

**EFFET DU COUPLAGE (PHOTOCATALYSEUR, OXYDANT)
ET DU pH SUR LE POURCENTAGE DE DEGRADATION
PHOTOCATALYTIQUE DU VERT DE MALACHITE**

P. M. NIAMIEN^{1*}, K. G. GBASSI², A. TROKOUREY¹, Y. BOKRA¹

¹*Laboratoire de chimie physique, UFR - SSMT, Université de Cocody,
22 BP 582 Abidjan 22 (Côte d'Ivoire).*

²*Laboratoire de chimie analytique, UFR des sciences pharmaceutiques,
Université de Cocody, 22 BP 582 Abidjan 22 (Côte d'Ivoire).*

(Reçu le 11 Mars 2008, accepté le 17 Septembre 2008)

* Correspondance et tirés à part, e-mail : *niamienfr@yahoo.fr*

RÉSUMÉ

Bien que le semiconducteur TiO₂ dans sa forme anatase ait les meilleures performances pour la dégradation photocatalytique de substances organiques, son rendement est limité par le phénomène de recombinaisons des paires électron-trou. Il a été observé que l'addition d'oxydants tels que H₂O₂ et (NH₄)₂S₂O₈ améliore le pourcentage de dégradation des composés organiques. Les radicaux intermédiaires (SO₄^{•-} et OH[•]) produits par la réaction avec les électrons photogénérés font ressortir le double rôle de ces espèces chimiques : ce sont de puissants oxydants qui empêchent la recombinaison des paires électrons trous à la surface du semiconducteur.

Dans ce travail, nous étudions les effets du couplage (TiO₂, oxydant) et ceux du pH du milieu sur la dégradation du vert de malachite.

Mots-clés : *Semiconducteur, paires électrons trous, polluant organique, oxydant, dégradation photocatalytique.*

ABSTRACT

Effect of the coupling (photocatalyst, oxidant) and of the ph on the percentage of photocatalytic degradation of the green malachite

Although the semiconductor TiO₂ in the anatase form seems to have the best performance for the destruction of organic pollutants, a significant part of electrons holes pairs recombine, reducing thus the quantum yield. It was

observed that H_2O_2 and $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ addition was beneficial for photooxidation of organic pollutants of different chemical groups. The reactive intermediates (SO_4^{2-} and OH^\bullet) formed from these oxidants by reaction with the photogenerated electrons can exert a dual function: as strong oxidant themselves and as electron scavengers, thus inhibiting the electrons holes recombination at semiconductor interface.

In this work we study, the effects of the couple (TiO_2 , oxidant) and those of the pH of the medium on the destruction of green malachite.

Keywords : *Semiconductor, electrons holes pairs, organic pollutant, oxidant, photocatalytic destruction.*

I - INTRODUCTION

Les eaux usées déversées par les usines et les ménages dans les cours d'eau constituent un problème pour les sociétés modernes. Ces eaux contiennent généralement des polluants organiques (phénols, composés organochlorés, colorants,...) et inorganiques (métaux lourds, nitrate, sulfate,...).

Les industries textiles déversent des eaux qui contiennent des colorants [1,2] tels que le vert de malachite qui fait l'objet de notre étude. Le vert de malachite est un colorant très utilisé dans l'industrie de la soie, du coton, du cuir et même dans l'industrie alimentaire. Son utilisation est actuellement très controversée car ce colorant possèderait des propriétés cancérigènes [3].

Depuis une décennie, les activités de recherche liées à la protection de l'environnement connaissent un essor dû à la prise de conscience des autorités politiques, administratives et législatives vis-à-vis des problèmes environnementaux [4].

Plusieurs processus chimiques et physiques comme la précipitation chimique, la séparation des polluants, la coagulation, l'électrocoagulation, l'élimination par adsorption sur charbon actif, ont été utilisés pour décolorer les eaux déversées par les usines [5]. Ces techniques, au lieu d'éliminer les polluants, les déplacent d'une phase à une autre, créant du coup un autre problème de pollution [6,7].

Depuis quelques années, des méthodes alternatives non sélectives basées sur la production de radicaux hydroxyles ont été élaborées [8-10]. Ces méthodes utilisent les propriétés photocatalytiques de certains semiconducteurs (TiO_2 , ZnO ,...): les radicaux hydroxyles sont générés avec un semiconducteur qui

absorbe les photons émis soit par une lampe UV, soit par le soleil, lorsqu'il est au contact de l'eau [11].

L'oxyde de titane TiO_2 , sous sa forme anatase, semble présenter les meilleures performances [11] ; mais malheureusement, le pourcentage de dégradation photocatalytique des molécules organiques par TiO_2 est limité par le phénomène de recombinaison des paires électron-trou [12,13]. Des recherches récentes ont montré que le pourcentage de dégradation augmente considérablement en présence d'oxydants tels que H_2O_2 et $(NH_4)_2S_2O_8$ [14]. L'objectif de ce travail est d'étudier les effets du couplage (TiO_2 , oxydant) et ceux du pH du milieu sur le pourcentage de dégradation du vert de malachite.

II – ETUDES EXPERIMENTALES

TiO_2 cristallise principalement sous deux formes : anatase et rutile [15]. La forme anatase est une phase métastable qui peut se transformer en rutile à très hautes températures. Ces deux formes sont des semiconducteurs de bandes interdites 3,23 eV pour la phase anatase et 3,10 eV pour la phase rutile [15]. Lorsque ces semiconducteurs sont illuminés par un rayonnement UV, l'absorption de photons d'énergie supérieure à celle de la bande interdite entraîne la formation de paires électron - trou (**Figure 1**).

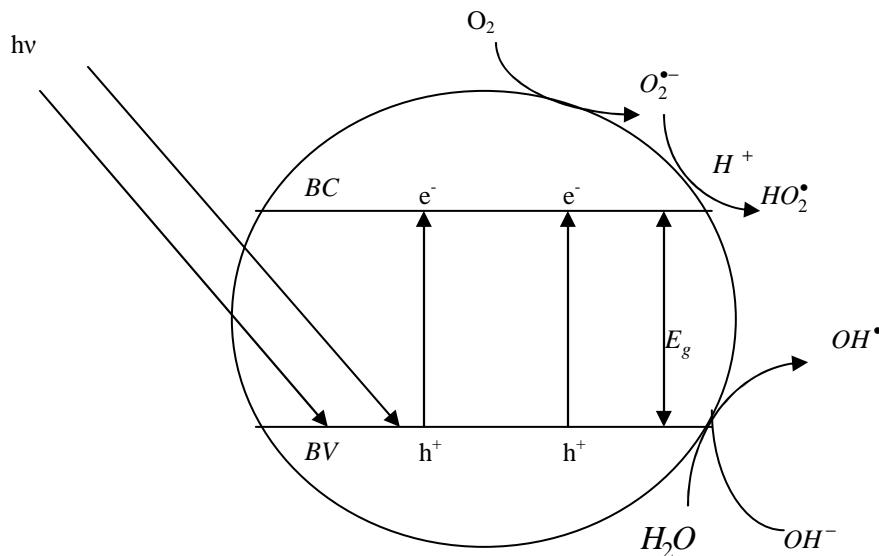
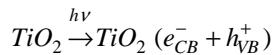
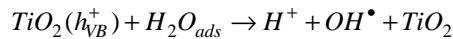


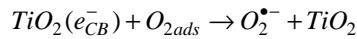
Figure 1 : Mécanisme de production des radicaux



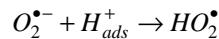
Les trous réagissent avec les molécules d'eau ou les ions OH^- selon les équations ci-dessous :



Les électrons de la bande de conduction réagissent avec le dioxygène selon l'équation :



Les ions hydroniums adsorbés à la surface du semiconducteur réagissent avec les radicaux $O_2^{\bullet-}$ selon l'équation :



Les radicaux formés ont un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels ; ils décomposent les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables. Ils sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques [16].

Malheureusement, le phénomène de recombinaison des paires électron-trou limite le pourcentage de dégradation des composés organiques. Il a été prouvé [17-20] dans le cas de certains composés organiques que l'addition de H_2O_2 ou de $S_2O_8^{2-}$ augmente le pourcentage de dégradation. Les radicaux intermédiaires $SO_4^{\bullet-}$ et OH^\bullet produits par réactions avec les électrons photogénérés sont de puissants oxydants (leurs potentiels redox standards sont respectivement 2,6V et 2,8V) qui empêchent la recombinaison des paires électron-trou à la surface du semiconducteur.

Le vert de malachite (99 %, produit Aldrich) se présente sous forme de cristaux verts et inodores. Sa formule semi-développée est donnée ci-dessous :

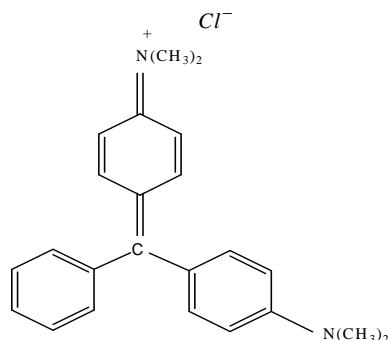


Figure 2 : Formule semi développée du vert de malachite

Les différentes solutions ont été préparées à l'aide d'eau bidistillée.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre d'absorption UV-visible (Jasco série V-530). Il permet de mesurer la quantité de lumière absorbée ou émise par une substance en fonction de la longueur d'onde.

Chaque substance chromophore possède un spectre d'absorption (enregistrement graphique de la quantité de lumière absorbée par une substance en fonction de la longueur d'onde).

La fraction de la lumière incidente qui est absorbée par une substance dépend du trajet optique λ , de l'intensité du rayonnement incident I_0 et de la concentration C de la solution. La loi de BEER-LAMBERT relie ces différentes grandeurs :

$$\log(I_0/I) = \log(1/T) = \epsilon dC = A \dots \quad (1)$$

A : Absorbance

ε : Coefficient molaire d'absorption

Le semiconducteur TiO_2 P-25 Degussa (photocatalyseur fixé sur une plaque de verre et de surface spécifique $50\text{m}^2/\text{g}$) est placé dans un cristallisoir contenant 250 mL de solution de concentration C_0 en vert de malachite. Cette solution est irradiée par les rayons solaires pendant un certain temps. On mesure ensuite l'absorbance A_t afin de déterminer la concentration C_t de la solution en vert de malachite. Le pourcentage de dégradation est donné par la relation :

Pour toutes les expériences, nous nous sommes intéressé uniquement à la disparition du polluant en fonction du temps d'irradiation sans tenir compte des sous produits intermédiaires formés au cours du processus de dégradation photocatalytique. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante entre 12 h et 14 h (moments d'ensoleillement maximum dans la journée) afin de réduire les effets des passages nuageux.

III - RESULTATS ET DISCUSSION

III-1. Spectre d'absorption du vert de malachite et courbe d'étalonnage

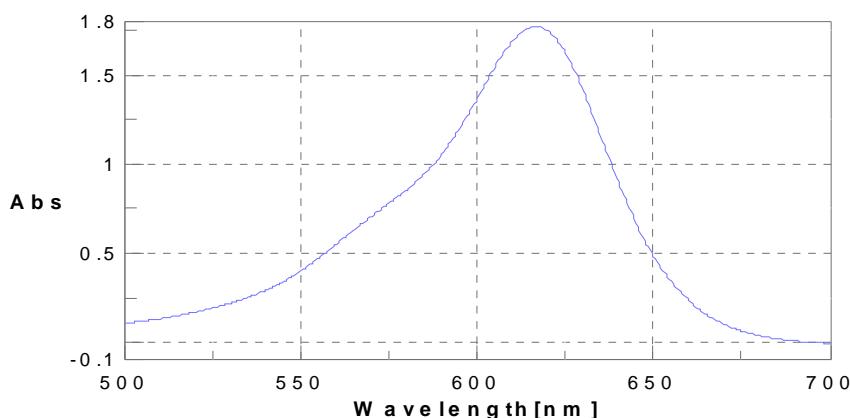


Figure 3 : Spectre d'absorption du vert de malachite ($\tau = 10 \text{ mg/L}$, $pH = 4,64$)

Le spectre montre que l'absorbance maximale du vert de malachite est obtenue pour $\lambda_{\max} = 616 \text{ nm}$. Les valeurs d'absorbance en fonction de la concentration massique en vert de malachite sont consignées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1 : Absorbance du vert de malachite pour différentes valeurs de concentrations massiques

τ (mg/L)	10	5	2,5	1,25
A(Absorbance)	1,77212	0,82667	0,39720	0,19040

La courbe d'étalonnage est donnée par la **Figure 4**.

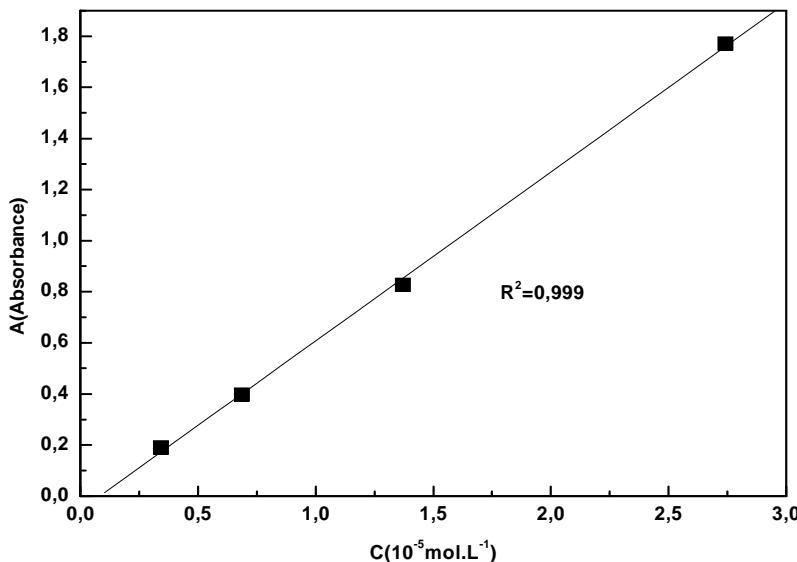


Figure 4 : Courbe d'étalonnage $A = f(C)$

Cette courbe d'étalonnage permet de déduire le coefficient d'absorption molaire du vert de malachite.

$$\varepsilon = \frac{A}{lC} = 65905 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$$

III-2. Evolution de la concentration en vert de malachite en fonction du temps d'exposition au soleil

Les différents systèmes (solution, photocatalyseur) ou (solution, photocatalyseur, oxydant) contenus dans une cuve (250 mL) ont été exposées au même moment au soleil pendant 5 heures de temps ; les mesures d'absorbance ont été faites par intervalle d'une heure pour $\lambda_{\max} = 616 \text{ nm}$. La concentration de la solution en vert de malachite est de 10mg/L. La concentration en oxydant est arbitraire ($C_{\text{Ox}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

Les tableaux ci-dessous donnent l'absorbance, la concentration restante en vert de malachite et le pourcentage de dégradation pour une durée d'irradiation donnée en présence de TiO_2 (**Tableau 2**), du couple (TiO_2 , H_2O_2) (**Tableau 3**) et du couple [TiO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$] (**Tableau 4**).

Tableau 2 : Paramètres de dégradation du vert de malachite en fonction du temps

t (h)	0	1	2	3	4	5
A (absorbance)	1,799645	1,44039	1,13275	0,922275	0,67518	0,55830
% de dégradation	0	19,90	37,05	48,75	62,55	69,05
$C_t (10^{-5} \text{ mol.L}^{-1})$	2,73	2,19	1,71	1,40	1,02	0,85
$\ln (C_0/C_t)$	0	0,222	0,464	0,667	0,983	1,173

Tableau 3 : Paramètres de dégradation du vert de malachite en fonction du temps

t(h)	0	1	2	3	4	5
A (absorbance)	1,799645	0,87415	0,5788	0,36184	0,21331	0,13098
% de dégradation	0	49,8	66,8	79,2	87,8	92,5
$C_t (10^{-5} \text{ mol.L}^{-1})$	2,73	1,33	0,88	0,55	0,32	0,20
$\ln (C_0/C_t)$	0	0,663	1,076	1,546	2,087	2,557

Tableau 4 : Paramètres de dégradation du vert de malachite en fonction du temps d'irradiation

t (h)	0	1	2	3	4	5
A(absorbance)	1,799645	1,12406	0,91588	0,73333	0,55180	0,37862
$C_t (10^{-5} \text{ mol.L}^{-1})$	2,73	1,70	1,39	1,11	0,84	0,57
% de dégradation	0	39,5	50,7	60,5	70,3	79,6

Les figures ci-après traduisent l'évolution de la concentration en vert de malachite en fonction du temps et la loi cinétique de sa réaction de dégradation.

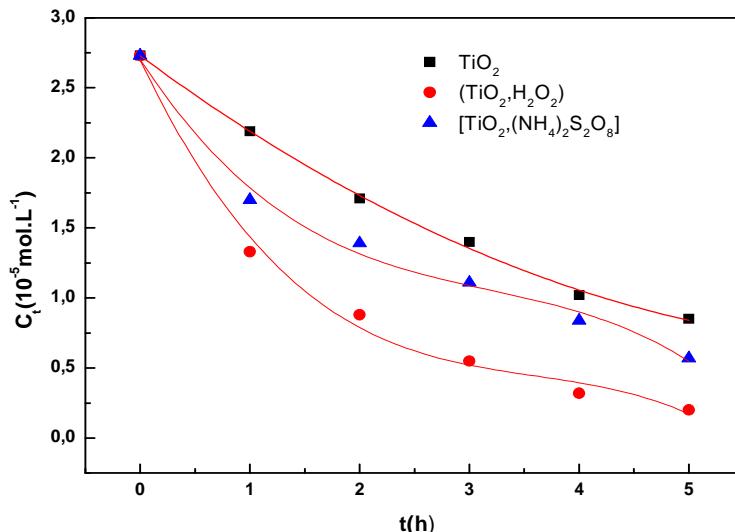


Figure 5 : Evolution de la concentration en vert de malachite en fonction du temps d'irradiation

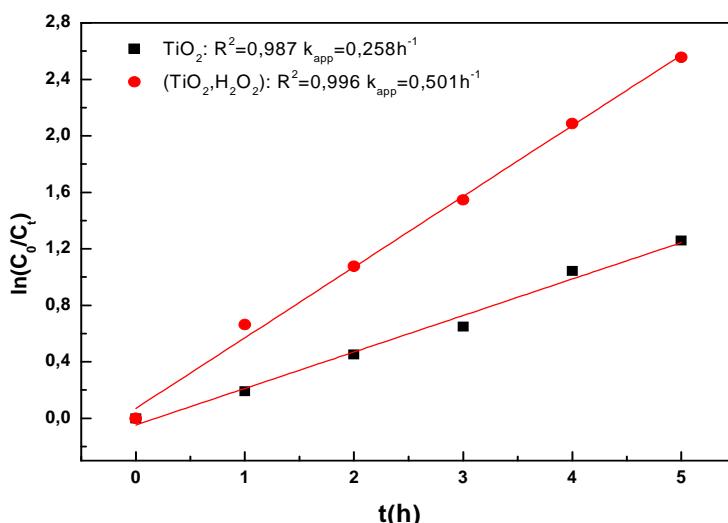
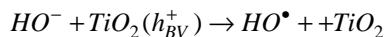
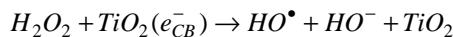


Figure 6 : Représentation graphique de $\ln (C_0/C_t)$

On note (**Figure 5**) une décroissance de la concentration en vert de malachite au cours du temps. Cette décroissance est prononcée dans le cas des couplages ce qui montre leur influence sur la dégradation photocatalytique du vert de malachite. Le tracé des courbes $\ln(C_0/C_t) = f(t)$ (**Figure 6**) permet de montrer que dans le cas de TiO_2 et du couplage (TiO_2 , H_2O_2), la dégradation du vert de malachite obéit à une cinétique d'ordre 1.

Par conséquent les temps de demi-réaction ($t_{1/2} = \ln 2/k_{app}$) ne dépendent pas de la concentration initiale en vert de malachite. Ce temps de demi-réaction qui est de 161 min lorsque l'irradiation se fait uniquement en présence de TiO_2 , passe à 83 min quand elle a lieu en présence du couple (TiO_2 , H_2O_2). Ceci montre bien le rôle joué par l'oxydant pour empêcher le processus de recombinaison des paires électron-trou :



La cinétique de la réaction de dégradation du vert de malachite obéit à une loi de la forme $\ln(C_0/C_t) = f(t)$. Selon certains auteurs [17-21], le processus de dégradation dans ce cas obéit à la cinétique de Langmuir- Hinshelwood dont la loi est de la forme :

$$\ln(C_0/C_t) = k' K t = k_{app} t$$

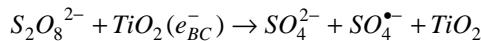
avec :

- k' : Constante de vitesse de la réaction.
- K : Coefficient d'adsorption du polluant.
- C_0 : Concentration initiale du polluant.
- C_t : Concentration restante du polluant à la date t .
- T : durée de l'illumination.
- k_{app} : Constante de vitesse apparente.

Le processus de dégradation pourrait se traduire [22-25] par l'un des scénarios suivants :

- Réaction entre deux espèces adsorbées.
- Réaction entre un radical en solution et une espèce moléculaire adsorbée.
- Réaction entre un radical lié à la surface du semiconducteur et une molécule en solution.

Dans le cas du couplage $[TiO_2, (NH_4)_2S_2O_8]$, le rôle d'inhibition joué par le persulfate d'ammonium dans la recombinaison des paires électron-trou pourrait se traduire par les équations ci-après :



Les radicaux $SO_4^{\bullet-}$ et OH^{\bullet} s'ajoutent à ceux obtenus à partir du photocatalyseur ce qui traduit la performance du couple $[TiO_2, (NH_4)_2S_2O_8]$. La dégradation du vert de malachite suit une loi cinétique d'ordre zéro (**Figure 7**) : le temps de demi-réaction ($t_{1/2} = C_0 / 2k_{app}$) dépend de la concentration initiale de l'oxydant.

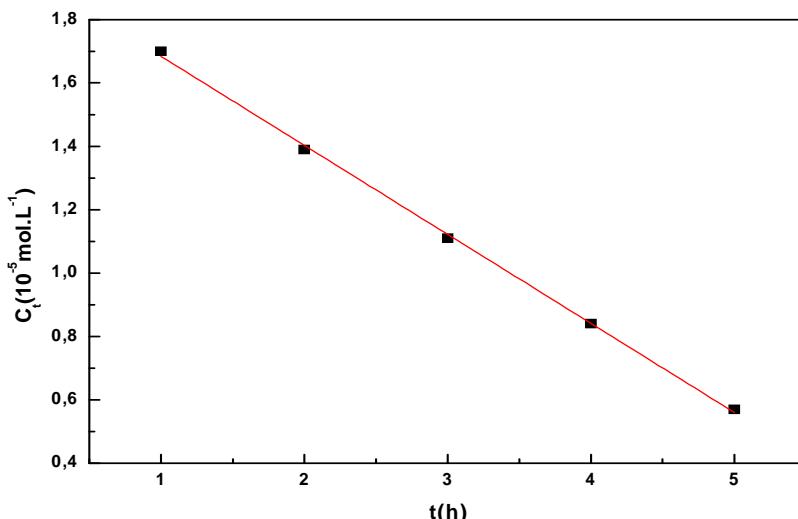


Figure 7 : Evolution de la concentration restante du vert de malachite au cours du temps

La représentation du pourcentage de dégradation du vert de malachite en fonction du temps pour les trois systèmes (**Figure 8**) montre l'influence de la nature de l'oxydant sur le processus.

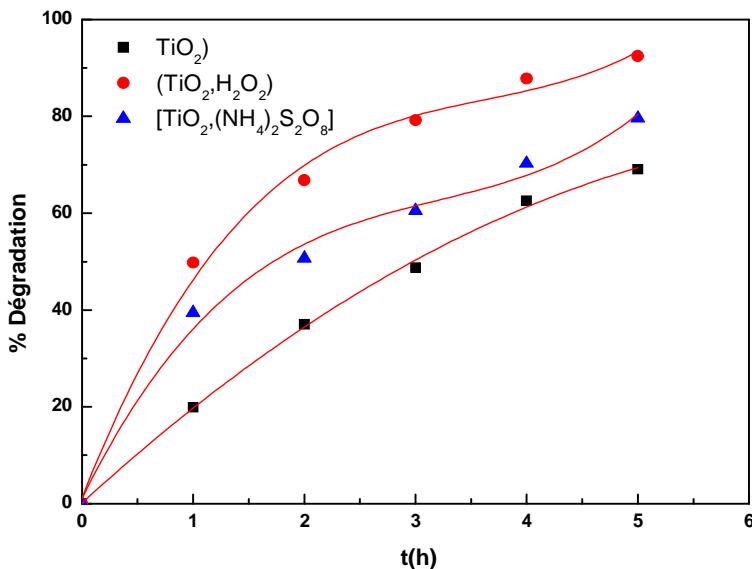


Figure 8 : Pourcentage de dégradation du vert de malachite au cours du temps

Cette figure montre que le couple (TiO₂, H₂O₂) a les meilleures performances (92,5 % de dégradation au bout de 5 heures) alors que le couple [TiO₂, (NH₄)₂S₂O₈] ne permet d'obtenir que 79,6 % de dégradation et TiO₂ seulement 69,05 %. Ces résultats pourraient s'expliquer par la formation d'un plus grand nombre de radicaux hydroxyles OH[•] dans le cas du couple (TiO₂, H₂O₂).

III-3. Influence du pH

Afin d'étudier l'influence du pH du milieu sur la dégradation du vert de malachite, nous avons exposé au soleil, au même moment trois solutions de vert de malachite (pH=2,90, pH= 6,54 et pH=9,84) contenues dans trois cuves identiques. Dans chacune des cuves nous avons placé une plaquette de TiO₂. Le tableau ci-dessous regroupe les résultats obtenus.

Tableau 5 : Effet du pH sur le pourcentage de dégradation du vert de malachite

t(h)	0	1	2	3	4	5
Cuve 1A % de dégradation	1,55179	1,49447	1,42418	1,28877	1,18172	0,99879
	0	14,22	18,25	26,01	32,17	42,67
Cuve 2A % de dégradation	1,668825	1,33800	1,18954	1,07280	0,87064	0,73926
	0	23,20	31,72	38,42	50,02	57,57
Cuve 3 A % de dégradation	1,32686	0,81896	0,59854	0,48842	0,36474	0,28136
	0	52,99	65,64	71,96	79,06	83,80

La *Figure 9* donne les pourcentages de dégradation du vert de malachite en fonction du temps d'ensoleillement pour différents pH. Le pH du milieu influence le phénomène d'adsorption des molécules du polluant et selon certains auteurs [26-28], ce phénomène est une étape importante dans le processus de photodégradation des colorants.

Le pourcentage de dégradation du vert de malachite est d'autant plus grand que le pH du milieu est élevé (*Figure 9*) : en milieu acide le phénomène de recombinaison des paires électron-trou empêche la formation d'un grand nombre de radicaux hydroxyles, ceux-ci étant essentiellement formés à partir des trous de la bande de valence du semiconducteur [29-31]. Cette situation pourrait expliquer le faible pourcentage de dégradation du polluant organique.

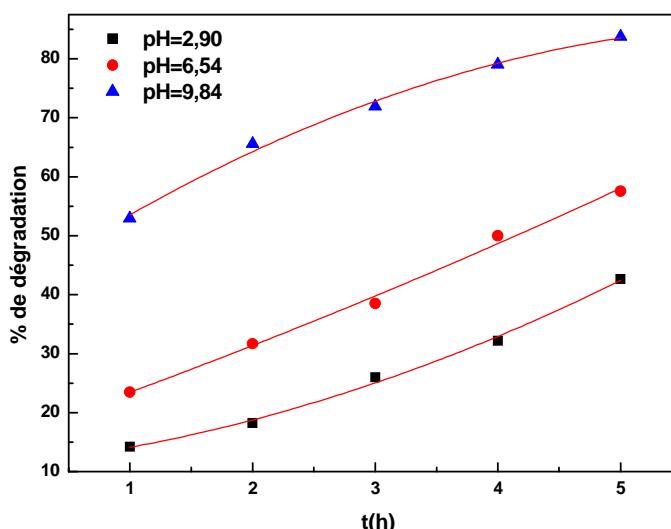
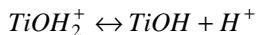


Figure 9 : Influence du pH sur la dégradation du vert de malachite en présence de TiO_2

L'état de charge zéro pour le photocatalyseur TiO_2 se situe au voisinage de $pH = 7$ [32]. Au dessus ou en dessous de cette valeur, la surface du photocatalyseur est chargée positivement ou négativement selon les équations :



Certains anions rencontrés dans l'eau polluée (chlorure, bromure, sulfate, ou phosphate) ont des actions inhibitrices vis à vis du phénomène de dégradation des polluants [33-35]. Une action inhibitrice a été observée lors de la dégradation de plusieurs composés organiques en présence d'ions chlorure à $pH = 3$ [36]. Le photocatalyseur étant dans ce cas chargé positivement selon l'équation :



$TiOH_2^+$ et $TiOH$ sont les espèces majoritaires à la surface du matériau photocatalyseur. Nos solutions contenant des ions chlorure, il existe une compétition entre ces ions et les polluants organiques pour occuper les sites actifs à la surface du photocatalyseur. Ceci expliquerait en partie, le faible taux de dégradation du polluant organique en milieu acide.

En milieu neutre ou alcalin, les radicaux OH^\bullet sont facilement générés [37]. Ils représentent les oxydants majoritaires dans le milieu réactionnel ce qui expliquerait les pourcentages de dégradation élevés du polluant organique en milieu basique. Ces taux de dégradation élevés pourraient aussi s'expliquer par le fait que pour les pH élevés, la charge négative de la surface ($TiOH \leftrightarrow TiO^- + H^+$) du photocatalyseur repousse les ions chlorure et favorise ainsi la dégradation du polluant organique.

IV - CONCLUSION

Ce travail nous a permis de montrer que le couplage (photocatalyseur, oxydant) permet d'augmenter le pourcentage de dégradation photocatalytique d'un polluant organique. Ceci, en empêchant le phénomène de recombinaison des paires électron-trou. Nous avons montré que le couple (TiO_2 , H_2O_2) présente les meilleures performances (92,5 % de dégradation au bout de 5 heures).

Nos études montrent aussi que la cinétique de la réaction de dégradation du vert de malachite est d'ordre 1 dans le cas du couplage (TiO_2 , H_2O_2) (le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale) et que cette réaction suit la cinétique de réaction de Langmuir-Hinshelwood.

Dans le cas du couplage (TiO_2 , $S_2O_8^{2-}$), la réaction est plutôt d'ordre zéro, ce qui montre que le temps de demi-réaction dépend de la concentration initiale. L'étude de la dégradation photocatalytique en fonction du pH du milieu a permis de montrer que la dégradation est très importante en milieu basique (83,8 % au bout de 5 heures). En milieu neutre on obtient une valeur moyenne du pourcentage de dégradation (57 % environ au bout de 5 heures) et en milieu acide, un faible pourcentage de dégradation photocatalytique (42 % au bout de 5 heures). Les pourcentages obtenus qui dépendent certainement de l'intensité de l'ensoleillement pourraient être meilleurs à d'autres moments.

Ce travail montre que l'irradiation solaire peut-être utilisée comme source d'activation des photocatalyseurs. La photocatalyse solaire se révèle ainsi être un procédé propre de dépollution, simple qui utilise une source d'énergie économique et renouvelable.

L'utilisation de la chromatographie en phase liquide à haute performance nous permettra d'avoir une idée précise des espèces intermédiaires et des produits formés par photoxydation catalytique du polluant. Ainsi nous pourrons proposer des mécanismes réactionnels.

RÉFÉRENCES

- [1] - N. DANESHAR, D. SALARI, A. R. KHATACE. *J. Photochem. Photobiol. A* (2003) 111-157
- [2] - H. LAEHLEB, E. PUZENET, A. HONAS, M. KSIBI, E. ELAOUI, J. M. HERMANN, *Appl. Catal. B* (2002) 39-75
- [3] - C. GOURANCHAT, in “Malachite green in fish culture”, Ecole Vétérinaire ENVT, Nantes, France, (2000) 142
- [4] - O. LEGRINI, OLIVEROS, A. M. BRAUN, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 671.
- [5] - N. DENESHAR, H. ASHASSI-SORKHABI, A. TIZPAR, *Sep. Purif. Technol.*, 31 (2003) 153
- [6] - Y. M. SLOKAR, A. M. L. MARECHAL, *Dyes pigments*, 37 (1998) 335
- [7] - C. GALINDO, P. JACQUES, A. KALT, *Chemosphere*, 45 (2001) 997
- [8] - O. TUMAY, I. KABDASHI, G. ERERNEKTAR, D. ORHON, in “*Water Sci. Technol.*” 9 (1956) 34
- [9] - W. S. KUO, P. H. HO, *Chemosphere* 45 (2001) 77

- [10] - B. DINDAR, S. ICHI, J. PHOTOCHEM. *Photobiol.* A (2001) 140-163
- [11] - M. R. HOFFMANN, S. T. MARTIN, W. CHOI, D. W. BAHNERMANN, *Chem. Rev.*, 69 (1995) 95
- [12] - A. L. LINSEBIGLER, G. LU, J. T. YATES, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 735
- [13] - N. DANESHAR, D. SALARY, M. A. BEHNASUADY, *Iran J. Chem. Eng.*, 21 (2002) 45
- [14] - L. ZNAIDI, R. SÉRAPHIMOVA, J. F. BOCQUET, C. COLBEAU-JUSTIN, in " *Mater. Res. Bull.*" 36 (2001) 811-825
- [15] - R. ANDREOZZI, V. CAPRIO, A. INSOLA, R. MAROTTA, Advanced oxidation processes for water purification and recovery, *Catalyse today*, 53 (1999) 51-59
- [16] - A. HONAS, H. LACHHEB, M. KSIBI, E. ELAOUI, C. GUILLARD, J. M. HERMANN, *Appl. Catal.* B (2001) 145
- [17] - M. SAQUIB, M. MUNEER, in " *Dyes pigments*" 56 (2003) 37-49
- [18] - W. Z. TANG, H. AN, *Chemosphere*, 31(1995) 41-57
- [19] - I. K. KONSTANTINOU, T. A. ALBANIS, *Appl. Catal.* B (2003) 13-19
- [20] - A. L. LINSEBIGLER, L. GUCUGQUEN, J. T. YALES, *Chem. ReV.*, 95 (1995) 27-35
- [21] - V. AUGUGLIARO, C. BAIOCCHI, A. BIANCO-PREVOT, E. GARCIA-LOPEZ, V. LODDO, S. MALATO, G. MARCI, L. PALMISANO, M. PAZZI, E. PRANAURO, *Chemosphère*, 49 (2002) 12-23
- [22] - M. STYLIDI, D. I. KOUDARIDE, X. E. VEYKIOS, *Appl. Catal.* B (2003) 60-71
- [23] - Z. SOURIONG, H. QINGGUO, Z. JUN, W. BINGKUN, *J. photochem. Photobiol.*, A (1997) 208- 235
- [24] - M. S. T. CONÇALVES, A. M. F. OLIVEIRA-CAMPOS, M. M. S. PINTO, P. M. S. PLASENCIA, M. J. R. P. QUEIROZ, *Chemosphere*, 39 (1999) 752-781
- [25] - M. A. FOX, M. T. DULAY, *Chem. Rev.* , 93 (1993) 325-341
- [26] - D. W. BAHNERMANN, J. CUNNINGHAM, M. A. FOX, E. PELIZZETTI, P. PICHAUT, N. SERPON, in: R. G. Zepp, G. R. Heltz, in " *Aquatic Surface Photochemistry* ", D. G. Crosby Eds, Lewis Publishers (1994) 261
- [27] - I. POULIOS, I. TSACHPINIS, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 71 (1999) 39
- [28] - S. TUNESI, M. ANDERSON, *J. Phys Chem.*, 95(1991) 3399
- [29] - A. SHARMA, P. RAO, R. P. MATHUR, S. C. AMETHA, *J. Photochem. Photobiol.*, A (1995) 86-97
- [30] - S. SAKTHIVEL, B. NEPPOLIAN, M. PALANICHARNY, B. ARABINDOU, V. MURUGESAN, *Indian J. Chem. Tech.* 6 (1999) 150-161

- [31] - I. FERNANDEZ, F. J. DE LOS NIEVES, and S. MALATO, *Journal of Colloid and Interface Science*, 227(2000) 510-516
- [32] - J. M. HERMANN, C. GUILLARD, P. PICHAUT, *Catalysis Today*, 17(1993) 7-20
- [33] - E. PELIZZETTI, Solar energy materials and Solar cells, 38 (1995) 453-457
- [34] - K. H. WANG et al. *Chemosphere*, 40(2000) 389-394
- [35] - K. H. WANG et al., *Applied Catalysis*, 21 (1999) 1-8
- [36] - W. Z. TANG. C. P. HUANG, *Wat. Res.*, 29 (1995) 732-745
- [37] - S. TUNESI, M. ANDERSON, *J. Phys. Chem.*, 95(1991)33-99