6G and mineralization of its aqueous solution was investigated by electro-Fenton process. It has been demonstrated that the decay kinetics of R6G is strongly accelerated as the applied current increases from 50 to 500 mA as reflected by the increase of apparent rate constant values of oxidation of R6G by hydroxyl radical from 0.26 min^{-1} for 50 mA to 1.12 min^{-1} for 500 mA applied current. The absolute rate constant was then determined as $3.41 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ by using competition kinetic method and taking 4-hydroxybenzoic acid as standard competition compounds.

The complete discoloration of 0.1 mM (50 mg L^{-1}) R6G solution required only 5 min under the applied current of 500 mA, pH 3 and catalyst concentration of 0.1 mM. Under these optimal operating conditions the R6G aqueous solutions were quickly mineralized using both Pt and BDD anodes, whereas the replacement of Pt anode in classical electro-Fenton process by BDD anode, increases significantly mineralization efficiency for all applied current values reaching 99% TOC removal at 500 mA. This enhancement of mineralization rate by using BDD anode can be related to production of supplementary $\cdot\text{OH}$ radicals by water oxidation on BDD surface, and the high oxidation power of this material compared to Pt anode.

Ion-exclusion chromatography revealed that several short-chain carboxylic acids were formed as end-products before complete mineralization of R6G aqueous solution during electro-Fenton process. Oxalic acid shows a great persistence to oxidation by hydroxyl radicals being present at the end of treatment and composing the residual TOC value of treated solutions. The nitrogen atoms present in starting R6G molecule are converted mainly to ammonium ion during the mineralization by electro-Fenton process.

HIGHLIGHTS

- Oxidation of Xanthene dye Rhodamine 6G was studied by electro-Fenton process.
- Discoloration rate increases as function of applied current; complete discoloration of 50 mg L^{-1} R6G solution was reached at 5 min using applied current of 500 mA
- High oxidation and mineralization rates were obtained with applied current intensity of 500 mA by both Pt and BDD anodes.
- Use of BDD anode instead of Pt anode enhanced mineralization efficiency reaching 99% TOC removal.
- Rate constant of the reaction between R6G and $\cdot\text{OH}$ was determined by using competition kinetics method as $3.41 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

CONFLICT OF INTEREST

The author(s) confirm that this article has no conflicts of interest.

ACKNOWLEDGEMENTS

Declared none.

REFERENCES

- [1] Kima T.-H.; Park, C.; Yang, J.; Kima, S. Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *J. Hazard. Mater.*, **2004**, *112*, 95–103.
- [2] Malik, P.K.; Saha, S.K. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Sep. Purif. Technol.*, **2003**, *31*, 241–250.
- [3] Khouni, I.; Marrot, B.; Moulin, P.; Ben Amar, R. Decolorization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes. *Desalination*, **2010**, *9*, 1–11.
- [4] Furlan, F. R.; Silva, L. G. M.; Morgado, A. F.; Souza, A. A. U.; Souza, S. M. A. G. U. Removal of reactive dyes from aqueous solutions using combined coagulation/flocculation and adsorption on activated carbon. *Resour. Conserv. Recy.*, **2010**, *54*, 283–290.
- [5] Szyguła, A.; Guibal, E.; Palacin, M. A.; Ruiz, M.; Sastre, A. M. Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation–flocculation using chitosan. *J. Environ. Manage.*, **2009**, *90*, 2979–2986.
- [6] Moghaddama, S. S.; Moghaddama, M.R. A.; Arami, M. Coagulation/ flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: optimization through response surface methodology. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *175*, 651–657.
- [7] Aleboye, A.; Daneshvar, N.; Kasiri, M.B. Optimization of C.I. Acid Red 14 azo dye removal by electrocoagulation batch process with response surface methodology. *Chem. Eng. Process*, **2008**, *47*, 827–832.
- [8] Eyvaz, M.; Kirlaroglu, M.; Aktas, T. S.; Yuksel, E. The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions. *Chem. Eng. J.*, **2009**, *153*, 16–22.
- [9] Phalakomkule, C.; Polgumhang, S.; Tongdaung, W.; Karakat, B.; Nuyut, T. Electrocoagulation of blue reactive, red disperse and mixed dyes, and application in treating textile effluent. *J. Environ. Manage.*, **2010**, *91*, 918–926.
- [10] Youa, S.-J.; Damodara, R. A.; Hou, S.-C. Degradation of Reactive Black 5 dye using anaerobic/aerobic membrane bioreactor (MBR) and photochemical membrane reactor. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *177*, 1112–1118.
- [11] Sponza, D.T.; Sik, M. I. Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process. *Enzyme Microb. Technol.*, **2002**, *31*, 102–110.
- [12] Shaw, C.B.; Carliell, C.M.; Wheatley, A.D. Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors. *Water Res.*, **2002**, *36*, 1993–2001.
- [13] Kapdan, I. K.; Alparslan, S. Application of anaerobic–aerobic sequential treatment system to real textile wastewater for color and COD removal. *Enzyme Microb. Technol.*, **2005**, *36*, 273–279.
- [14] Tansil, N. C.; Li, Y.; Teng, C. P.; Zhang, S.; Win, K. Y.; Chen, X.; Liu, X. Y.; Han, M.-Y. Intrinsically colored and luminescent silk. *Adv. Mater.*, **2011**, *23*, 1463–1466.
- [15] Asiri, A.M.; Al-Amoudi, M. S.; Al-Talhi, T. A.; Al-Talhi, A. D. Photodegradation of rhodamine 6G and phenol red by nanosized TiO_2 under solar irradiation. *J. Saudi Chem. Soc.*, **2011**, *15*, 121–128.
- [16] Dietzmann, K.; Letko, G.; Sokolowski, A. Mitochondrial membrane potential in living cells: Evidence from studies with rhodamine 6 G as fluorescent probe. *J. Exp. Pathol.*, **1987**, *31*, 147–151.
- [17] L'Esperance, F.A. Jr. Trans-spectral organic dye laser photocoagulation. *Trans. Am. Ophthalmol. Soc.*, **1985**, *83*, 82–113.
- [18] Pimprikar, G.D.; Heitz, J.R. Observation on unusually high insecticidal activity of the free acid forms of xanthene dyes. *J. Miss. Acad. Sci.*, **1984**, *29*, 77–80.
- [19] Sobczak, H. A simple disk-diffusion test for differentiation of yeast species. *J. Med. Microbiol.*, **1985**, *20*, 307–316.
- [20] Halfman, C.J.; Jay, D.W. Homogeneous micelle quenching fluorimmunoassay for detecting amphetamines in urine. *Clin. Chem.*, **1986**, *32*, 1677–1681.
- [21] French, J. E. Toxicology and carcinogenesis studies of rhodamine 6G. PhD Thesis, National Institutes of Health: U.S. department of health and human service, September **1989**.
- [22] Jones, C.L.; Ranganathan, S.; Hood, R.D. Comparative developmental toxicity of cationic and neutral rhodamine dyes. *Teratology*, **1986**, *33*, 67C–68C.
- [23] Ranganathan, S.; Hood, R.D. Effects of *in vivo* and *in vitro* exposure to rhodamine dyes on mitochondrial function of mouse embryos. *Tetrag. Carcinog. Mutagen.*, **1989**, *9*, 29–37.
- [24] Pignatello, J.J.; Oliveros E.; MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2006**, *36* 1–84.

- [25] Brillas, E.; Sirés, I.; Oturan, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 6570-6631.
- [26] Oturan, N.; Oturan, M.A. Degradation of three pesticides used in viticulture by electrogenerated Fenton's reagent. *Agron. Sustain. Dev.*, **2005**, *25*, 267-270.
- [27] Brillas, E.; Boye, B.; Sirés, I.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R.M.; Arias, C.; Cabot, P.L.; Comninellis, C. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochim. Acta*, **2004**, *49*, 4487-4496.
- [28] Özcan, A.; Şahin, Y.; Koparal, A.S.; Oturan, M.A. Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *153*, 718-727.
- [29] Zhou, M.H.; Yu, Q.H.; Lei L.C. Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system. *Sep. Purif. Technol.*, **2007**, *57*, 380-387.
- [30] Vunus, R.F.; Zheng, Y.-M.; Nanayakara, K. G. N.; Chen, P. Electrochemical removal of Rhodamine 6G by using RuO₂ coated Ti DSA. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, *48*, 7466-7473.
- [31] Vinu, R.; Akki, S. U.; Madras, G. Investigation of dye functional group on the photocatalytic degradation of dyes by nano-TiO₂. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *176*, 765-773.
- [32] Dükkancı, M.; Gündüz, G.; Yılmaz, S.; Prihod'ko, R.V. Heterogeneous Fenton-like degradation of Rhodamine 6G in water using CuFeZSM-5 zeolite catalyst prepared by hydrothermal synthesis. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *181*, 343-350.
- [33] Dükkancı, M.; Gündüz, G.; Yılmaz, S.; Yaman, Y.C.; Prihod'ko, R.V.; Stolyarova, I.V. Characterization and catalytic activity of CuFeZSM-5 catalysts for oxidative degradation of Rhodamine 6G in aqueous solutions. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2010**, *95*, 270-278.
- [34] Özcan, A.; Şahin, Y.; Koparal, A.S.; Oturan, M.A. Protham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode. Experimental parameters' influence on degradation kinetics and mineralization efficiency. *Water Res.*, **2008**, *42*, 2889-2898.
- [35] Cruz-González, J.K.; Torres-López, O.; García-León, A.; Guzmán-Mar, J.L.; Reyes, L.H.; Hernández-Ramírez, A.; J.M. Peralta-Hernández. Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode. *Chem. Eng. J.*, **2010**, *160*, 199-206.
- [36] Peralta-Hernández, J.M.; Martínez -Huitle C.A.; Guzmán-Mar J.L.; Hernández-Ramírez A. Recent advances in the application of electro-Fenton and photoelectro-Fenton process for removal of synthetic dyes in wastewater treatment. *J. Environ. Eng. Manage.* **2009**, *19*, 257-265.
- [36] Wu, J.; Zhang, H.; Oturan, N.; Chen, L.; Huang, Q.; Oturan, M.A. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode. *Chemosphere*, **2012**, *87*, 614-620.
- [37] Flox, C.; Ammar, S.; Arias, C.; Brillas, E.; Vargas-Zavala, A.V.; Abdelhedi, R. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2006**, *67*, 93-104.
- [38] Oturan, N.; Hamza, M.; Ammar, S.; Abdelhédi, R.; Oturan M.A. Oxidation/mineralization of 2-nitrophenol in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using BDD/carbon-felt cell. *J. Electroanal. Chem.*, **2011**, *661*, 66-71.
- [39] Sirés, I.; Garrido, J.A.; Rodríguez, R. M.; Brillas, E.; Oturan, N.; Oturan, M.A. Catalytic behavior of the Fe³⁺/Fe²⁺ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2007**, *72*, 382-394.
- [40] Zhang, H.; Fei, C.; Zhang, D.; Tang, F. Dégradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *J. Hazard. Mater.*, **2007**, *145*, 227-232.
- [41] Özcan, A.; Oturan, M.A.; Oturan, N.; Sahin, Y. Removal of acid orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, *163*, 1213-1220.
- [42] Randazzo, S.; Scialdone, O.; Brillas, E.; Sires, I. Comparative electrochemical treatments of two chlorinated aliphatic hydrocarbons. Time course of the main reaction by-products. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, *192*, 1555-1564
- [43] Balci, B.; Oturan, N.; Cherrier, R.; Oturan, M.A. Degradation of atrazine in aqueous medium by electrocatalytically generated hydroxyl radicals. A kinetic and mechanistic study. *Water Res.*, **2009**, *43*, 1924-1934.
- [44] Oturan, N.; Brillas, E.; Oturan, M.A. Unprecedented total mineralization of atrazine and cyanuric acid by anodic oxidation and electro-Fenton with a boron-doped diamond anode. *Environ. Chem. Lett.*, doi: 10.1007/s10311-011-0337-z (in press).
- [45] 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 (OH[•]/O^{•-}) in aqueous solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, *17*, 513-886.
- [46] Oturan, M.A.; Pimentel, M.; Oturan, N.; Sirés, I. Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment. *Electrochim. Acta*, **2008**, *54*, 173-182.
- [47] Ammar, S.; Oturan, N.; Oturan, M.A. Electrochemical oxidation of 2-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton technology. *J. Environ. Eng. Manage.*, **2007**, *17*, 89-96.
- [48] Oturan, N.; Zhou M.; Oturan, M.A. Metomyl degradation by Electro-Fenton and Electro-Fenton-Like process: A kinetics study of the effect of the nature and concentration of some transition metal ions as catalyst. *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 10605-10611.
- [49] De Heredia, J.B.; Torregrosa, J, Dominguez J.R.; Peres, J.A. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere*, **2001**, *45*, 85-90.
- [50] Brillas, E.; Banos, M.A.; Garrido, J.A. Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *J. Elect. Chem. Acta*, **2003**, *48*, 1697-1705.
- [51] Dirany, A.; Sirés, I.; Oturan, N.; Oturan, M.A. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere*, **2010**, *81*, 594-602.