



**HAL**  
open science

# Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B)

Sihem Helali

► **To cite this version:**

Sihem Helali. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : 2012LYO10316 . tel-00876027

**HAL Id: tel-00876027**

**<https://theses.hal.science/tel-00876027>**

Submitted on 23 Oct 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 316-2012

Année 2012

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

**DIPLOME DE DOCTORAT**

(arrêté du 7 août 2006)

**Spécialité Chimie/Environnement**

Soutenue publiquement le 17 décembre 2012

par

**HELALI Sihem**

---

---

**Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants  
chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs  
irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B)**

---

**photocatalysis for decontamination and disinfection of water using  
different types of suspended catalysts irradiated by  
artificial (UV-A/UV-B) or natural sunlight**

---

---

Directrice de thèse : GUILLARD Chantal

JURY

Mme GUILLARD Chantal	Directrice de thèse	Directrice de Recherche, Université de Lyon
Mme SPITZER-KELLER Valérie	Rapporteur	Directrice de Recherche, Université de Strasbourg
M. DAVID Bernard	Rapporteur	Maître de Conférences, Université de Savoie
M. CHOVELON Jean-Marc	Président	Professeur, Université de Lyon
M. HERRMANN Jean-Marie	Examineur	Directeur de recherche, Université de Lyon

Thèse préparée au sein de  
L'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON-CNRS)  
2 avenue Albert Einstein, 69626 - Villeurbanne Cedex. France



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

## Président de l'Université

**M. François-Noël GILLY**

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie  
Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Secrétaire Général

M. Alain HELLEU

## ***COMPOSANTES SANTE***

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud –  
Charles Mérieux

Administrateur provisoire : M. le Professeur  
G. KIRKORIAN

UFR d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C.

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

VINCIGUERRA.

Département de formation et Centre de Recherche en  
Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

## ***COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE***

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Département GEP

Directeur : M. N. SIAUVE

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : Mme S. FLECK

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

UFR Sciences et Techniques des Activités  
Physiques et Sportives

Directeur : M. C. COLLIGNON

Observatoire de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. R. BERNARD

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : Mme la Professeure V. MAUME-  
DESCHAMPS



## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier la IDB-Banque pour son support financier tout au long de ma thèse dans le cadre du « **PROGRAMME DES BOURSES DE MERITE POUR DES ETUDES DE DOCTORAT EN SCIENCE ET TECHNOLOGIE** ».

Je remercie M. Michel Lacroix directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), de m'avoir accueillie dans ce laboratoire. Je remercie également M. François-Noël Gilly, président de l'Université Lyon 1 et Jean-Marc Lancelin, directeur de l'Ecole Doctorale de Chimie de Lyon.

Je tiens tout particulièrement à exprimer mes sincères remerciements à Mme Chantal Guillard pour m'avoir encadrer tout au long de ma thèse. Je suis très reconnaissante pour son aide, son soutien, sa compréhension et sa modestie. Je la remercie également pour la confiance qu'elle m'a toujours témoignée et de l'autonomie qu'elle m'a laissée dans mon travail. Je remercie également M. Jean-Marie Herrmann, d'avoir participer à la correction de mon manuscrit et d'accepter notre invitation à la soutenance de thèse.

Je tiens à inclure à ces remerciements, M. Frederic Dappozze, pour ces conseils et aides techniques et scientifiques et surtout sa bonne humeur, ainsi qu'à Guillaume Aubert pour son aide technique.

Je remercie également M. Sixto Malato Rodriguez pour m'avoir accueillie al Plataforma Solar de Almeria-Espagne (PSA) pour effectuer mes travaux de recherches bactériologiques sous la supervision de Pilar Fernández Ibáñez au quelle j'exprime mes sincères remerciements, pour sa collaboration et son échange scientifique. Je remercie également Inma culada Polo López pour sa patience et son aide à mener dans les bonnes conditions mes expériences bactériologiques, ainsi qu'à Agustín et Ana pour leur aide technique sur le terrain qu'au laboratoire. Inma et Pilar muchas gracias.

J'adresse mes remerciements à M. Satoshi Horikoshi « Associate professor » à la Faculté du Science et Technologie (Sophia University-Tokyo-Japan) pour son aide des calculs de densité de charge et de densité électronique de frontière des molécules modèles.

Je remercie également M. Bunsho Ohtani et M. Fumiaki Amano, du centre de recherche en catalyse (Hokkaido University-Sapporo-Japan) de nous avoir préparé le catalyseur.

Un grand merci à Mme SPITZER-KELLER Valérie, Directrice de recherches à l'Université de Strasbourg et M. DAVID Bernard, Maître de conférences à l'Université de Savoie d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également M. CHOVELON Jean-Marc, Professeur à l'Université de Lyon.

Je remercie chaleureusement tous les membres du groupe eau, ainsi que les thésards et post-doctorants qui m'ont aidé au début de mon arrivée à IRCELyon et ceux que j'ai côtoyés, tout au long de ma thèse. Commencant par les plus anciens, merci à Maithaa, Julie, Eric, Nicolas, Ibrahim, Diala, Aurélie, Pierre-Alex, Christos, Vola, Stéphanie, Hodna, Anna, Nicklas, Mohamed, Sami, Martine, Julien, Caroline, Damia, Imane, David, Daniel, Dina, chloé, Nicolas, Gareth, Otman, Adrien, Hao, Gabrielle et Dushan.

Bien évidemment, je remercie Lamia, Asma, Reem, Nadine, Rola et Fatima pour les bons moments qu'on a passés dans et surtout en dehors du labo.

Un grand merci à mes chères amies de la Tunisie, Sonia, Salma, Faiza et Lamia qui m'ont supporté durant ma thèse. Un grand merci également à ma chère amie Nadia du Maroc, Mati et Pilar de l'Espagne et Burçu de la Turquie.

Merci à tous ceux que j'aurais oublié de citer.

Un grand merci à mes parents, Béchir & Leila qui m'ont toujours encouragé, soutenu et aidé et à qui je dédie ce travail. A mon frère Chiheb et mes sœurs et à l'âme de ma grande mère et à toute ma famille.

Enfin, le meilleur pour la fin,  
Merci Walid, mon cher mari  
Pour ton aide et soutien au quotidien  
Et de m'avoir supporter tout au long de ma thèse  
Merci infiniment à mes deux anges  
Mohamed-Jed  
&  
Raed  
Que dieu vous protège  
Je vous aime tous.





# SOMMAIRE

---



# Sommaire

## Introduction générale

## Chapitre I

### Etude bibliographique

<b>1. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)</b> . . . . .	<b>17</b>
<b>1.1 Généralités</b> . . . . .	<b>17</b>
<b>1.2 Description et caractéristiques du radical hydroxyl OH'</b> . . . . .	<b>20</b>
<b>1.3 Procédés non-photochimiques d'oxydation avancés</b> . . . . .	<b>22</b>
1.3.1 Procédé électrochimique . . . . .	22
1.3.2 La sonolyse . . . . .	23
1.3.3 La radiolyse . . . . .	23
1.3.4 Réaction de fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) . . . . .	25
1.3.5 La peroxonation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ . . . . .	26
<b>1.4 Procédés photochimiques d'oxydation avancés</b> . . . . .	<b>27</b>
1.4.1 Photolyse de l'eau (UV/ $\text{H}_2\text{O}$ ) et des substances chimiques . . . . .	27
1.4.2 Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) . . . . .	28
1.4.3 Photolyse de l'ozone (UV/ $\text{O}_3$ ) . . . . .	29
1.4.4 Procédé UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ . . . . .	30
1.4.5 Procédé de photo-Fenton (UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) . . . . .	30
<b>1.5 La photocatalyse hétérogène</b> . . . . .	<b>32</b>
1.5.1 Introduction . . . . .	32
1.5.2 Principe . . . . .	32
1.5.3 Le photocatalyseur $\text{TiO}_2$ . . . . .	34

<b>1.6</b>	<b>Historique et domaines d'application de la photocatalyse</b>	<b>37</b>
<b>1.7</b>	<b>Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène</b>	<b>38</b>
1.7.1	Influence de la concentration en catalyseur	38
1.7.2	Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood	38
1.7.3	Influence du pH	40
1.7.4	Influence du flux lumineux	41
1.7.5	Influence de la structure cristalline	42
1.7.6	Influence de la surface spécifique et de la taille des particules	42
1.7.7	Influence de la composition aqueuse	43
1.7.8	Influence de l'oxygène dissous	43
1.7.9	Influence de la température	43
<b>1.8</b>	<b>Avantages de la photocatalyse</b>	<b>44</b>
<b>2.</b>	<b>Les amines</b>	<b>44</b>
2.1	Généralités	44
2.2	Les amines aliphatiques	45
2.3	Les amines aromatiques	45
2.4	Etat naturel des amines	45
2.5	Cas particulier : méthylamine et diméthylamine	46
2.5.1	Sources naturelles et industrielles	46
2.5.2	Toxicité	46
2.6	Application de la photocatalyse pour la dégradation des amines	47
2.7	Application d'autres procédés pour la dégradation des amines	48
<b>3.</b>	<b>Les bactéries</b>	<b>50</b>
3.1	Généralités	50
3.2	Classification des bactéries	50
3.2.1	Classification selon la forme	50
3.2.2	Classification selon la structure de la paroi: Bactérie Gram+ / Gram-	51
3.2.3	Classification selon la température optimale de croissance	53

3.3	Structure d'une bactérie .....	53
3.4	Physiologie bactérienne .....	55
3.4.1	Nutrition et croissance bactérienne .....	55
3.4.2	La reproduction bactérienne .....	56
3.4.3	La recombinaison bactérienne .....	56
3.5	Bactéries pathogènes .....	57
3.5.1	<i>E. coli</i> : une bactérie commensale et un agent pathogène .....	58
<b>4.</b>	<b>Inactivation bactérienne .....</b>	<b>59</b>
4.1	Désinfection solaire de l'eau (SODIS) .....	59
4.2	Photocatalyse et inactivation bactérienne .....	61
4.3	Mode d'action bactéricide de TiO <sub>2</sub> .....	62
4.4	Autres POAs pour l'inactivation des bactéries .....	63
	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>64</b>

## Chapitre II

### Partie A: Techniques expérimentales en analyses chimiques

<b>A.1.</b>	<b>Polluants et réactifs .....</b>	<b>82</b>
A.1.1	Polluants : méthylamine et diméthylamine .....	83
A.1.2	Etalons commerciaux .....	83
A.1.3	Photocatalyseur: TiO <sub>2</sub> Dégussa P25 .....	84
<b>A.2.</b>	<b>Dispositif expérimental .....</b>	<b>85</b>
A.2.1	Photoréacteur et source d'irradiation .....	85
A.2.2	Filtres optiques .....	86
<b>A.3.</b>	<b>Protocole expérimental .....</b>	<b>87</b>
<b>A.4.</b>	<b>Mesure de l'irradiance .....</b>	<b>87</b>
A.4.1	Spectromètre CCD .....	88
A.4.2	Radiomètre .....	88

<b>A.5. Méthodes d'analyses</b> .....	89
A.5.1 Analyses par spectrophotométrie UV-Visible .....	89
A.5.2 Analyses par chromatographie ionique .....	91
A.5.3 Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC) .....	94
A.5.4 Mesure du carbone organique total (COT) .....	95
A.5.5 Analyse de l'azote total (TN) .....	95
A.5.6 Mesure du pH .....	95
A.5.7 Simulation de la densité électronique .....	96

## **Partie B: Techniques expérimentales en analyses bactériologiques**

<b>B.1. Réacteur solaire</b> .....	98
<b>B.2. Caractéristiques des différent types de photocatalyseurs</b> .....	99
B.2.1 Mesure de surface spécifique (BET) .....	100
<b>B.3. Croissance, culture et quantification de l'<i>E. coli</i></b> .....	100
B.3.1 Préparation des milieux de cultures pour la croissance d' <i>E. coli</i> .....	100
B.3.2 Culture et quantification de la souche bactérienne <i>E. coli</i> .....	101
<b>B.4. Protocole expérimental</b> .....	101
<b>B.5. Mesure et évaluation du rayonnement UV-solaire</b> .....	102
<b>B.6. Analyses bactériologiques</b> .....	103
<b>B.7. Analyses physico-chimiques</b> .....	103
<b>Références bibliographiques</b> .....	104

## **Chapter III**

### **Photocatalytic degradation of Methylamine and dimethylamine – Adsorption isotherms and kinetics**

<b>1. Introduction</b> .....	106
<b>2. Dark adsorption of methylamine and dimethylamine</b> .....	107
<b>3. Photocatalytic degradation of methylamine and dimethylamine</b> .....	111
3.1 Photolysis and photocatalysis of MA and DMA .....	111
3.2 Kinetics and initial rates of disappearance of MA and DMA: Langmuir-Hinshelwood model .....	113

3.3	TiO <sub>2</sub> surface coverage rate under dark ( $\theta_{\text{dark}}$ ) and illuminated ( $\theta_{\text{UV}}$ ) conditions	116
3.4	Comparison of initial degradation rates of MA and DMA	117
<b>4.</b>	<b>pH evolution during the MA and DMA degradation</b>	<b>119</b>
<b>5.</b>	<b>Mineralization</b>	<b>121</b>
5.1	Organic carbon mineralization	121
5.2	Nitrogen mineralization	123
5.2.1	Nitrogen mineralization of MA	123
5.2.2	Nitrogen mineralization of DMA	130
<b>6.</b>	<b>Proposition of reactionnel pathways of MA and DMA</b>	<b>133</b>
<b>7.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>136</b>
	<b>References</b>	<b>137</b>

## Chapter IV

### Influence of pH and UV-A/UV-B radiant fluxes on the methylamine degradation in the presence of irradiated TiO<sub>2</sub> catalyst

<b>1.</b>	<b>Introduction</b>	<b>140</b>
<b>2.</b>	<b>Effects of pH</b>	<b>141</b>
2.1	Effect of pH on methylamine adsorption	141
2.2	Effect of pH on methylamine photocatalytic degradation	143
2.3	Effect of pH on the mineralization	145
2.3.1	Effect of pH on nitrogen mineralization	145
2.3.2	Effect of pH on carbon mineralization	150
<b>3.</b>	<b>Effect of UV-A radiant fluxes on methylamine degradation</b>	<b>151</b>
<b>4.</b>	<b>Comparison between UV-A and UV-B irradiations on MA photocatalytic degradation</b>	<b>156</b>
<b>5.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>161</b>
	<b>References</b>	<b>162</b>



## Chapter V

### Solar photocatalysis: A green technology for *E. coli* contaminated water disinfection. Effect of concentrations and types of suspended catalyst

1.	Thermal effect of sunlight on <i>E. coli</i> inactivation in the absence of photocatalyst. ....	164
2.	Effect of the natural UV irradiation intensity on <i>E. coli</i> inactivation in the absence of photocatalyst. ....	167
3.	Influence of the amount of different photocatalysts (TiO <sub>2</sub> Degussa P25, PC 500, Ruana and Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> ) on <i>E.coli</i> inactivation under natural solar irradiation. ....	170
4.	Comparison of the solar photocatalytic activity of different types of suspended catalyst on <i>E. coli</i> inactivation. ....	180
5.	<i>E. coli</i> regrowth after stopping sunlight exposure. ....	183
6.	Formation of anions and cations during bacterial destruction. ....	184
7.	Conclusion. ....	186
	References. ....	187
	<b>Conclusion générale. ....</b>	<b>191</b>
	<b>Annexes. ....</b>	<b>196</b>

# **Introduction générale**



## Introduction générale

L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités agro-industrielles, provoquent une pression grandissante sur les réserves en eau. Devant cette pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante. Toutefois l'utilisation de ces eaux usées dans l'agriculture exige que ces eaux respectent les législations en vigueur.

Certain de ces polluants sont très stables et par conséquent difficiles à se dégrader. D'autres parviennent à se dégrader partiellement mais en produisant des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant de départ. L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles.

Tout procédé nécessite, outre les produits nécessaires au traitement, une source d'énergie. L'énergie solaire disponible tout au long de l'année avec des intensités variables peut constituer une source alternative utilisable surtout dans les pays en voie de développement. En effet, cette source d'énergie renouvelable est gratuite et inépuisable, elle est de loin l'énergie la plus abondante sur Terre.

Le traitement photocatalytique se présente donc comme une technologie de choix pour la dépollution et l'intégration de ces eaux usées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Ces différentes caractéristiques attractives ont engendré un grand intérêt de la part des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé.

Ce travail de recherche a pour objectif d'étudier les efficacités du procédé photocatalytique pour traiter des eaux usées contaminées par des polluants chimiques (méthylamine et diméthylamine) et bactériologique (*E. coli*) en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B).

Ces deux polluants méthylamine (MA) et diméthylamine (DMA) sont notamment utilisés comme intermédiaire de synthèse dans l'industrie chimique et pharmaceutique et comme composant ou additif dans la fabrication des carburants, agents de nettoyage, savons, pesticides et agent de tannage du cuir. Ces produits présentent plusieurs risques pour la santé et la sécurité, ils sont corrosifs, irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires et provoquent des allergies cutanées et respiratoires.

Cette thèse est organisée en cinq chapitres :

La première chapitre est une synthèse bibliographique sur les procédés d'oxydation avancé (POAs), la réactivité des radicaux·OH<sup>•</sup> et leur mode d'action. Une attention particulière a été apportée à la photocatalyse hétérogène et aux effets de différents paramètres sur son efficacité. Une présentation des différents types des amines et des bactéries, ainsi que leur dégradation par les POAs. Enfin, la désinfection solaire de l'eau (SODIS) et le traitement par photocatalyse et autre POAs sont présentés.

Le second chapitre présente les techniques expérimentales en analyse chimique et bactériologique.

Le troisième chapitre, concerne l'étude de l'efficacité du procédé photocatalytique pour la dégradation des deux amines méthylamine (MA) et diméthylamine (DMA) dans le but de comparer leur réactivité et mécanisme vis-à-vis de la photocatalyse. Nous avons également modélisé les cinétiques d'adsorption et de dégradation photocatalytique de ces deux amines (MA et DMA).

Le quatrième chapitre présente l'étude de l'influence du pH, de la nature (UV-A/UV-B) et intensité du flux photoniques sur les constantes de vitesses de MA et DMA ainsi que sur les produits formés au cours de leur dégradation photocatalytique.

Enfin, le cinquième chapitre s'intéresse à l'inactivation de *E. coli* en absence (SODIS) et en présence de différents types de catalyseurs irradié par la lumière solaire naturelle.

# Chapitre I

---

## Etude bibliographique



# Chapitre I

---

## Etude bibliographique

### 1. Les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)

#### 1.1 Généralités

L'effet des polluants sur la santé humaine et leur impact écologique ainsi que les législations sur la qualité de l'eau devenues de plus en plus strictes ces dernières années [1] ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement des eaux tels que les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs).

Les Procédés d'Oxydation Avancées sont définis par Glaze et al. [2] comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques de traitements. Ces POAs sont basés sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant, le radical hydroxyl ( $\text{OH}^\bullet$ ).

Ce radical hydroxyl peut être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques [Tableau I.1].



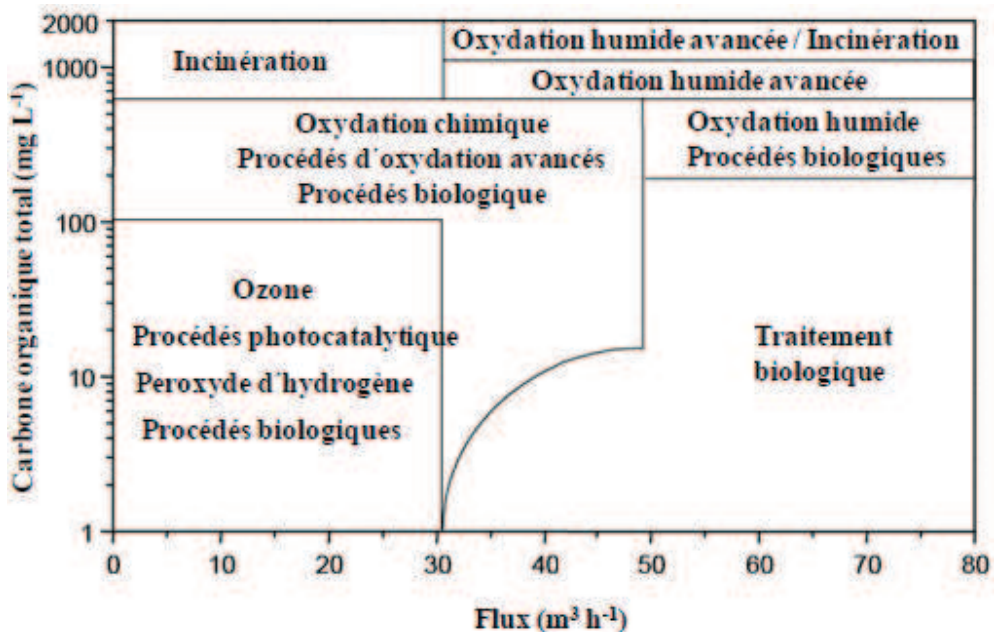
**Tableau I.1:** Classification des procédés d'oxydation avancés

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV / H <sub>2</sub> O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV / O <sub>3</sub> )
Radiolyse	UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / O <sub>3</sub>
Peroxonation (O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Photocatalyse hétérogène
Procédé de Fenton (Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Photo-Fenton (Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV)

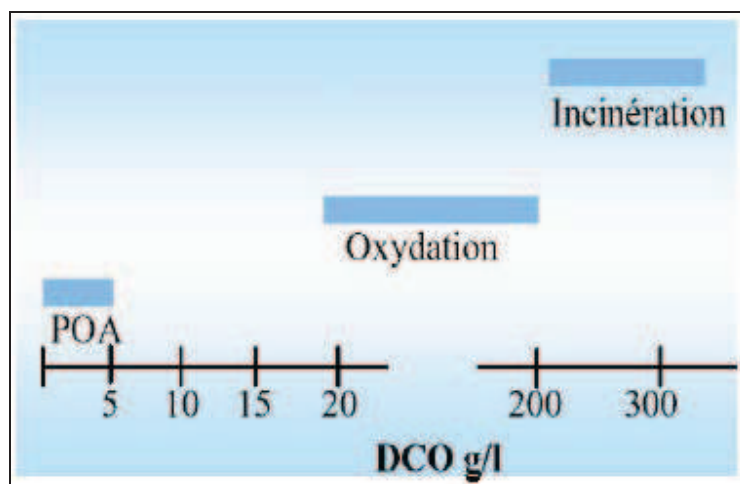
Les POAs sont très efficaces pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants. Ils sont complémentaires aux techniques habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon active ou osmose inverse. Cependant, dans le cas de fortes concentrations en carbone organique totale **[Figure I.1]** [3] ou dans le cas des rejets dont la demande chimique en oxygène est supérieure à 5 g/L (DCO > 5 g/L) **[Figure I.2]** [4], il devient peu intéressant d'utiliser ces POAs. L'oxydation par voie humide, ou l'incinération de l'effluent pour une charge organique très importante, seront donc privilégiées.

Les POAs présentent plusieurs avantages :

- Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses.
- Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.
- Ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes telle que l'incinération.
- Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé.



**Figure I.1:** Application des différentes techniques de traitement des eaux en fonction de la charge organique et du volume à traiter [3]



**Figure I.2:** Application des techniques de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [4]

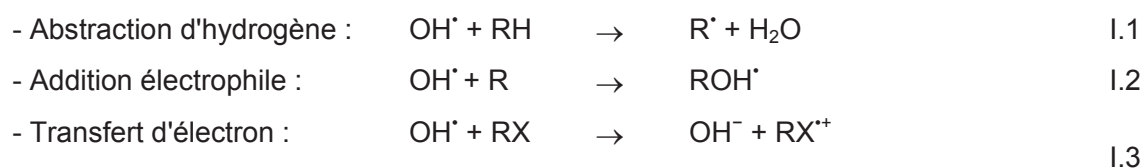
## 1.2 Description et caractéristiques du radical hydroxyl OH<sup>•</sup>

Le radical hydroxyl OH<sup>•</sup> est composé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe. Les radicaux hydroxyls sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [5]. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par conséquence, c'est un oxydant très peu sélectif [4], il attaque de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques ainsi que des microorganismes. Il possède l'un des plus fort pouvoir oxydant, après le Fluor, avec un potentiel d'oxydation de 2,80 V [Tableau I.2] caractérisé par un temps de demi-vie de l'ordre de 10<sup>-9</sup> sec [6]. Le radical OH<sup>•</sup> ayant un caractère électrophile, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés hydroxylés.

**Tableau I.2:** Potentiel d'oxydation E<sup>0</sup> (V) des espèces oxydantes [7]

Espèce oxydant	Formule chimique	E <sup>0</sup> (V)
Fluor	F	3,06
Radical hydroxyl	OH <sup>•</sup>	2,80
Oxygène atomique	O	2,42
Ozone	O <sub>3</sub>	2,07
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,78
Radical hydroperoxyde	HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	1,70
Permanganate	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,68
Dioxyde de chlore	ClO <sub>2</sub>	1,57
Acide hypochloreux	HOCl	1,45
Chlore	Cl	1,36
Brome	Br	1,09
Iode	I	0,54

Le radical hydroxyl OH<sup>•</sup> peut réagir avec les molécules organiques de trois manières différentes [Eq. I.1-I.3] [7].

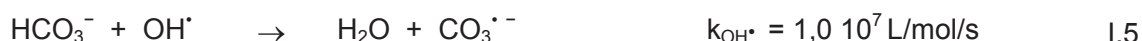


Buxton et al. [8] ont étudié la cinétique de réaction de  $\text{OH}^\bullet$  avec des composés organiques aliphatiques et aromatiques dont les constantes de vitesses  $k_{\text{OH}^\bullet}$  sont représentées dans le Tableau I.3.

**Tableau I.3:** Constantes de vitesses de réaction des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  ( $k_{\text{OH}^\bullet}$ ) avec des composés organiques aliphatiques et aromatiques en milieu aqueux [8]

	Composés	Substituants	pH	$k_{\text{OH}^\bullet}$ (L/mol/s)
Aliphatiques	Méthane $\text{CH}_4$	-H	-	$0,11 \cdot 10^9$
	Méthanol $\text{CH}_3\text{OH}$	-OH	6	$0,97 \cdot 10^9$
	Méthylamine $\text{CH}_3\text{NH}_2$	- $\text{NH}_2$	10,5	$1,80 \cdot 10^9$
			11,1	$4,10 \cdot 10^9$
	Ion méthylammonium $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	- $\text{NH}_3^+$	11,5 – 12,5	$5,70 \cdot 10^9$
			4	$3,50 \cdot 10^7$
	Ethylamine $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	- $\text{NH}_2$	8 – 13,1	$6,40 \cdot 10^9$
	Ion éthylammonium $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	- $\text{NH}_3^+$	8 – 13,1	$4,10 \cdot 10^8$
	Triméthylamine $(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-N	12	$1,30 \cdot 10^{10}$
	Ion triméthylammonium $(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	- $\text{NH}^+$	7,5	$4,00 \cdot 10^8$
	Diméthyl éther	- $\text{OCH}_3$	-	$1,00 \cdot 10^9$
	Acétone	- $\text{COCH}_3$	6	$1,3 \cdot 10^8$
	Acide acétique	- $\text{COOH}$	1	$1,6 \cdot 10^7$
Acétaldéhyde	- $\text{COH}$	1	$7,3 \cdot 10^8$	
Aromatiques	Benzène	-H	7	$7,8 \cdot 10^9$
	Phénol	-OH	7,4 – 7,7	$1,4 \cdot 10^{10}$
	Aniline	- $\text{NH}_2$	8,4 – 9,5	$1,5 \cdot 10^{10}$
	Anisole	- $\text{OCH}_3$	6,5	$5,4 \cdot 10^9$
	Toluène	- $\text{CH}_3$	3	$3,0 \cdot 10^9$
	Acide benzoïque	- $\text{COOH}$	$\leq 3$	$4,3 \cdot 10^9$

Certains ions présents dans l'eau à traiter connus comme piègeurs de  $\text{OH}^\bullet$  à cause de la vitesse avec laquelle ils réagissent, pourraient limiter l'action de ces radicaux hydroxyls. Parmi les piègeurs de  $\text{OH}^\bullet$  on trouve les carbonates et les bicarbonates qui forment l'anion radical carbonate ( $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ) moins réactif [Eq. I.4 et I.5] [8].



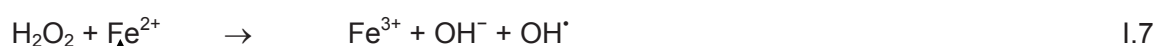
### 1.3 Procédés non-photochimiques d'oxydation avancés

#### 1.3.1 Procédé électrochimique

Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyls en appliquant des oscillations de faibles intensités de courant électrique (<10 ampères) à un soluté contenant du peroxyde d'hydrogène [9].

Plusieurs facteurs peuvent affecter la vitesse de la réaction, la chaleur, le courant, la configuration des électrodes et leur composition. Un des grands avantages du processus électrochimique est que les électrons sont générés ou consommés par les électrodes, fournissant un réactif propre et aucune molécule nocive implicite dans le processus. Néanmoins, ce processus présente certains inconvénients tels que son coût élevé par rapport aux autres processus, la nécessité d'avoir un effluent conducteur, et donc l'ajout d'un sel dans le cas où la solution à traiter ne présente pas une bonne conductivité.

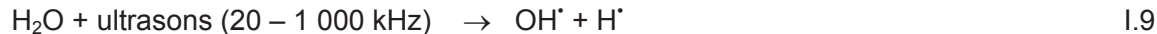
Les radicaux hydroxyls peuvent être générés en solution à traiter par électrochimie directe ou indirecte. Dans l'électrochimie directe (oxydation anodique), les radicaux hydroxyls sont générés directement à la surface d'une électrode telle que  $\text{PbO}_2$  ou diamant dopé au bore (BDD) par l'oxydation de l'eau. Par contre l'électrochimie indirecte (procédé électro-Fenton) utilise la réaction de Fenton pour former ces radicaux [Eq. I.6-I.8] [10].



Les procédés électrochimique d'oxydation avancée ont montré leur capacité à éliminer efficacement les polluants toxiques et persistants aux procédés biologiques et/ou physico-chimiques (pesticides, herbicides, chlorophénols, colorants, antibiotiques, etc.) [11-15]. Cañizares et al. [16] ont montré le traitement électrochimique des eaux usées contenant du 4-Nitrophénol en utilisant des anodes de diamant dopé avec du bore permettant une minéralisation complète. Ces auteurs ont mis en évidence que la première étape d'oxydation de ce produit était la libération du groupe nitreux du cycle aromatique, avec formation de phénol et quinones lesquels étaient oxydés ultérieurement en acides carboxyliques et par la suite en dioxyde de carbone.

### 1.3.2 La sonolyse

La sonolyse est une technique utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. La propagation dans l'eau d'une onde sonore à une fréquence ( $f > 20$  kHz) [Eq. I.9] [17] conduit à la formation de bulles de cavitation. A l'intérieur de ces bulles règnent des conditions extrêmes de température et de pression qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{HOO}^\bullet$ , etc.



### 1.3.3 La radiolyse

Le phénomène de radiolyse est observé pour la première fois en 1903 par F. Giesel [18] en irradiant de l'eau pur par les rayonnements  $\alpha$  de radioéléments naturels. Ce phénomène concerne l'ensemble des transformations chimiques provoquées par l'interaction de rayonnement ionisant avec le milieu liquide qu'il traverse. A l'échelle microscopique, l'énergie est introduite dans le milieu de façon très hétérogène, et localement intense entraînant des ruptures de liaisons, d'où le terme « radiolyse ».

Une première tentative d'interprétation de la radiolyse de l'eau pure remonte à 1914 [19], date à laquelle Debiere a émis l'hypothèse de la dissociation de l'eau en atomes  $\text{H}^\bullet$  et en radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sous l'influence des rayonnements.

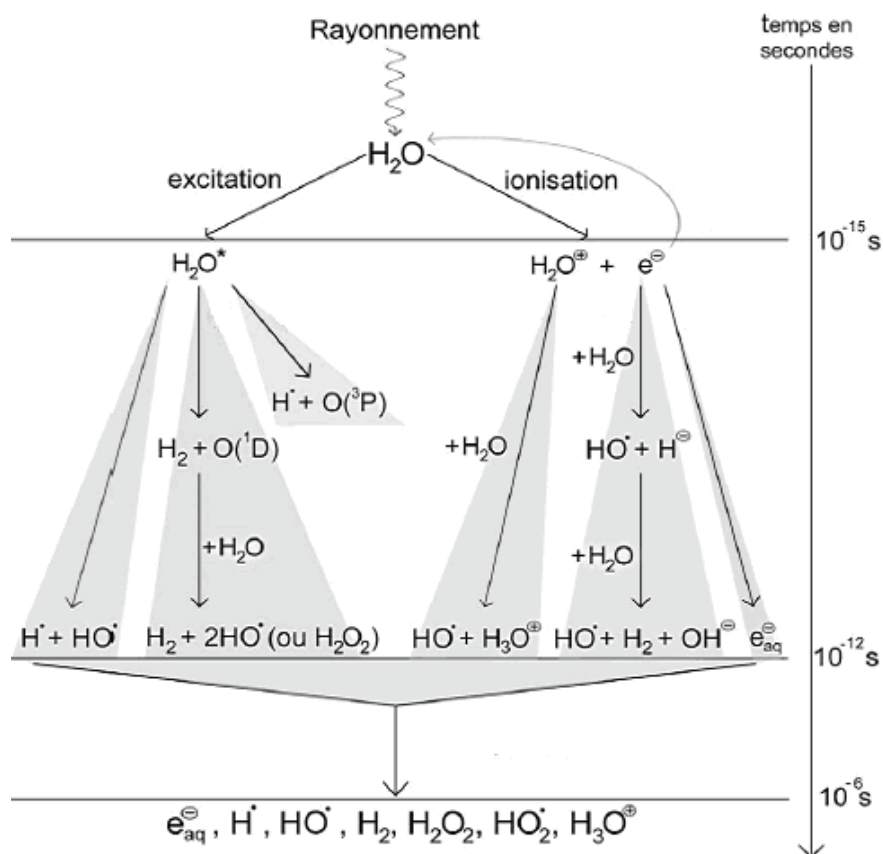
En milieu aqueux, la radiolyse peut s'effectuer selon trois grandes étapes **[Figure I.3]** [20]

i - Etape physique : elle concerne le transfert d'énergie du rayonnement ionisant aux molécules d'eau.

ii - Etape physico-chimique : elle concerne les produits de l'étape physique,  $\text{H}_2\text{O}^+$ , l'électron  $e^-$  et les molécules d'eau excitées notées  $\text{H}_2\text{O}^*$ . Cette étape a lieu entre  $10^{-15}$  et  $10^{-12}$  s [21].

iii - Etape de chimie hétérogène : Après  $10^{-12}$ s, les premières espèces radiolytiques sont généralement toutes formées. Durant les  $10^{-6}$ s suivantes, ces espèces diffusent dans la solution en réagissant entre elles suivant de nombreuses voies.

Les rayonnements peuvent être de nature différentes (photons, neutrons, électrons, particules chargées lourdes). Le rayonnement le plus couramment employé est le rayonnement gamma émis soit par le  $^{60}\text{Co}$  (photon de 1,17 et 1,33 MeV), soit par le  $^{137}\text{Cs}$  (photon d'environ 660 KeV). Ces rayonnements ionisent le solvant, en produisant très rapidement (quelques dizaines de nanosecondes) des espèces radicalaires [20].



**Figure I.3:** Schéma du mécanisme de la radiolyse de l'eau [20]

### 1.3.4 Réaction de fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ )

La réaction de Fenton a été découverte pour la première fois par H.J.H. Fenton en 1894 [22] quand il a remarqué qu'il est possible d'activer  $\text{H}_2\text{O}_2$  avec un sel ferreux et d'oxyder par la suite l'acide tartrique. Ce n'est que plus tard, en 1934, que Haber et Weiss [23] émettent l'hypothèse que l'agent oxydant, dans la réaction de Fenton, était le radical hydroxyl ( $\text{OH}^\bullet$ ) généré par la décomposition catalytique de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en milieu acide.

La réaction de Fenton consiste à mélanger dans une solution acide, du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) avec un sel ferreux jouant le rôle de catalyseur ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , etc.). En présence de  $\text{Fe}^{2+}$ , le peroxyde d'hydrogène se décompose en  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{OH}^-$  [Eq. I.10].  $\text{Fe}^{2+}$  peuvent aussi réagir avec les  $\text{OH}^\bullet$  pour donner  $\text{OH}^-$  [Eq. I.11]. Les ions ferriques  $\text{Fe}^{3+}$  générés peuvent être réduits par réaction avec le  $\text{H}_2\text{O}_2$  en excès pour former des ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  et les radicaux  $\text{HOO}^\bullet$  [Eq. I.12]. A leur tour, les radicaux  $\text{HOO}^\bullet$  peuvent réagir avec  $\text{Fe}^{3+}$  pour former  $\text{O}_2$  [Eq. I.13], et  $\text{HO}_2^-$  [Eq. I.14].



Le taux de réaction est limité par le taux de génération du radical  $\text{OH}^\bullet$  qui est directement liée à la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de fer en solution. En absence de composés organiques, le radical  $\text{OH}^\bullet$  généré continue à réagir lentement avec le peroxyde d'hydrogène [Eq. I.15]. En revanche, en présence de composés organiques (RH), le radical hydroxyl peut former, par abstraction d'hydrogène, un radical  $\text{R}^\bullet$  [Eq. I.16].





Effet de la température

La réaction de Fenton est améliorée en augmentant la température, avec un effet plus prononcé aux températures entre 5°C et 20°C. À mesure que la température augmente au dessus de 40 - 50°C la décomposition accélérée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en oxygène et eau diminue l'efficacité d'utilisation du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Effet de pH

En général la réaction de Fenton nécessite un faible pH [24] Un pH <3 est important pour garder l'ion ferrique (Fe<sup>3+</sup>) en solution. Pour un 3< pH< 5, Fe<sup>3+</sup> sera sous forme colloïdale dans la solution. Pour un pH au-dessus de 5 (pH>5), Fe<sup>3+</sup> précipite sous forme de Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub> et décomposera le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en oxygène.

Goel et al. [25] ont étudié l'efficacité du réactif de Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) pour la dégradation du naphthalène présent dans les eaux brutes destinées à la consommation humaine. Différents pH (pH 4,0 et pH 7,0) ont été utilisés pour tester l'action combinée de différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène/fer ferreux, ou l'action du peroxyde seule. Les meilleurs résultats ont été obtenus en utilisant l'action combinée peroxyde d'hydrogène/fer ferreux. Pour des concentrations relativement élevées de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 à 12 mg/L), le peroxyde d'hydrogène en présence de fer ferreux (30 mg/L de Fe<sup>2+</sup>) permettait d'obtenir des taux d'élimination de naphthalène de 99 % et 96 % à des pH respectifs de 4 et 7. L'action seule du peroxyde d'hydrogène était quasiment inefficace pour l'oxydation du naphthalène.

**1.3.5 La peroxonation H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>**

La combinaison de l'ozone avec le peroxyde d'hydrogène constitue une autre manière d'augmenter la production du radical hydroxyl. Ce système combiné est plus efficace que l'ozonation seule. Ce procédé peut être employé dans le cas où la réaction d'ozonation suit un régime cinétique lent. Dans ce procédé, les radicaux hydroxyl, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène [Eq. I.17] [26]. Ce procédé est affecté par de nombreux paramètres tels que la température, le pH, les réactions consommant les OH<sup>•</sup> et le type de polluant ainsi que la faible solubilité de O<sub>3</sub> [27].



## 1.4 Procédés photochimiques d'oxydation avancés

Les procédés photochimiques d'oxydation avancés permettent la production des radicaux hydroxyls par la photolyse directe de l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), ou d'un additif ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) [Eq. I.18-I.21] ou par l'excitation d'un semi-conducteur [Eq. I.23, I.24]. Les méthodes les plus utilisées pour la génération du radical hydroxyl par les POAs photochimiques sont présentées dans le **Tableau I.4**.

**Tableau I.4:** Génération du radical hydroxyl par des procédés photochimiques [7]

Procédés photochimiques	Réactions	Longueur d'onde	Eq.
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}^\bullet$	$\lambda < 300 \text{ nm}$	I.18
UV/ $\text{O}_3$	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}^\bullet + \text{O}_2$	$\lambda < 310 \text{ nm}$	I.19
	$\text{O}_3 + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{HOO}^\bullet + \text{O}_2$		I.20
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^\bullet + \text{HOO}^\bullet$	$\lambda < 310 \text{ nm}$	I.21
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\bullet + \text{OH}^-$	$\lambda < 580 \text{ nm}$	I.22
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ (photo-Fenton)	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^\bullet + \text{OH}^\bullet$		I.23
UV/ $\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$	$\lambda < 390 \text{ nm}$	I.24
	$\text{TiO}_2(h^+) + \text{OH}^-_{\text{ad}} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^\bullet_{\text{ad}}$		I.25

### 1.4.1 Photolyse de l'eau (UV/ $\text{H}_2\text{O}$ ) et des substances chimiques

Lorsque l'eau à l'état liquide est soumise à un rayonnement UV de longueur d'onde inférieure à 185 nm, le phénomène le plus probable découlant de son absorption est la rupture homolytique de deux liaisons O-H et la génération du radical hydroxyl [Eq. I.26].



En raison de l'absorption de l'air, il est nécessaire de faire le vide dans les appareils travaillant à ces faibles longueurs d'ondes appelées généralement Ultraviolet du vide (Vaccum Ultraviolet (VUV) en anglais).

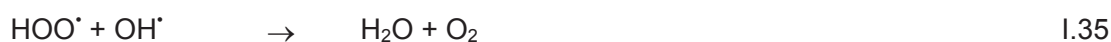
En absence d'autres réactifs, les radicaux primaires peuvent former du peroxyde d'hydrogène [Eq. I.27], et les radicaux hydrogène peuvent réagir avec le dioxygène pour former le radical hydroperoxide [Eq. I.28].



Durant la photochimie, les photons sont également absorbés par des substrats, ce qui entraîne la rupture des liaisons chimiques entre les différents atomes constitutifs de ces molécules. Comme chaque substance a une longueur d'onde optimale de captation, le spectre UV-Visible, se prête donc à une large gamme de substances chimiques [28-30].

#### 1.4.2 Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se base sur l'absorption des photons par le peroxyde d'hydrogène provoquant son excitation électronique et la rupture de la liaison O-O formant deux radicaux hydroxyls [Eq. I.30] qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène selon les équations [Eq. I.31 – I.36] [8].



Pour être efficace, ce procédé nécessite des longueurs d'ondes inférieures à 300 nm. Ainsi, les eaux turbides contenant des composés organiques peuvent absorber les rayonnements UV, d'où la nécessité d'augmenter la dose d'UV, ce qui augmente le coût du processus.

Ce procédé est souvent utilisé pour la décontamination des eaux souterraines et pour l'élimination des polluants tels que trichloréthylène (TCE), tétrachloréthylène, et du benzène [31], Ce procédé est utilisé aussi pour supprimer des esters phosphoriques de l'eau potable [32].

### 1.4.3 Photolyse de l'ozone (UV/O<sub>3</sub>)

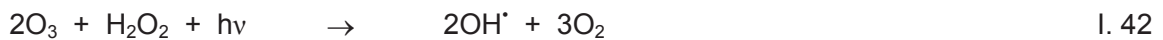
Le traitement avec l'ozone (O<sub>3</sub>) peut également être augmenté au moyen du rayonnement ultraviolet pour produire d'avantage de radicaux hydroxyls [Eq. I.37-41]. L'ozone présente un maximum d'absorption des radiations UV à 254 nm ce qui conduit à la production de puissants oxydants pour éliminer les polluants organiques et bactériens.



Le procédé UV/O<sub>3</sub> est plus efficace que UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour la génération des radicaux hydroxyls pour des concentrations égales en oxydants et en utilisant des lampes UV à basse pression. Cette efficacité plus importante est due au coefficient d'extinction molaire à 254 nm de O<sub>3</sub> (3600 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>) qui est largement supérieure à celui de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (18.6 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)[4]. Ainsi, une dose UV ou une concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> plus importante sont nécessaires pour générer le même nombre de radicaux hydroxyl par UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que par UV/O<sub>3</sub>. Ce couplage (UV/O<sub>3</sub>) a été étudié pour le traitement d'effluents contenant divers types de polluants organiques tels que les pesticides [33], les herbicides [34] et les colorants [35].

#### 1.4.4 Procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>

L'addition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au procédé UV/O<sub>3</sub> accélère la décomposition de l'ozone résultant en une augmentation de radicaux hydroxyls. Ce procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> permet une réduction considérable du carbone et une minéralisation rapide des polluants. C'est le procédé le plus efficace pour les effluents fortement pollués. Ce procédé est la combinaison des deux systèmes UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV/O<sub>3</sub>. L'équation globale de ce procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> est alors obtenu [Eq. I.42] :



Mandavgane et al. [36] ont étudié la dégradation de l'acide salicylique par différents procédés : photoperoxone (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>), photofenton (UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) photoperoxydation (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et photolyse (UV). Les auteurs ont trouvé une dégradation plus rapide avec le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>.

#### 1.4.5 Procédé de photo-Fenton (UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Le procédé photo-Fenton est en fait le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation naturelle ou artificielle. En effet, la réaction de Fenton [Eq. I.43], utilise le fer comme catalyseur pour produire des radicaux hydroxyls en présence du peroxyde d'hydrogène. Le procédé photo-Fenton utilise en plus des rayonnements UV-Vis ( $\lambda < 580$  nm) pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe<sup>3+</sup> en Fe<sup>2+</sup> [Eq. I.44].



En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de Fe<sup>3+</sup>. Ainsi, l'irradiation permet la régénération des ions ferreux (Fe<sup>2+</sup>) par photoréduction des ions ferriques (Fe<sup>3+</sup>) sans consommer de peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyl [37].

Le procédé de photo-Fenton a été d'abord étudié par les chercheurs dans l'atmosphère pour clarifier les mécanismes naturels de la production du radical hydroxyl  $\text{OH}^{\bullet}$  [38] et l'oxydation de plusieurs polluants dans les gouttelettes d'eau atmosphériques comme le *t*-butyl methyl ether (MTBE) utilisé comme un additif dans l'essence [39]. Ce procédé de photo-Fenton se produit naturellement dans l'atmosphère. En effet, les gouttelettes d'eau contiennent du peroxyde d'hydrogène et des ions "fer" qui sont source de radicaux  $\text{OH}^{\bullet}$ , en particulier sous irradiation solaire par réaction photo-Fenton.

Ce n'est qu'au début des années 1990, qu'il a été introduit comme technologie de traitement des eaux usées, où il a été appliqué avec succès pour traiter une large variété de contaminants, y compris, les colorants [40-43], les phénols [44-47], les pesticides [48-50] les polluants pharmaceutiques [51-53] et les bactéries [54-56].

Ormad et al. [57] ont comparé la dégradation d'une solution de 2,4-dichlorophenol (DCP) par les procédés de Fenton et photo-Fenton. Ces auteurs ont trouvé que la dégradation du (DCP) au moyen de la réaction de photo-Fenton est fortement améliorée : une minéralisation de 78% a été atteinte en présence de 10 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$  et 10 mg/L Fe (II).

Des procédés de Fenton, électro-Fenton, sono-électro-Fenton et photo-électro-Fenton ont été appliqués pour la dégradation du phénol [47]. Les auteurs ont montré une efficacité plus importante du traitement photo-électro-Fenton. Après 30 min, l'élimination complète du phénol et une minéralisation de 64% a été observée après 30 min. L'efficacité de la dégradation a été observée dans cet ordre: photo-électro-Fenton > sono-électro-Fenton > électro-Fenton > Fenton.

L'inconvénient majeur du procédé photo-Fenton est la nécessité de travailler à faibles valeurs de pH. Un pH de 2,8 a été fréquemment trouvé comme valeur optimale [58, 59]. En effet, à ce pH la précipitation n'a pas encore eu lieu et l'espèce dominante de fer en solution est  $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ . Au delà des valeurs de pH comprises entre 3,0 et 5,0, le fer ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique.

## 1.5 La photocatalyse hétérogène

### 1.5.1 Introduction

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [60]:

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif
- 3 - Réactions en phase adsorbée
- 4 - Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CdS}$  [61-67]. Les semi-conducteurs  $\text{CdS}$  et  $\text{GaP}$  ont l'avantage d'absorber par rapport au  $\text{TiO}_2$  une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique.  $\text{TiO}_2$ , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques [68]. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence de  $\text{TiO}_2$  [64, 65, 67].

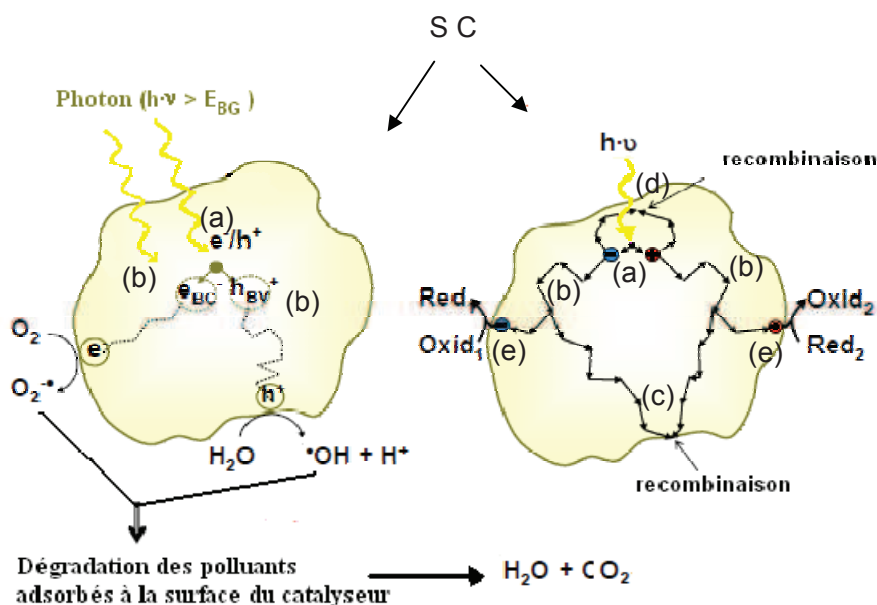
Le **Tableau 1.5** présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique.

### 1.5.2 Principe

Lorsque un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ( $h\nu > E_g$ ), un électron passe de la bande de valence à la bande de

conduction, créant un site d'oxydation (trou  $h^+$ ) et un site de réduction (électron  $e^-$ ) [Eq. I.45] [Figure I.4].

Les trous  $h^+$  réagissent avec les donneurs d'électrons tels que  $H_2O$ , les anions  $OH^-$  et les produits organiques  $R$  adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant  $OH^\bullet$  et  $R^\bullet$  [Eq. I.46-48]. Les  $e^-$  réagissent avec des accepteurs d' $e^-$  tels que le  $O_2$  pour former des radicaux superoxydes  $O_2^{\bullet-}$  et par la suite  $H_2O_2$  [Eq. I.49-51].



**Figure I.4:** Schéma de principe de la photocatalyse [69]:  
 (a) absorption des photons et formation d'une paire ( $e^-/h^+$ ),  
 (b) migration de la paire ( $e^-/h^+$ ) dans le catalyseur,  
 (c) recombinaison de la paire ( $e^-/h^+$ ) en surface de la particule,  
 (d) recombinaison de la paire ( $e^-/h^+$ ) dans le bulk de la particule,  
 (e) oxydoréduction des espèces adsorbés à la surface.



**Tableau I.5:** Energie de bande interdite et longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs [70]

Semi-conducteurs	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
BaTiO <sub>3</sub>	3,3	375
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	565
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540
SnO <sub>2</sub>	3,9	318
SrTiO <sub>3</sub>	3,4	365
TiO <sub>2</sub>	3,2	390
WO <sub>3</sub>	2,8	443
ZnO	3,2	390
ZnS	3,7	336

### 1.5.3 Le photocatalyseur TiO<sub>2</sub>

Le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> existe sous trois formes cristallines: anatase (quadratique), rutile (quadratique) et brookite (orthorhombique). Deux de ces formes ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile.

Dans les deux structures cristallines du dioxyde de titane rutile et anatase, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est lui-même entouré de trois atomes de titane. Dans le cas du rutile **[Figure I.5]**, les cations Ti<sup>4+</sup> occupent les sommets et le centre du parallélépipède à base carrée. Chaque cation est alors entouré par 6 anions O<sup>2-</sup>. Les octaèdres d'oxygène TiO<sub>6</sub> sont reliés entre eux par des arêtes et des sommets **[Figure I.5b]**. La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,95 Å pour la liaison Ti-O et de 2,9 et 4,5 Å pour les liaisons Ti-Ti [71] **[Figure I.5a]**.

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers **[Figure I.6b]**. Les distances moyennes Ti-O (1,91 Å) sont sensiblement égales à celles du rutile. La distance inter-ionique est de 3,8 et 9,5 Å pour les liaisons Ti-Ti **[Figure I.6a]** [72].

Structure rutile ( $E_g = 3,0 \text{ eV}$ )

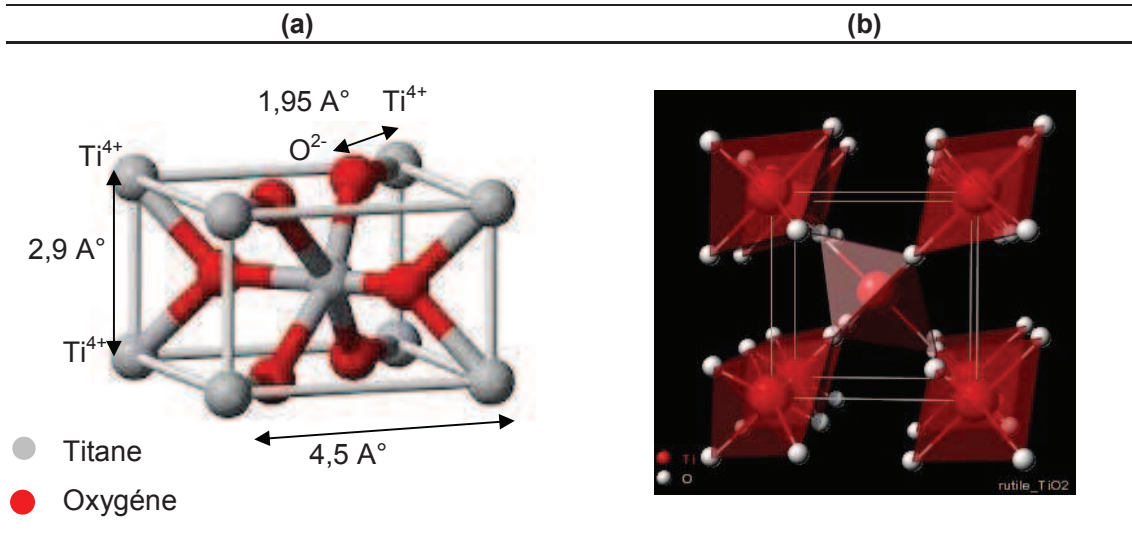


Figure I.5: Structure cristallographique du rutile

Structure anatase ( $E_g = 3,2 \text{ eV}$ )

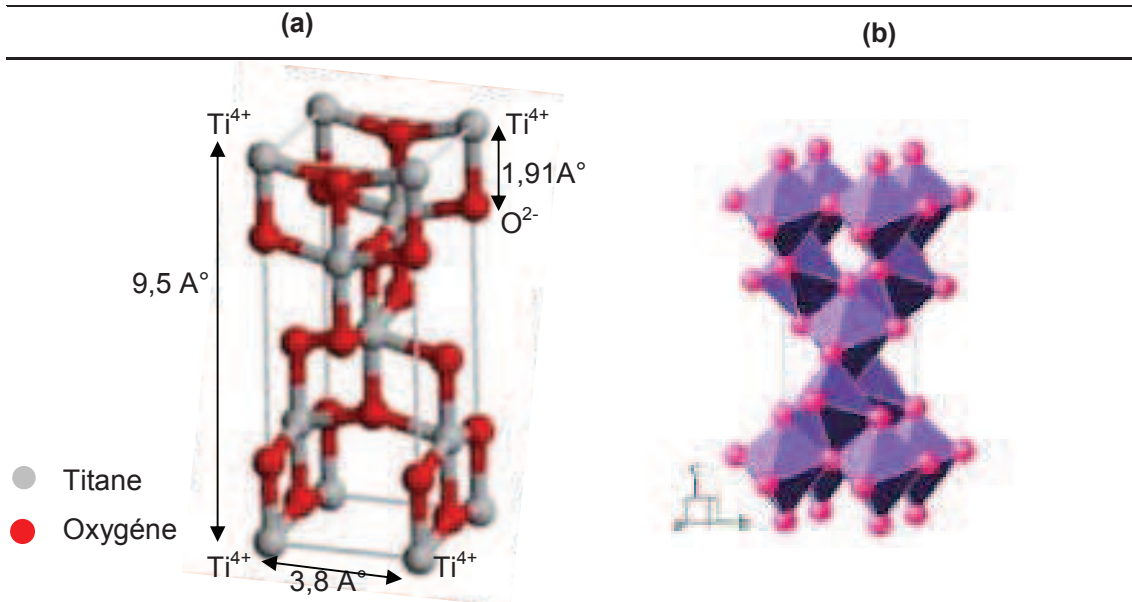
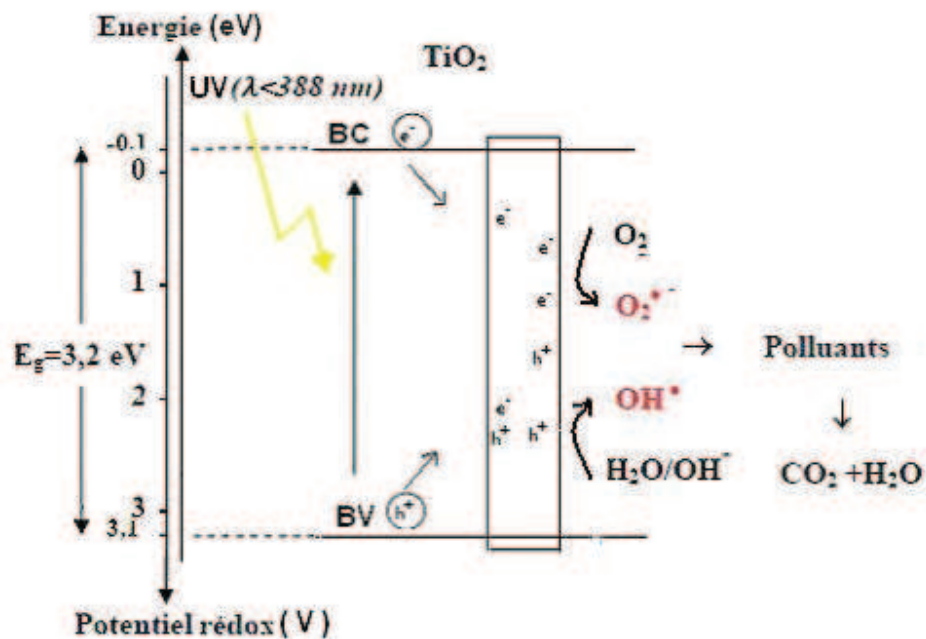


Figure I.6: Structure cristallographique de l'anatase

L'anatase présente une énergie de bande interdite  $E_g$  de 3,2 eV correspondant à une activation par des photons de longueur d'onde  $\lambda < 388$  nm. L' $E_g$  du rutile est de 3,0 eV correspondant à une activation par des photons ayant une longueur d'onde inférieure à 414 nm [73]. L'anatase a été montré comme étant la forme de  $\text{TiO}_2$  la plus active [74].

**Figure I.7** illustre l'état excité d'une particule de  $\text{TiO}_2$  en présence des photons de longueur d'onde  $\lambda < 388$  nm, ainsi que le potentiel d'oxydoréduction de sa bande de valence et de conduction.



**Figure I.7:** Energie de bande interdite d'une particule de  $\text{TiO}_2$  et la longueur d'onde correspondante pour son activation

La dégradation photocatalytique des molécules peut se faire selon deux différents mécanismes :

- (i) Réaction directe de la molécule adsorbée avec la paire ( $e^-/h^+$ ) par une réaction d'oxydoréduction (ex. photosensibilisation).
- (ii) Réaction de la molécule avec un radical ou une espèce oxygénée formé lors de la réaction de l'eau et de l'oxygène adsorbées avec la paire ( $e^-/h^+$ ).

## 1.6 Historique et domaines d'application de la photocatalyse

La photoactivité du dioxyde de titane a été décrite pour la première fois en 1921 par Carl Renz [75] où il a évoqué le changement de couleur du  $\text{TiO}_2$  irradié par de la lumière naturelle en présence de composés organiques. Quelques années plus tard, en 1929, Keidel [76] a observé la décomposition de certains additifs dans les peintures en présence de  $\text{TiO}_2$  illuminé. L'oxydation du CO sur ZnO irradié a été étudiée pour la première fois par Doerffler et Hauffe en 1964 [77].

En 1970, La photocatalyse hétérogène a été étudiée à Lyon par Formenti et Teichner [78] où ils ont montré l'efficacité de ce procédé pour l'oxydation partielle des alcanes et des hydrocarbures oléfiniques. En 1972, ces auteurs ont publié leurs travaux concernant la dégradation photocatalytique partielle de paraffines, de cétones et d'aldéhydes en présence de  $\text{TiO}_2$  [79].

En 1972, Fujishima et Honda [80] ont démontré la décomposition de l'eau par photocatalyse à la surface d'électrode de  $\text{TiO}_2$ . En 1983, Fox et Chen [81] ont étudié l'oxydation photocatalytique des amines aliphatiques en utilisant le  $\text{TiO}_2$  en suspension. Par la suite, la photocatalyse au  $\text{TiO}_2$  a été appliquée pour la dégradation des divers polluants comme les pesticides [66, 82-84], les insecticides [85], les composés azotés [86, 87], les colorants [88-90] qui sont susceptibles d'être complètement oxydés en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . La photocatalyse est également utilisée pour l'élimination des bactéries, des virus et des champignons [91-104].

Outre son utilisation pour le traitement des eaux, la photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement : la purification de l'air intérieur et extérieur, comme par exemple l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques ( $\text{NO}_x$ ) qui provoquent des pluies acides [105, 106], l'élimination des odeurs [103, 107-112], l'application dans les revêtements auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.) [113-116]. La photocatalyse est aussi utilisée pour le traitement du cancer [117-120], la production d'hydrogène [121] et la synthèse de composés organiques [122].

## 1.7 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration en catalyseur
- La concentration initiale du polluant
- Le pH
- Le flux lumineux
- La structure cristalline
- La taille des particules
- La composition aqueuse
- L'oxygène dissous
- La température
- Le débit

### 1.7.1 Influence de la concentration en catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur. Herrmann [60] a reporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photoréacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [TiO<sub>2</sub>]. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO<sub>2</sub>.

Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction.

### 1.7.2 Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique [60]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [123]. Il a été employé par la suite pour la première fois par Ollis [124] pour décrire des réactions liquide-solide.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes:

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche)
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique  $v$  est proportionnelle au taux de recouvrement  $\theta$  de la surface du catalyseur par le polluant c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur [125] **[Figure I.8]**.

$$v = -\frac{dC}{dt} = k\theta = k \frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad 1.52$$

La quantité de substrat adsorbé à l'équilibre  $Q_e$  dépend de la concentration en solution à l'équilibre  $C_e$  :

$$Q_e = \frac{K \cdot Q_{\max} \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad 1.53$$

Le taux de recouvrement  $\theta$  s'écrit :

$$\theta = \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} = \frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad 1.54$$

L'expression de la vitesse s'écrit donc :

$$v = \frac{k \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad 1.55$$

$v$  : vitesse de la réaction ( $\mu\text{mol/L/min}$ )

$\theta$  : taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat

$k$  : constante cinétique de dégradation ( $\mu\text{mol/L/min}$ )

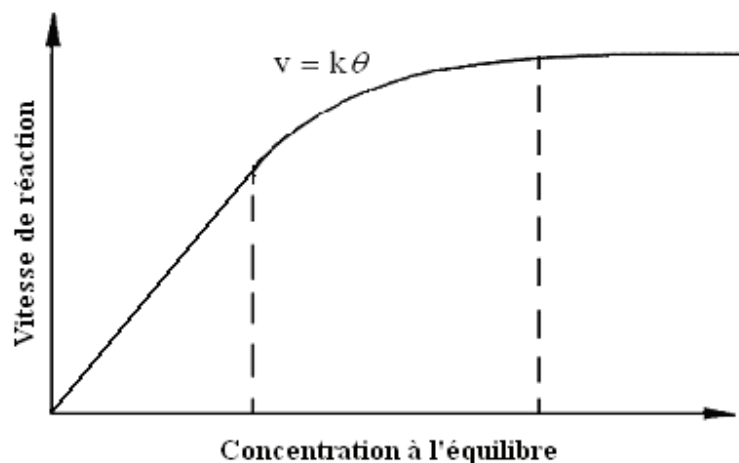
$K$  : constante d'adsorption du substrat ( $\text{L/mmol}$ )

$C_e$  : concentration à l'équilibre du polluant ( $\text{mmol/L}$ )

Pour des faibles concentrations en polluants,  $KC_e$  devient négligeable devant 1 ( $KC_e \ll 1$ ), la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration en polluant, La réaction est alors du premier ordre, Elle s'écrit selon l'équation 1.56

$$v = k' C_e = k K C_e \quad 1.56$$

Pour de grandes concentrations en polluants,  $KC_e \gg 1$ , la vitesse de réaction devient égale à  $k$ , elle est maximale et d'ordre zéro [60, 126].



**Figure I.8:** Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre [60]

### 1.7.3 Influence du pH

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle Point de zéro Charge ( $pH_{PZC}$ ) ou point isoélectrique (PIE). Pour  $TiO_2$  Degussa P25 ce  $pH_{PZC}$  est compris approximativement entre 6 et 6,5. [127, 128]. En milieu aqueux et à pH acide, la surface de  $TiO_2$  est chargée positivement ( $TiOH_2^+$ ) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement ( $TiO^-$ ) et attire les cations. Lorsque le pH est proche du  $pH_{PZC}$ ,  $TiO_2$  possède autant de charge positive que négative et le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de  $TiO_2$  est alors favorisé [129]. Herrmann et al. [130] ont indiqué qu'une élévation de pH au dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux  $OH^\bullet$

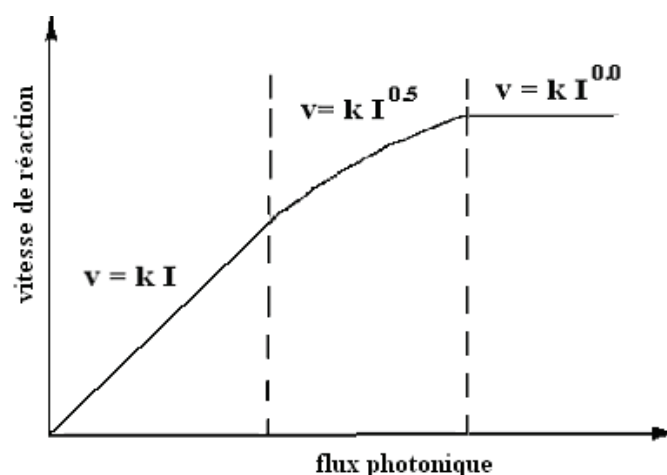


Cependant, suivant la nature du composé organique l'adsorption est défavorisée et l'efficacité photocatalytique fortement diminuée. Guillard et al. [90] ont étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique des différents colorants (rouge Congo, orange G (OG), bleue de méthylène (BM), etc.) en présence de  $\text{TiO}_2$ . Ils ont trouvé une meilleure dégradation du BM à pH élevé, où il se présente sous sa forme cationique, ce qui favorise son adsorption sur la charge négative de  $\text{TiO}_2$ . Contrairement, la charge négative de OG a empêché son adsorption à pH élevé. Norzita et al. [131] ont montré une meilleure oxydation photocatalytique de l'éthanol à pH acide qu'à pH alcalin ou neutre.

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence du pH sur la dégradation photocatalytique de divers composés azotés [87, 132, 133], des acides aminés [134] et aussi des bactéries (*E. coli* K12) [135].

#### 1.7.4 Influence du flux lumineux

Plusieurs auteurs [60, 136] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à  $20 \text{ mW/cm}^2$ , la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux ( $I$ ) (ordre 1) ( $v = k I$ ), puis varie en fonction de  $I^{0.5}$  ( $v = k I^{0.5}$ ), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ( $v = k I^{0.0}$ ) [Figure I.9].



**Figure I.9:** Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique[60]



### 1.7.5 Influence de la structure cristalline

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes: anatase, rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photocatalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase.

Des travaux comparant l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile ont montré. que la vitesse de recombinaison des paires ( $e^-/h^+$ ) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase [137] ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants.

L'anatase est considéré comme la forme la plus photoactive, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photocatalytique. La plus grande activité de l'anatase par rapport à celle du rutile pourrait s'expliquer par l'aptitude la plus élevée de l'anatase (i) à photoadsorber l'oxygène sous forme  $O_2^-$  et  $O^-$ ; (ii) de la photodesorption de l'oxygène et (iii) d'avoir une faible vitesse de recombinaison des paires ( $e^-/h^+$ )[74].

Toutefois, un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%) qui est connu sous le nom de Degussa P25, donne une photoactivité plus importante que chaque forme utilisée seule [95]. La combinaison entre ces deux formes cristallines est suggérée diminuer la recombinaison des paires électrons trous ( $e^-/h^+$ ) photogénérées et permettre ainsi une meilleure activité que l'anatase utilisé seul [138].

### 1.7.6 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

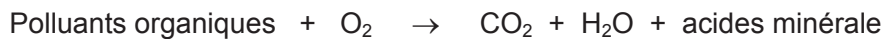
La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous ( $e^-/h^+$ ) [139]. Ismat et al. [140] ont étudié la photodégradation de 2-chlorophénol solutions sous irradiation UV en utilisant  $TiO_2$  anatase avec différentes tailles moyennes (12, 17, 23 nm). Les auteurs ont trouvé une meilleure photoréactivité de l'anatase de taille 17nm.

### 1.7.7 Influence de la composition aqueuse

L'efficacité du traitement photocatalytique est idéale dans de l'eau déminéralisée car la présence de certains anions et cations comme  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$  liés aux particules de  $\text{TiO}_2$  ou près de sa surface diminue l'adsorption des polluants et peut diminuer la dégradation des polluants [130]. Certains anions peuvent également piéger les espèces réactives. Par exemple, les bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) réagissent avec les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  et forment des radicaux carbonates ( $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ) moins actifs [141]. Dans le but de se rapprocher des conditions naturelles et environnementales, Rincon et al. [135] ont étudié l'effet de l'ajout des substances organiques et inorganiques à la suspension aqueuse d'*Escherichia coli*, sur l'inactivation photocatalytique d' *E. coli* K12 en présence de  $\text{TiO}_2$ . Les auteurs ont trouvé que l'ajout de certains ions inorganiques (0,2 mmol/L) comme  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  retardait le taux d'inactivation par compétition d' *E. coli* aux radicaux oxydants avec ces anions, ou en bloquant les sites actifs sur le catalyseur  $\text{TiO}_2$ .

### 1.7.8 Influence de l'oxygène dissous

La dégradation photocatalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant  $\text{O}_2^{\bullet-}$ . Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation.

### 1.7.9 Influence de la température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au dessus de  $80^\circ$ , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée.

## 1.8 Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- ✓ C'est une technologie destructive et non sélective
- ✓ Minéralisation totale possible: formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et autres espèces
- ✓ Elle fonctionne à température et pression ambiante
- ✓ Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- ✓ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- ✓ Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

## 2. Les amines

### 2.1 Généralités

Les amines sont des composés azotés, dérivant de l'ammoniac NH<sub>3</sub> par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupes carbonés. Le nombre n des atomes d'hydrogène liés à l'azote, définit la classe de l'amine. Leur découverte est due au chimiste allemand Wurtz en 1849. Le **Tableau I.6** représente la structure et le pKa des différentes amines.

**Tableau I.6:** Structure et pKa des principales amines

Formule	Nom	pKa
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	diéthylamine	11,1
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	diméthylamine	10,7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	éthylamine	10,7
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	méthylamine	10,6
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	triéthylamine	10,6
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	propylamine	9,8

## 2.2 Les amines aliphatiques

Les amines sont classées selon trois classes [Figure I.10] : Les amines primaires de types  $R_1NH_2$ , les amines secondaires de type  $R_1R_2NH$  et les amines tertiaires de type  $R_1R_2R_3N$ .  $R_1$ ,  $R_2$ , et  $R_3$  sont des groupements méthyles, ils peuvent être identiques ou différents. Chacune de ces catégories possèdent ses propres propriétés. C'est essentiellement le doublet d'électrons de l'atome d'azote qui oriente ces propriétés chimiques (basicité et nucléophilie).

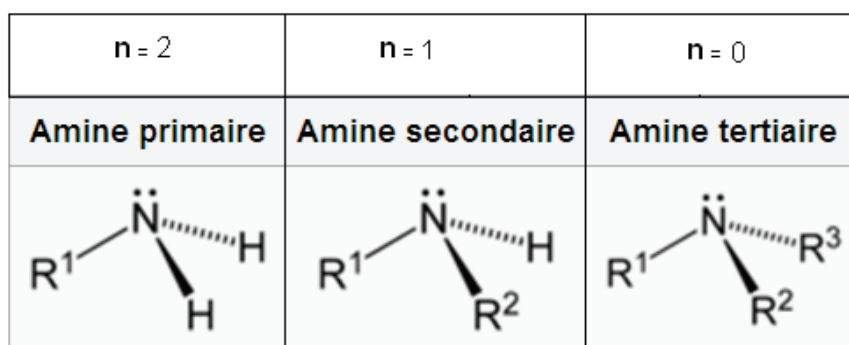


Figure I.10: Structure des amines

## 2.3 Les amines aromatiques

Les amines aromatiques sont des amines liées à un ou plusieurs cycles aromatiques, Elles sont regroupées dans une même famille chimique mais leur toxicité est variable d'une substance à l'autre, Les amines aromatiques sont utilisées dans de nombreuses industries. La population peut être également exposée à ces amines, en raison du tabagisme ou lors d'apports alimentaires

## 2.4 Etat naturel des amines

La fonction amine est souvent présente dans des composés naturels, d'origine végétale ou animale, au sein de structures assez complexes, où elle est en outre associée à diverses autres fonctions. Les amines sont présentes dans de nombreux alcaloïdes, composés polycycliques et hétérocycliques d'origine végétale (caféine, cocaïne, morphine, nicotine, quinine, etc.), Elle intervient de diverses façons dans les mécanismes fondamentaux de la vie: aminoacide constitutifs de protéines, bases azotées des acides nucléiques, neurotransmetteur de l'influx nerveux entre les cellules cérébrales

(acétylcholine, noradrénaline, etc.), régulation de la pression sanguine (adrénaline), mécanisme de la vision, etc.

## **2.5 Cas particulier : méthylamine et diméthylamine**

### **2.5.1 Sources naturelles et industrielles**

D'après des études réalisées par Zhang et Mitchell à l'école de médecine de London, ils ont détecté de la méthylamine et de la diméthylamine dans de l'urine humaine, avec une concentration de :

Methylamine in human urine:  $11,00 \pm 8,17$  mg/jour [142].

Dimethylamine in human urine:  $17,43 \pm 11,8$  mg/ jour [143].

Ces produits sont présents aussi dans les poissons (thon et merlu), les fruits de mer : (moules, crabe, poulpe et crevette) et dans les fruits et légumes (banane, poire et tomate).

La méthylamine et la diméthylamine sont employées pour produire des intermédiaires pour une large gamme de produits chimiques agricoles, y compris les herbicides, fongicides, insecticides, des biocides, et acaricides. La méthylamine est utilisée pour produire le n-méthylthiocarbamate, qui est un fumigant et un stérilisant du sol, employé pour des pommes de terre et des tomates. La diméthylamine est employée pour produire les herbicides (diuron, linuron, hexazinone, et le fluométuron) et les insecticides tels que l'octamethylpyrophosphoramidate (OMPA) [144]. Ces produits sont utilisés aussi dans l'industrie pharmaceutique, dans l'industrie pétrochimique comme additif pétrolier, et aussi pour la fabrication des explosifs.

### **2.5.2 Toxicité**

Asatoor et al. [145] ont suggéré que les amines aliphatiques à courte chaîne telles que la méthylamine et la diméthylamine, si elles sont présentes en grandes quantités, sont capables d'accéder au cerveau et aux tissus spinaux et d'interférer avec le fonctionnement neurologique en raison de leur faible poids moléculaire, de leur solubilité en milieu aqueux et phases lipidiques et de leur fonction amine riche en électrons. La diméthylamine est soupçonnée être neurotoxique chez les patients urémiques, où elle est séquestrée au niveau intracellulaire [146] et lorsqu'elle est présente à des concentrations plus élevées

que la normale dans l'intestin, le sang et les tissus du cerveau [147]. Lee et Yoon [148] ont montré que la diméthylamine peut former de la nitrosodiméthylamine cancérigène, par réaction dans le corps avec des agents nitrosant tels que les nitrites alimentaires ou avec des agents bactériens ou endogènes.

## 2.6 Application de la photocatalyse pour la dégradation des amines

La dégradation photocatalytique des composés azotés tels que les amines et les amides conduit à la formation de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  selon différents paramètres tel que le pH et la concentration en oxygène dissout [86]. Les groupements amines et amides sont majoritairement minéralisés en ions  $\text{NH}_4^+$  alors que les groupes hydroxylamine du N-hydroxysuccinimide étaient photocatalytiquement convertis majoritairement en ions  $\text{NO}_3^-$  [149].

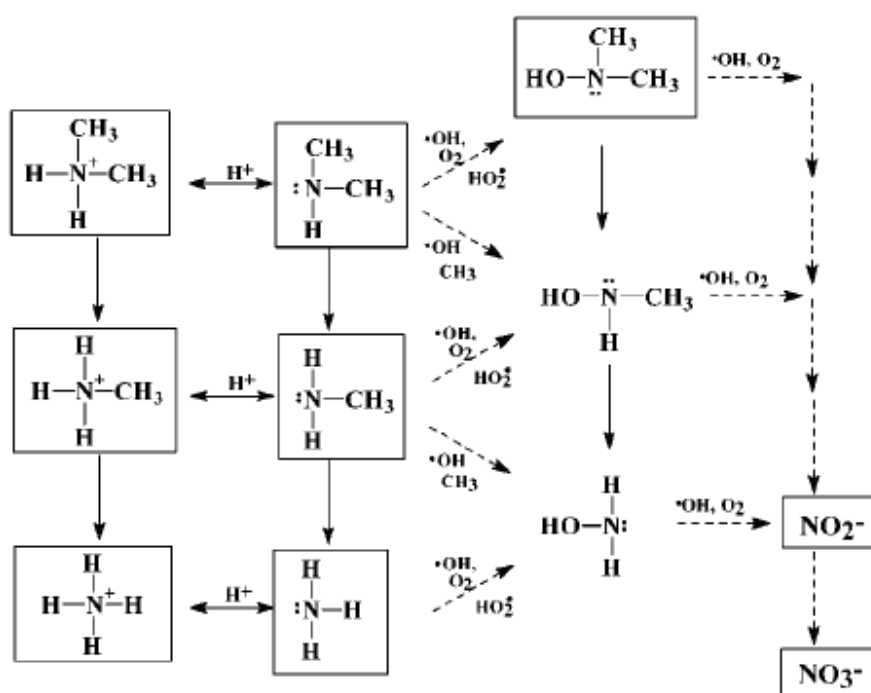
Kim et Choi [87] ont étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique d'une série de produits azotés  $(\text{CH}_3)_n\text{NH}_{4-n}^+$  ( $0 \leq n \leq 4$ ) en utilisant le  $\text{TiO}_2$  comme catalyseur. Ils ont trouvé une dégradation plus rapide des espèces neutres  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  que des formes protonées  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  car les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  réagissant avec les paires d'électrons libres sur l'atome d'azote. La faible dégradation du  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  en milieu acide est expliquée par leur faible adsorption causée par répulsion électrostatique entre le  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  et la surface de  $\text{TiO}_2$  qui est chargée positivement ( $\text{TiOH}_2^+$ ). Ils ont également trouvé que la dégradation photocatalytique est fortement améliorée en milieu alcalin avec une formation plus importante des ions nitrites et nitrates.

Choi [150] a comparé la dégradation photocatalytique de la diméthylamine en présence de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Pt/TiO}_2$ . Ils ont trouvé que la photodégradation de diméthylamine sur  $\text{Pt/TiO}_2$  était beaucoup plus rapide et aboutissait à des produits différents de ceux obtenus avec  $\text{TiO}_2$ . Environ 30% de diméthylamine est convertie après 1h d'irradiation en triméthylamine avec  $\text{Pt/TiO}_2$  suspension alors qu'aucune conversion en triméthylamine n'a été observée en présence de  $\text{TiO}_2$ .

Kachina et al. [151, 152] ont étudié la dégradation photocatalytique de MA et de DMA en phases liquide et gaz. Ils ont trouvé que le pH optimal d'oxydation d'une suspension de MA est de 11,7 et que l'azote était majoritairement transformé en  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{NO}_3^-$  alors qu'à pH compris entre 2 et 7 ces anions n'étaient pas formés. En phase gazeuse, la diméthylamine est transformé en ammoniac, formamide, dioxyde de carbone et eau.

Nohara et al. [153] ont montré que la photocatalyse de l'hydroxylamine ne génère que la formation de nitrates, alors que plusieurs auteurs [154, 155] ont obtenu la formation des ions ammonium et nitrates avec des proportions différentes et ont considéré que la formation des nitrates provient de la conversion des ions ammoniums.

Il est important de noter que le pH joue un rôle important et permet de modifier les proportions en ammonium et nitrates lors de la dégradation de la DMA. Kim et Choi [87] ont montré que plus de 75% était transformé en ammonium contre 10% en nitrate à pH acide. Ils ont proposé le schéma de dégradation suivante :



## 2.7 Application d'autres procédés pour la dégradation des amines

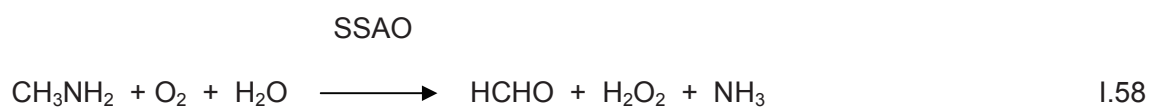
Plusieurs recherches sont dédiées à l'adsorption et la décomposition des amines sur différents métaux tels que Pt, Ni, Ru, Pd, Fe, Cr et [156-159]. Huerta et al. [157] ont rapporté l'oxydation électrochimique de la méthylamine sur des électrodes de Pt. Ils ont constaté qu'en présence de Pt (111) et de Pt (110) la seule réaction observée était la déshydrogénation de la méthylamine formant le cyanure. L'électrode de Pt (100) qu'en à elle, permet la rupture de la liaison C-N, en donnant du cyanure adsorbé qui produit par la suite CO et NO adsorbés.

Jentz et al, [160] ont étudié la décomposition thermique de la méthylamine sur Pt (111), Ils ont indiqué qu'au dessus d'une température de 300 K, la méthylamine est convertie en aminométhylidyne (CNH<sub>2</sub>), et ensuite décomposée en C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (g).

Higashihara et al, [161] ont étudié la décomposition pyrolytique de la méthylamine dans une gamme de température allant de 1400 à 1820 K et déterminé que la décomposition thermique était une combinaison de deux processus, (i) la scission unimoléculaire de la liaison C-N et (ii) l'abstraction d'atomes d'hydrogène de la molécule mère pour former HCN et H.

Kantak et al, [162] ont montré que durant l'oxydation de la méthylamine à une température de 623 K, une plus grande partie de MA est d'abord convertie en NH<sub>3</sub> tandis qu'une petite fraction de NO<sub>x</sub> est formée.

Yu et Zuo [163] ont rapporté que la méthylamine peut être convertie par l'enzyme SSAO (semicarbazide-sensitive amine oxidase) en peroxyde d'hydrogène et en formaldéhyde (HCHO) [Eq. I.58] toxiques pour les cellules endothéliales, et Grafstrom et al. [164] ont rapporté que le formaldéhyde est considéré comme potentiellement cancérigène.





### 3. Les bactéries

#### 3.1 Généralités

Les bactéries sont des micro-organismes monocellulaires sans noyau (procaryote), elles sont microscopiques, leur dimension est de l'ordre du micromètre (0,5-5 $\mu$ m). Les bactéries peuvent être saprophytes ou parasites [165], parmi les plus communément rencontrées, on trouve les *Salmonelles* et les *Shigella* qui sont respectivement des entérobactéries mobiles et immobiles. *Escherichia Coli* est l'une des espèces bactérienne la plus souvent rencontrée en pathologie infectieuse humaine. Des germes témoins de contamination fécale sont communément utilisés pour contrôler la qualité relative d'une eau, ce sont les coliformes thermotolérants, parmi ces germes on cite les coliformes fécaux, les streptocoques fécaux et les clostridium [166].

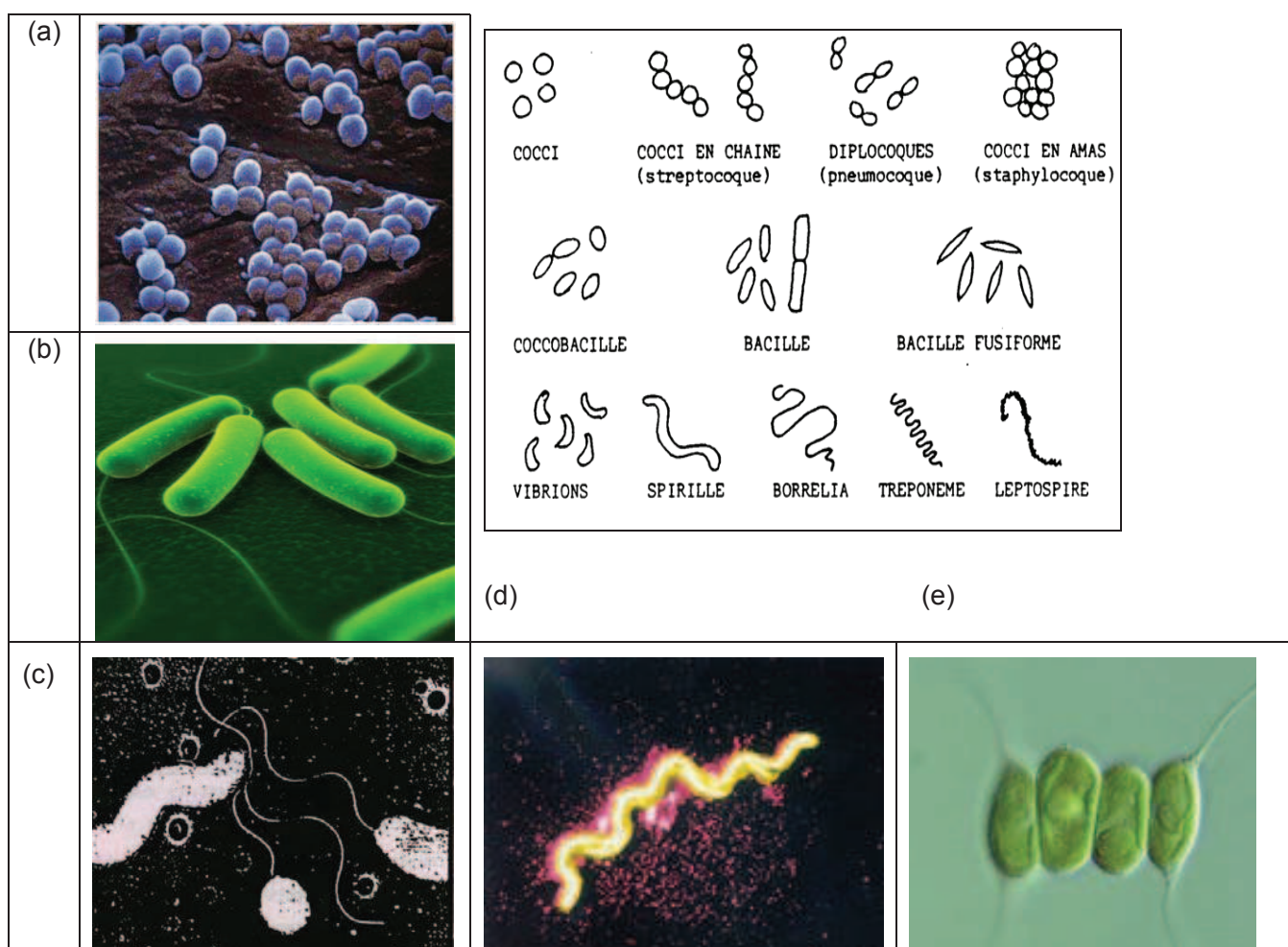
Les bactéries sont utilisées pour fabriquer des produits médicaux importants tels que des vaccins, des vitamines (ex: la riboflavine et la vitamine B12), des antibiotiques (ex: la polymyxine et la bacitracine) et des stéroïdes. Les techniques de génie génétique ont rendu possible l'utilisation d'*Escherichia coli*, une bactérie à croissance rapide, dans la production de l'insuline et de l'interféron.

#### 3.2 Classification des bactéries

##### 3.2.1 Classification selon la forme

Bien qu'il existe des milliers d'espèces différentes de bactéries, la plupart d'entre elles se répartissent en trois morphologies principales: sphérique, tiges ou spiral. Il existe aussi des bactéries en forme de fuseau ou incurvées **[Figure I.11]**.

- Bactéries sphériques : les coques ou cocci
- Bactéries en forme de bâtonnets : les bacilles
- Bactéries de forme spiralées : les spirilles
- Bactéries incurvées : les vibrions
- bactéries en forme de fuseau : les fusiformes



**Figure I.11:** Différentes formes des bactéries, (a) sphérique, (b) bâtonnet, (c) incurvée, (d) spiralée et (e) fuseau

### 3.2.2 Classification selon la structure de la paroi : Bactérie Gram+ et Gram-

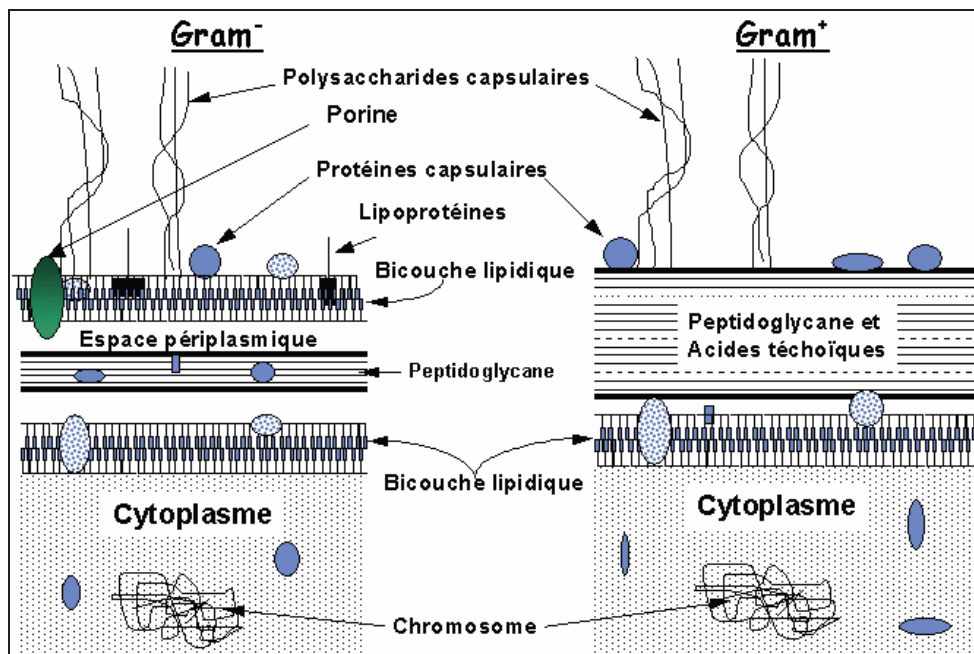
En 1884, un médecin danois Christian Gram, classe les bactéries en deux grands groupes: bactéries Gram-positives (Gram+) et bactéries Gram-négatives (Gram-) **[Figure I.12]**. Cette méthode consiste à colorer les cellules par le violet de gentiane et les laissés réagir pendant quelques minutes. Le nom violet de gentiane est le nom commun donné au mélange de méthyl violets 2B, 6B et 10B selon que la molécule contient 4, 5 ou 6 groupements méthyle **[Figure I.13]**. Ce colorant va traverser les parois et membranes des bactéries et se fixer dans leurs cytoplasmes, à cette étape toutes les cellules sont colorées en violet. Ces bactéries sont par la suite traitées par l'éthanol : si la coloration reste violette alors la bactérie est dite Gram+, si la coloration devient rose alors la bactérie est Gram-. En effet, la bactérie Gram- a une paroi pauvre en peptidoglycanes donc plus fine,

qui va laisser passer l'alcool, et qui décolorera le cytoplasme en éliminant le violet de gentiane. Au contraire, pour les bactéries Gram<sup>+</sup> la paroi constitue une barrière imperméable à l'alcool car elle est composée d'une couche de peptidoglycane plus épaisse. Elles resteront alors de couleur violette.

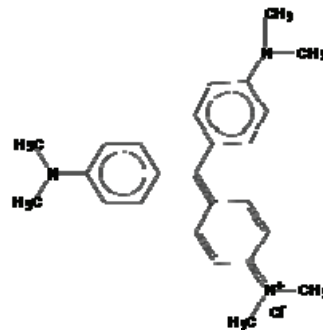
**Les bactéries Gram<sup>+</sup> :** la paroi se présente sous forme d'une couche homogène de peptidoglycane et d'acide téchoïque (20 à 80 nm d'épaisseur). Pour de nombreuses bactéries Gram<sup>+</sup> l'épaisseur de la couche de peptidoglycane représente à peu près 80% de la paroi cellulaire. Le reste (10 à 20%) est formé d'acides téchoïques, et de quantités mineures de lipides, de protéines et de lipopolysaccharides.

**Les bactéries Gram<sup>-</sup> :** la paroi est une couche mince de peptidoglycane (2 à 6 nm) entourée par une membrane externe d'environ 6 à 18 nm d'épaisseur composée de lipopolysaccharides (50%), phospholipides (35%) et lipoprotéines (15%). Cette couche externe est traversée par des porines qui sont des trimères protéiques constituant des pores rendant cette structure perméable. Les bactéries Gram<sup>-</sup> sont plus résistantes à de nombreux agents chimiques que les bactéries Gram<sup>+</sup> [167].

**Les mycobactéries :** sont considérées comme des bactéries à Gram positif mais leur paroi a une structure très spéciale.



**Figure I.12:** Structures de la membrane et de la paroi chez les bactérie Gram<sup>+</sup>/Gram<sup>-</sup> [168]



**Figure I.13:** Structure chimique du violet de gentiane (méthyl violet 10B)

### 3.2.3 Classification selon la température optimale de croissance

- Bactéries mésophiles  
(ex: *Escherichia coli*) : température de croissance proche de celle du corps humain (37°C).
- Bactéries thermophiles  
(ex: *Thermus aquaticus*) : températures de croissance comprises entre 45°C et 70°C.
- Bactéries hyperthermophiles  
(ex: *Archaea*) : température de croissance supérieure à 80°C.
- Bactéries psychrophiles  
(ex: *Arthrobacter*) : températures de croissance proches de 0°C.
- Bactéries psychrotrophes  
(ex: *Pseudomonas*) : températures de développement optimal de 20 à 30°C (peuvent vivre et se développer à 0°C).

### 3.3 Structure d'une bactérie

Les bactéries sont délimitées par une membrane cytoplasmique et contiennent tous les éléments nécessaires à leur reproduction. Elles possèdent une paroi, parfois une capsule, et sont munies d'un ou plusieurs flagelles. Leur chromosome, une unique molécule d'ADN circulaire, est libre dans la cellule. En plus les bactéries comportent des ribosomes, des plasmides et des pilis [Figure I.13].

**La paroi cellulaire :** c'est une enveloppe rigide plus ou moins épaisse présente chez toutes les bactéries. Elle constitue le squelette externe et est responsable de la forme de la bactérie.

**La capsule** : c'est une substance visqueuse, plus ou moins épaisse qui entoure la paroi cellulaire. Elle permet à la bactérie d'adhérer plus facilement aux autres êtres vivants tout en la protégeant de la phagocytose.

**Le cytoplasme** : est un hydrogel colloïdal, constitué d'un milieu plus ou moins homogène contenant des ribosomes, des plasmides, des pigments, des vacuoles à gaz et des substances de réserves qui sont des stocks de nutriments sous forme de glycogène, amidon ou poly-b-hydroxybutyrate (PBH).

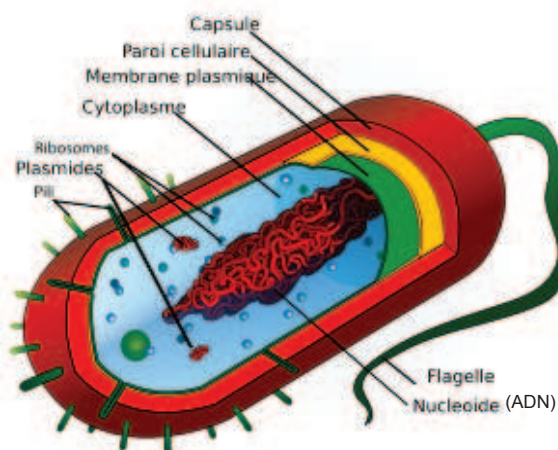
**Les flagelles** : sont des filaments longs et très fins servant au déplacement de plusieurs sortes de bactéries. Le nombre et la position des flagelles constituent un critère de classification des bactéries à flagelles.

**Les pilis** : sont des filaments courts possédés par beaucoup de bactéries. Ils permettent aux bactéries de se fixer sur différentes surfaces pour qu'elles puissent se nourrir. De plus, les pilis sexuels servent à établir le transfert de matériel génétique au cours d'un processus nommé « conjugaison ».

**Nucleoïde (appareil nucléaire)** : formé d'un seul chromosome sous forme de filament d'ADN non entouré par une membrane. Il constitue le matériel génétique de la bactérie.

**Les plasmides** : les bactéries contiennent souvent un ou plusieurs plasmides, qui sont des molécules d'ADN. Ces plasmides peuvent conférer certains avantages aux bactéries, comme la résistance à des antibiotiques ou des facteurs de virulence.

**Les ribosomes** : sont de très fines granulations servant à la synthèse des protéines bactériennes.



**Figure I.14:** Structure d'une cellule bactérienne [169]

### 3.4 Physiologie bactérienne

#### 3.4.1 Nutrition et croissance bactérienne

Les bactéries se nourrissent à partir de substances organiques simples (acides aminés, glucides, acides gras, vitamines, hydrocarbures, etc.) et de certaines substances inorganiques (phosphates, soufre, nitrates, etc.). Plusieurs types de bactéries sécrètent des enzymes digestives qui leurs permettent d'absorber certains constituants alimentaires plus ou moins complexes.

La croissance bactérienne correspond à l'accroissement du nombre de bactéries et non à l'augmentation de la taille d'une bactérie. La croissance des bactéries est influencée par différentes conditions physico-chimiques du milieu telles que l'humidité, la température, l'oxygène et le pH.

Il existe six phases de croissance bactérienne **[Figure I.15]** :

**i- Phase de latence** : c'est le temps nécessaire à la bactérie pour synthétiser des enzymes adaptées au nouveau milieu.

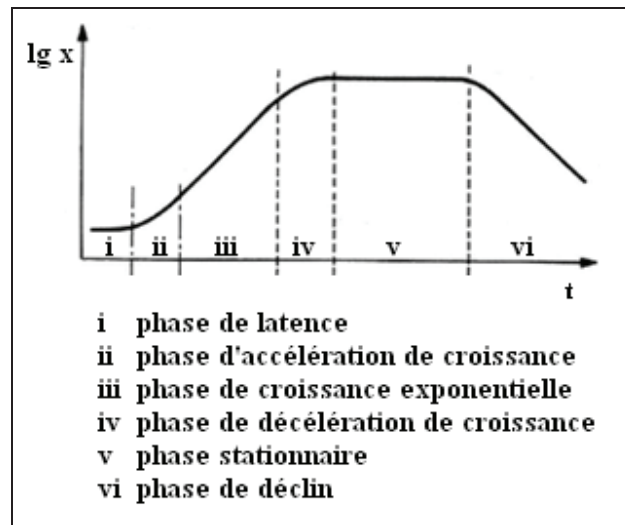
**ii- Phase d'accélération** : il se produit une augmentation de la vitesse de croissance.

**iii- Phase de croissance exponentielle** : constitue le moment durant lequel le taux de croissance atteint le maximum, c'est la phase où le temps de dédoublement des bactéries est le plus court.

**iv- Phase de ralentissement** : la vitesse de croissance régresse. Il y a un épuisement du milieu de culture et une accumulation des déchets. Un début d'autolyse des bactéries se produit.

**v- Phase stationnaire** : le taux de croissance devient nul. Les bactéries qui se multiplient compensent celles qui meurent.

**vi- Phase de déclin** : a lieu lorsque toutes les ressources nutritives pour le développement de la bactérie sont épuisées, le taux de croissance est donc négatif.



**Figure I.15:** Courbe de croissance d'une culture bactérienne (x: nombre des cellules) [170]

### 3.4.2 La reproduction bactérienne

La reproduction bactérienne se fait d'une façon asexuée selon un mode de division cellulaire appelée fission binaire [Figure I.16]. La bactérie se multiplie par fission binaire, le matériel génétique est tout d'abord dupliqué, puis la bactérie s'allonge, se contracte en son milieu et se divise, formant ainsi deux cellules filles identiques à la cellule mère. Ainsi, la descendance d'une cellule bactérienne est un clone de cellules génétiquement identiques, appelé colonie.

### 3.4.3 La recombinaison bactérienne

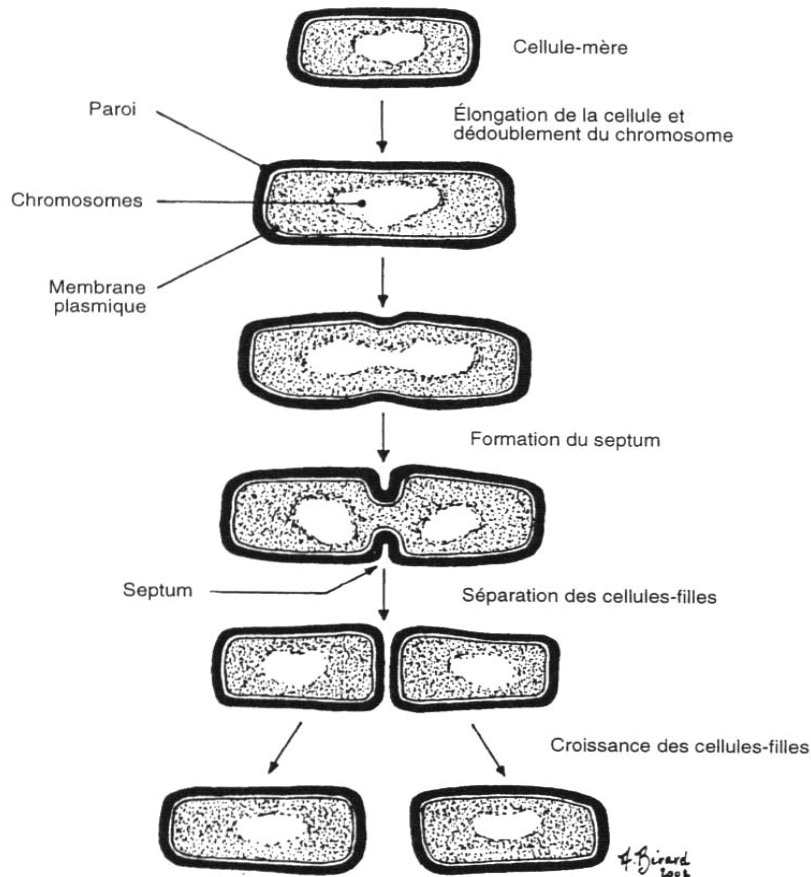
La recombinaison bactérienne est un processus résultant du transfert de gènes d'une bactérie à l'autre. Le transfert de gènes se fait toujours dans une seule direction, Il existe trois types de transfert de gènes :

**La conjugaison** : c'est le transfert à l'aide de pili sexuels.

**La transformation** : c'est le transfert d'un fragment d'ADN libéré à la suite de la lyse de la bactérie.

**La transduction** : c'est le transfert de gènes d'une bactérie à l'autre par l'intermédiaire d'un virus bactériophage.





**Figure I.16:** Division bactérienne [171]

### 3.5 Bactéries pathogènes

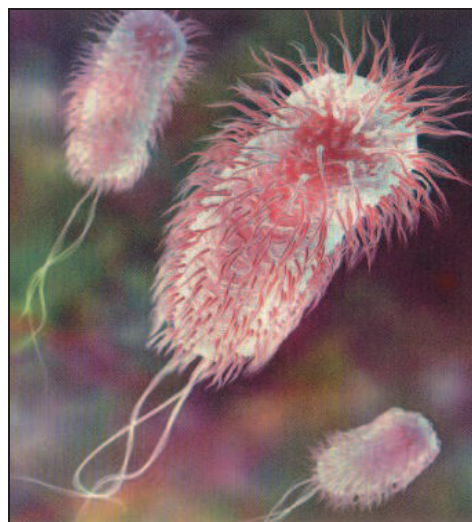
Bien que la grande majorité des bactéries soient inoffensives ou bénéfiques, quelques bactéries pathogènes causent de graves maladies infectieuses chez les humains et les animaux. La maladie bactérienne la plus commune est la tuberculose, provoquée par la bactérie *Mycobacterium tuberculosis*, qui tue environ deux millions de personnes par année [172]. La pneumonie est une maladie provoquée par des bactéries telles que le *streptocoque* et les *pseudomonas*. Certaines infections bactériennes (ex : intoxication alimentaire) se contractent par ingestion de nourriture ou d'eau contaminée avec des bactéries cutanées, nasales ou fécales telles que le *Shigella*, la *campylobactérie* et les *salmonelles*. D'autres bactéries pathogènes causent également des infections telles que le tétanos, la fièvre typhoïde, la diphtérie, la syphilis et la lèpre.



### 3.5.1 *Escherichia coli* : une bactérie commensale et un agent pathogène

*Escherichia coli* (*E. coli*) [Figure I.17] a été découverte pour la première fois en 1885 par l'Allemand Theodor Escherich dans des selles de nourrissons. C'est une bactérie à Gram négatif (Gram-) nommée aussi colibacille. Elle est en forme de bâtonnet qui fait partie de la famille des entérobactéries. C'est un type de coliforme fécal généralement commensal et est associé aux déchets animal ou humain. *E. coli* vit d'habitude dans l'intestin et est habituellement inoffensive. Plus de 95 % des souches d'*E. coli* ne sont pas dangereuses et nous en avons besoin pour vivre. Cependant, certaines souches d'*E. coli* peuvent être pathogènes entraînant alors de diarrhées, des gastro-entérites, infections urinaires, méningites, ou septicémies. Des souches d'*E. coli* peuvent causer parfois la mort, si elles parviennent à franchir les lignes de défense naturelles de l'organisme.

*E. coli* se réplique très rapidement à 37°C, toutes les 20 minutes, ce qui permet de multiplier facilement de l'ADN ou des protéines d'intérêt. *E. coli* est l'organisme le plus étudié à l'échelle du laboratoire à cause de sa plus haute résistance à l'effet bactéricide du soleil relativement aux autres bactéries telles que les : *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella flexneri*, *Salmonella typhi* et *Salmonella enteritidis* [173]. Donc à cause de sa forte résistance, *E. coli* est utilisé comme indicateur de contamination fécale récente dans les réseaux de distribution d'eau potable, c'est donc un bon indicateur de la présence de pathogènes entérique; constituant un risque pour la santé humaine.



**Figure I.17:** Image d'*Escherichia coli* [174]

## 4. Inactivation bactérienne

Le processus de désinfection le plus utilisé est la chloration. Toutefois, en raison de la présence de la matière organique naturelle dans l'eau, des sous-produits cancérigènes comme les trihalométhanes (THM) peuvent être générés lors de la désinfection [175]. D'autres processus fréquemment utilisés sont l'ozonation et l'irradiation par des lampes-UV germicides (254 nm). L'ozonation cause aussi la génération de sous-produits toxiques [176], et reste un processus techniquement compliqué et coûteux. L'utilisation des UV-C ne génère pas de sous-produits toxiques, mais est limitée par la turbidité et la présence de matière en suspension. En effet l'utilisation des UV-C augmente énormément le coût du traitement, ce qui le rend difficilement applicable surtout dans les régions pauvres du monde, d'où la nécessité d'une nouvelle source d'énergie plus économique.

### 4.1 Désinfection solaire de l'eau (SODIS)

La désinfection solaire a été largement étudiée pour la purification des eaux. Il s'agit d'un procédé propre à énergie renouvelable. En effet, le soleil est une source d'énergie propre, abondante, inépuisable et gratuite, dont le spectre solaire (290 - 800 nm) est constitué des ondes ultra-violettes (UV), visibles et infra rouges.

Ce processus de désinfection solaire qui est connue sous le nom de SODIS (abréviation de Solar Water Disinfection), a été étudié pour la première fois en 1980 par Acra et al. [177] où ils ont utilisé des sacs de polyéthylène et des récipients en verre transparent et en plastique remplis avec de l'eau contaminée et exposés directement au soleil. Les résultats confirment l'efficacité et la faisabilité de la décontamination solaire de l'eau en petite quantité ( $\leq 3$  L) où un zéro coliforme/ml est atteint après environ une heure. Ils ont signalé que l'action germicide peut être due au rayonnement UV solaire dans la gamme de longueur d'onde (300-400 nm). Plus tard, en 1990, Acra et al. [178] ont démontré que l'eau peut être décontaminée par le rayonnement solaire sur une grande échelle à l'aide des systèmes à flux continu. Depuis lors, la désinfection de l'eau à l'aide de la lumière solaire naturelle et artificielle est largement étudiée pour l'inactivation d'une large gamme de bactéries (*E. coli*, *streptococcus faecalis*, *Shigella dysenteriae*, *Cryptosporidium*, *Enterococcus faecalis*, *salmonelle*, *pseudomonas* et *coliform*) [178-190].

Cette simple procédure (SODIS) pour désinfecter l'eau à l'aide de bouteille-PET (polyéthylène téréphtalate) ou des récipients en verre a été testée dans différentes régions

ensoleillées qui souffrent d'un manque d'eau potable. Actuellement, différentes familles en Afrique du Sud, au Cameroun, au Sénégal et en Inde utilisent cette méthode pour traiter leur eau potable [191].

En 1996, Joyce et al. [179] ont montré que, dans de l'eau turbide (200 UTN (unités de turbidité nephelometric)), l'effet du chauffage du soleil pourrait produire une inactivation complète de *E. coli* en 7 h si la température de l'eau atteint au moins 55°C. Ils ont signalé aussi que pour une turbidité au-dessus de 200 UTN, environ 99 % du rayonnement incident est absorbé dans le premier centimètre du chemin optique ce qui rend ce procédé inefficace.

En 1998, McGuigan et al. [180] ont étudié le rôle des mécanismes optiques et thermiques dans l'inactivation d'*E. coli* sous lumière solaire. Ils ont constaté que l'inactivation thermique était importante seulement à des températures d'eau supérieures à 45°C et montré que les UV-A (320-400 nm) et la lumière visible étaient majoritairement responsables de l'inactivation d'*E. coli* car les UVB (280-320 nm) sont filtrés par le PET-bouteille.

En 2008, Schmid et al. [192] ont étudié le risque pour la santé causé par la réutilisation des bouteilles en PET lors de la désinfection solaire de l'eau due à la migration des plastifiants et autres produits chimiques dans l'eau. Ils ont confirmé que la méthode SODIS ne constitue aucun risque pour la santé si elle est appliquée correctement.

Plusieurs auteurs ont signalé que le dommage causé par les UV-B (280-315 nm) et les UV-A (315-400nm) est principalement due à leur absorption par les composants cellulaires appelés chromophores intracellulaires [193, 194], dont le plus connu est le L-tryptophan, qui après irradiation produit des photo-produits toxiques pour la recombinaison des mutants de *Salmonella typhimurium* et de *E.coli* [195, 196].

Bolton et al. [197] ont montré que parmi les rayonnements UV solaires qui atteignent la surface terrestre, seulement les UV-B peuvent être absorbés par l'ADN et l'ARN, causant des mutations qui inhibent la reproduction bactérienne.

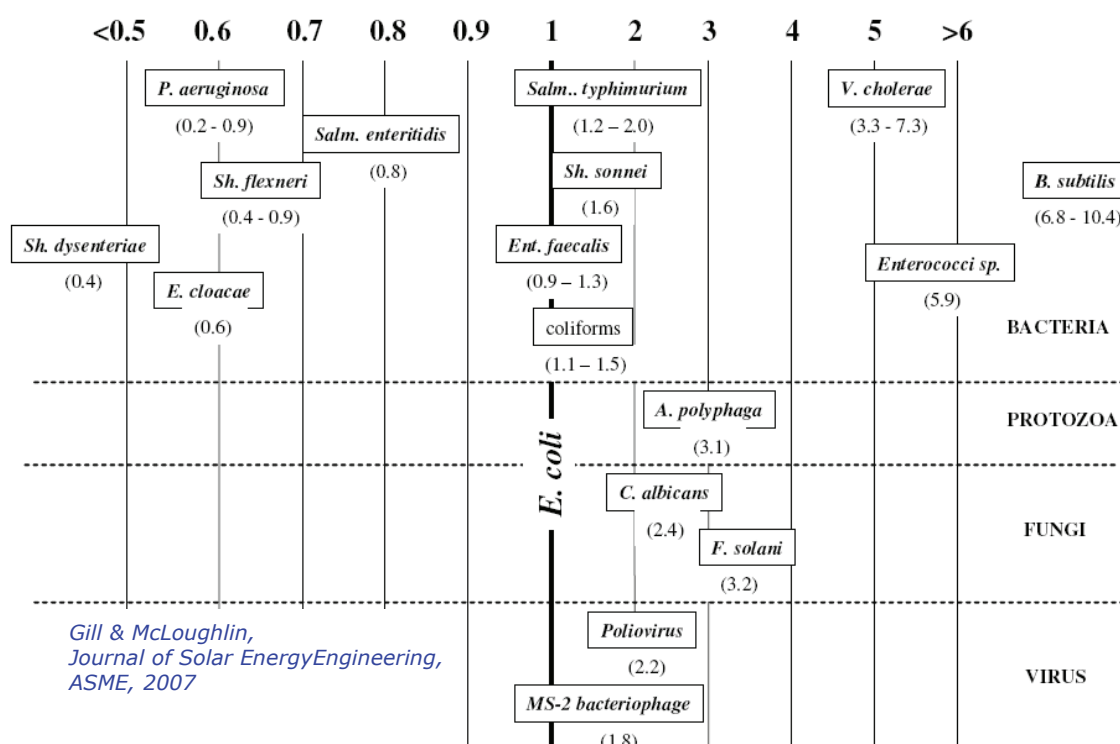
Reed [190] a montré que l'action bactéricide de la lumière solaire dépend de la présence de l'oxygène dans l'eau, et suggère qu'une agitation de la solution a traitée est nécessaires.

SODIS est une méthode efficace et peu coûteuse qui est plus appropriée pour l'application dans les pays du tiers-monde pour améliorer la qualité de leur eau. Par conséquent, plusieurs facteurs peuvent inhiber et diminuer son efficacité comme :

- ✓ La variation quotidienne et saisonnière de l'intensité du soleil qui augmente le temps d'exposition de l'eau à traiter [188].
- ✓ Le risque de reviviscence des bactéries durant le stockage de l'eau traitée [198, 199].
- ✓ L'existence de certaines bactéries fécales résistants à la lumière solaire.
- ✓ La turbidité de l'eau qui peut réduire la pénétration de la lumière [179, 200].

Pour augmenter l'efficacité de ce procédé (SODIS), quelques additifs sont additionnés comme: l'oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, et/ou O<sub>3</sub>, ainsi que l'addition de catalyseur (TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, etc).

La **Figure I.18** représente la résistance de plusieurs micro-organismes au rayonnement solaire par rapport à *E. coli*.



**Figure I.18:** Résistance au rayonnement solaire de plusieurs micro-organismes par rapport à *E. coli*.

## 4.2 Photocatalyse et inactivation bactérienne

L'inactivation photocatalytique des bactéries a été étudiée pour la première fois en 1985 par Matsunaga et al. [201] en utilisant  $\text{TiO}_2\text{-Pt}$  comme photocatalyseur pour la destruction des cellules microbiennes dans l'eau (*E. coli*, *Lactobacillus*, *Acidophilus*, etc.). Depuis lors, la photocatalyse est largement utilisée pour l'inactivation des virus, des champignons, et des bactéries dont *E. coli* est l'organisme le plus étudié [91-104, 179, 202-207].

Horie et al. [208] ont étudié l'inactivation photocatalytique d'*E. coli* et du *Saccharomyces cerevisiae* (levure) en utilisant différentes concentrations de  $\text{TiO}_2$  (0 - 0,5 g/L). Ils ont trouvé que pour une concentration de  $\text{TiO}_2$  variant de 0-0,1g/L, l'inactivation d'*E. coli* et de *S. cerevisiae* augmente avec la concentration. Pour des concentrations plus grandes que 0,1g/L, une diminution de l'inactivation est observée due à la diffusion et la réflexion de l'intensité lumineuse par le surplus des particules de  $\text{TiO}_2$  dans le photoréacteur.

Rincón et al. [205] ont étudié la photo-inactivation d'*E. coli* K12 en utilisant un photoréacteur solaire (35-70 L) par différents procédés photocatalytiques: lumière solaire/ $\text{TiO}_2$ , lumière solaire/ $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$ , lumière solaire/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  et ils les ont comparés à l'effet directe du soleil utilisé seul. Sous irradiation solaire, la désinfection totale n'a été atteinte qu'après 5 h de traitement, et un phénomène de reviviscence bactérienne a été observé après 24 h dans l'obscurité. L'ajout de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  à l'eau a accéléré l'action bactéricide des rayons solaires, ce qui conduit à la désinfection totale des eaux usées. Ces auteurs [135] ont également montré que la modification du pH initial de la solution entre 4 et 9 n'affecte pas le taux d'inactivation d'*E. coli* en absence ou présence du catalyseur  $\text{TiO}_2$ . Ils ont signalé qu'il n'existe pas un pH optimal pour la photocatalyse hétérogène, tout dépend du type et de nature du produit à traiter.

Guillard et al. [103] ont étudié l'inactivation de deux souches d'*E. coli* (K12 PHL849 et K12 PHL1273) en présence de deux photocatalyseurs  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 et. Ces auteurs ont trouvé un effet comparable du  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 sur les deux souches. Par contre une inactivation beaucoup plus importante de la souche (PHL1273) se produit en présence du photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  Millennium PC500 indiquant que suivant la souche, les interactions entre bactérie et photocatalyseur joue un rôle important.

Fernández-Ibáñez et al. [209] ont testé la désinfection de l'eau de puits naturels contaminés par *Fusarium solani* (un champignon provoquant une infection alimentaire des cultures) en utilisant les bouteilles en plastique et un réacteur solaire (CPC de 14 L). Ils

ont trouvé qu'une meilleure désinfection est atteinte en utilisant le CPC en raison de ses miroirs qui sont plus efficaces pour capter le rayonnement solaire nature.

### 4.3 Mode d'action bactéricide de TiO<sub>2</sub>

Plusieurs auteurs ont étudié le mode d'action bactéricide du TiO<sub>2</sub> sur les bactéries.

En 1988, Matsunaga et al. [204] ont étudié l'inactivation photocatalytique d'*E. coli* en utilisant le dioxyde de titane. Ils ont trouvé une inactivation d'*E. coli* de 99% dans l'eau déminéralisée. Ces auteurs ont spéculé que la mort cellulaire a été causée par l'inhibition de son activité respiratoire causée par la diminution de la coenzyme A. Ils ont également signalé qu'aucune destruction de la paroi cellulaire causée par le semi-conducteur n'a été observée.

En 1992, Saito et al. [91] ont expliqué la destruction des cellules bactériennes par la destruction des parois cellulaires suivants une fuite rapide des ions de potassium de la bactérie et une libération lente de protéines et d'ARN.

En 1999, Blake et al. [120] ont reporté que si les particules de dioxyde de titane sont de petite taille, ils peuvent pénétrer dans la cellule ce qui cause son endommagement.

En 2000, Huang et al. [210] ont démontré que le dommage oxydatif est initialement dû à l'oxydation de la paroi de la cellule, où la surface photocatalytique de TiO<sub>2</sub> permet un premier contact avec les cellules intactes. Ensuite les dommages oxydatifs de la membrane cytoplasmique se produisent. L'action photocatalytique augmente progressivement la perméabilité cellulaire et permet par la suite la libération du contenu intracellulaire conduisant finalement à la mort. Ces auteurs ont également suggéré que les particules libres de TiO<sub>2</sub> pouvaient également pénétrer dans la membrane des cellules endommagées et attaquer les composants intracellulaires, ce qui peut accélérer la mort cellulaire.

Nadtochenkoa et al. [211] ont montré que le piégeage des trous h<sup>+</sup> dans TiO<sub>2</sub> par la paroi cellulaire est plus efficace que le piégeage des e<sup>-</sup> photogénérés, conduisant à une diminution de la recombinaison des e<sup>-</sup> /h<sup>+</sup>.

Dans les années suivantes, plusieurs auteurs ont signalées que la modification de paroi cellulaire par UV/TiO<sub>2</sub> est la principale cause de l'inactivation bactérienne [212-214].

#### 4.4 Autres POAs pour l'inactivation des bactéries

Spuhler et al. [56] ont étudié l'effet de  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $H_2O_2$  et  $h\nu$  sur la désinfection solaire de l'eau contaminé par *Escherichia coli* K12. Ces auteurs ont trouvé que le taux de photo-inactivation d'*E. coli* augmente de 200% en présence de  $Fe^{2+}/h\nu$  solaire par rapport à l'irradiation solaire utilisé seul et jusqu'à 250% en présence de  $Fe^{2+}/H_2O_2/h\nu$ .

L'application du procédé de Fenton pour la désinfection de l'eau a été publié par Rincón et Pulgarin [215]. Ces auteurs ont montré que l'addition de  $Fe_3^+$  dans la solution n'a pas significativement augmenté le taux de désinfection.

L'inactivation de *E. coli* a été étudié en présence de UV/ $H_2O_2$  [216]. Les auteurs ont trouvé que l'addition de  $H_2O_2$  a légèrement augmenté le taux d'inactivation des bactéries.

Moncayo-Lasso et al. [54] ont montré l'efficacité du procédé photo-fenton pour l'inactivation d'*Escherichia coli* K12 a pH "naturel". Ils ont montré aussi q'aucune re-croissance bactérienne n'a été observée après 24 h dans l'obscurité.

## Références bibliographique

- [1] <http://www.ecologie.gouv.fr>.
- [2] W.H. Glaze, Drinking water treatment with ozoneeeeeeee, *Environmental Science & Technology* 21 (1987) 224-230.
- [3] K. Azrague, S. W. Osterhus, J. G. Biomorgi, Degradation of PCBA by catalytic ozonation in natural water, *Water Science and Technology* 59 (2009) 1209-1217.
- [4] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis today* 53 (1999) 51-59.
- [5] M. Millet, L'oxygène et les radicaux libres (1<sup>re</sup> partie). *Bios* 23 (1992) 67-70.
- [6] C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer, C. Comninellis, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, *Water Research* 28 (1994) 887-893.
- [7] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical Reviews* 93 (1993) 671-698.
- [8] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH<sup>•</sup> /O<sup>•-</sup>) in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry* 17 (1988) 513-759.
- [9] R.J. Scudato , J.R. Chiarenzelli Electrochemical Preoxidation of PCBs and VOCs in Suspended Site Water and Sediments, Presented at the Pacific Basin Conference in Hazardous Waste, Kuala Lumpur (1996).
- [10] M.A. Oturan, J.J. Aaron, N. Oturan, J. Pinson, Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method, *Pesticide Science* 55 (1999) 558-562.
- [11] A. Dirany, I. Siras, N. Oturan, M.A. Oturan, Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water, *Chemosphere* 81 (2010) 594-602.
- [12] S. Raghu, C.W. Lee, S. Chellammal, S. Palanichamy, C.A. Basha, Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents - A comparative approach, *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 748-754.
- [13] H. Wang, J.L. Wang, The cooperative electrochemical oxidation of chlorophenols in anode-cathode compartments, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 44-50.
- [14] M.A. Oturan, N. Oturan, M.C. Edelaoui, F.I. Podvorica, K.E. Kacemi, Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes, *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 127-135.



- [15] N. Oturan, S. Trajkovska, M.A. Oturan, M. Couderchet, J.J. Aaron, Study of the toxicity of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the electrochemical advanced oxidation process "electro-Fenton", *Chemosphere* 73 (2008) 1550-1556.
- [16] P. Cañizares, C. Sáez, J. Lobato, M.A. Rodrigo, Electrochemical Treatment of 4-Nitrophenol-Containing Aqueous Wastes Using Boron-Doped Diamond Anodes, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 1944-1951.
- [17] A. Henglein, Sonochemistry-historical developments and modern aspects, *Ultrasonics* 25 (1987) 6-16.
- [18] F. Giesel, *European Journal of Inorganic Chemistry* 36 (1903) 342.
- [19] C. Ferradini, J.P. Jay-Gerin, La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses: historique et actualité, *Canadian journal of chemistry* 77 (1999) 1542-1575.
- [20] G. Louit, Développement de sondes fluorescentes du radical hydroxyle : caractérisation et modélisation de la réactivité de molécules dérivées de la coumarine avec HO<sup>•</sup>. Thèse, Université de Paris-Sud, U.F.R. Scientifique d'Orsay (2005).
- [21] D. Swiatla-Wojcik, G.V. Buxton, Modeling of radiation spur processes in water at temperatures up to 300 degree, *The Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 11464-11471.
- [22] H.J.H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in the presence of iron, *Journal of the Chemical Society* 65 (1894) 899-910.
- [23] F. Haber, J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salt, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical* 147 (1934) 332-351.
- [24] Y.S. Jung, W.T. Lim, P. Joo-Yang, K. Young-Hun, Effect of pH on Fenton and Fenton-like oxidation, *Environmental technology* 30 (2009) 183-190.
- [25] R.K. Goel, J.R.V. Flora, J. Ferry, Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration, *Water Research* 37 (2003) 891-901.
- [26] J. Staehelin, J. Hoigné, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ion and hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology* 16 (1982) 676-680.
- [27] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water *Journal of Hazardous Materials* 92 (2002) 33-50.
- [28] A. Leifer, The kinetics of environmental aquatic photochemistry: theory and practice *Crystal Research and Technology* 24 (1989) 732-732.

- [29] M. Jarosiewicz, J. Szycliński, L. Piszczek, Rendement quantique de la photolyse du nitrométhane, *Journal of Photochemistry* 29 (1985) 343-351.
- [30] J.C. Milano, J.L. Vernet, Dégradation par photolyse du dibromo-1,2 propane présent à l'état de traces dans l'eau - influence du peroxyde d'hydrogène, *Chemosphere* 17 (1988) 963-971.
- [31] M. Doré, *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, Tec. Doc. Lavoisier (Éditeur), Paris, France, (1989) 505
- [32] A. Machairas, The UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation process in UV disinfection units : removal of selected phosphate esters by hydroxyl radical, Thesis, Massachusetts Institute of Technology. Dept. of Civil and Environmental Engineering (2004).
- [33] J. De Laat, M. Doré, H. Suty, Oxydation de S-triazines par les procédés d'oxydation radicalaire. Sous-produits de réaction et constantes cinétiques de réaction, *Journal of Water Science* 8 (1995) 23-42.
- [34] F.J. Benitez, J. Beltrán-Heredia, T. Gonzalez, Dégradation By Ozone and UV Radiation of the Herbicide Cyanazine, *Ozone: Science & Engineering* 16 (1994) 213-234.
- [35] H.Y. Shu, M.C. Chang, Decolorization effects of six azo dyes by O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes, *Dyes and Pigments* 65 (2005) 25-31.
- [36] S.A. Mandavgane, M.K.N. Yenkie, Dégradation of salicylic acid by UV, UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>, photo-Fenton processes, *RASĀYAN Journal of Chemistry* 4 (2011) 640-647.
- [37] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.-F. Blais, Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des sciences de l'eau*. 22 (2009) 535-564.
- [38] B. Faust, J. Hoigné, Photolysis of hydroxy-complexes as sources of OH<sup>•</sup> radicals in clouds, fog and rain. , *Atmospheric Environment* 24A (1990) 79-89.
- [39] C. Guillard, N. Charton, P. Pichat, Dégradation mechanism of t-butyl methyl ether (MTBE) in atmospheric droplets, *Chemosphere* 53 (2003) 469-477.
- [40] Y. Li, Y. Lu, X. Zhu, Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron, *Journal of Hazardous Materials* 132 (2006) 196-201.
- [41] N. Modirshahla, M.A. Behnajady, F. Ghanbary, Decolorization and mineralization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes and Pigments* 73 (2007) 305-310.
- [42] Q. Chen, P. Wu, Y. Li, N. Zhu, Z. Dang, Heterogeneous photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GN over iron-pillared montmorillonite under visible irradiation, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 901-908.

- [43] A.N. Soon, B.H. Hameed, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination* 269 (2011) 1-16.
- [44] W. Gernjak, T. Krutzler, A. Glaser, S. Malato, J. Cáceres, R. Bauer, A.R. Fernández-Alba, Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants, *Chemosphere* 50 (2003) 71-78.
- [45] V. Kavitha, K. Palanivelu, The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol, *Chemosphere* 55 (2004) 1235-1243.
- [46] Y.H. Huang, Y.J. Huang, H.C. Tsai, H.T. Chen, Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 41 (2010) 699-704.
- [47] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chemical Engineering Journal* 183 (2012) 1-9.
- [48] M. Lapertot, C. Pulgarín, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, L. Pérez-Estrada, I. Oller, W. Gernjak, S. Malato, Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton, *Water Research* 40 (2006) 1086-1094.
- [49] M.M. Ballesteros Martínez, J.A. Sánchez Pérez, J.L. Casas López, I. Oller, S. Malato Rodríguez, Degradation of a four-pesticide mixture by combined photo-Fenton and biological oxidation, *Water Research* 43 (2009) 653-660.
- [50] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, D. Alarcón, M.I. Maldonado, J. Cáceres, W. Gernjak, Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview, *Solar Energy* 75 (2003) 329-336.
- [51] C. Sirtori, A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Agüera, S. Malato, Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment, *Water Research* 43 (2009) 661-668.
- [52] M. Pérez-Moya, M. Graells, G. Castells, J. Amigo, E. Ortega, G. Buhigas, L.M. Pérez, H.D. Mansilla, Characterization of the degradation performance of the sulfamethazine antibiotic by photo-Fenton process, *Water Research* 44 (2010) 2533-2540.
- [53] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 1476-1481.
- [54] A. Moncayo-Lasso, R.A. Torres-Palma, J. Kiwi, N. Benítez, C. Pulgarin, Bacterial inactivation and organic oxidation via immobilized photo-Fenton reagent on structured silica surfaces, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 577-583.

- [55] A. Moncayo-Lasso, J. Sanabria, C. Pulgarin, N. Benítez, Simultaneous *E. coli* inactivation and NOM degradation in river water via photo-Fenton process at natural pH in solar CPC reactor. A new way for enhancing solar disinfection of natural water, *Chemosphere* 77 (2009) 296-300.
- [56] D. Spuhler, J. Andrés Rengifo-Herrera, C. Pulgarin, The effect of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and the photo-Fenton reagent at near neutral pH on the solar disinfection (SODIS) at low temperatures of water containing *Escherichia coli* K12, *Applied Catalysis B: Environmental* 96 (2010) 126-141.
- [57] M.P. Ormad, J.L. Ovelleiro, J. Kiwi, Photocatalytic degradation of concentrated solutions of 2,4-dichlorophenol using low energy light: Identification of intermediates, *Applied Catalysis B: Environmental* 32 (2001) 157-166.
- [58] J.J. Pignatello, Dark and photoassisted iron( $^{3+}$ )-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology* 26 (1992) 944-951.
- [59] A. Safarzadeh-Amiri, J.R. Bolton, S.R. Cater The use of iron in Advanced Oxidation Processes, *J. Adv. Oxid. Techn* 1 (1996) 18-26.
- [60] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115-129.
- [61] S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya, Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 81 (1994) 199-203.
- [62] S. Feng, J. Zhao, Z. Zhu, Kinetically restraining aggregation of ZnS nanocrystals and the effect on photocatalysis, *Materials Science and Engineering: B* 150 (2008) 116-120.
- [63] M. Qamar, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, Synthesis of highly active nanocrystalline  $\text{WO}_3$  and its application in laser-induced photocatalytic removal of a dye from water, *Catalysis Communications* 10 (2009) 1980-1984.
- [64] Suja P. Devipriya, Suguna Yesodharan, Photocatalytic degradation of phenol in water using  $\text{TiO}_2$  and ZnO, *31* (2010) 247-249
- [65] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Degradation of textile dye by solar light using  $\text{TiO}_2$  and ZnO photocatalysts, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 34 (1999) 1829-1838.
- [66] J.M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernández-Alba, Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catalysis today* 54 (1999) 353-367.

- [67] J.-M. Herrmann, M.-N.I. Mozzanega, P. Pichat, Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light, *Journal of Photochemistry* 22 (1983) 333-343.
- [68] D.M. Blake, Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, National Technical Information Service. US Dept. of Commerce. Springfield, USA. Update number 3 to January 1999 (2000).
- [69] A. Mills, S.L. Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1997) 1-35.
- [70] S. Malato, Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water, Editorial CIEMAT, Madrid, Spain. 1999.
- [71] S. Andersson, A.D. Wadsley, Crystallographic Shear and Diffusion Paths in Certain Higher Oxides of Niobiummmmm, Tungsten, Molybdenum and Titanium, *Nature* 211 (1966) 581-583.
- [72] D.T. Cromer, K. Herrington, The Structures of Anatase and Rutile, *Journal of the American Chemical Society* 77 (1955) 4708-4709.
- [73] H. Le Roux, L. Glasser, Transferable potentials for the Ti-O system, *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) 843-851.
- [74] A. Sclafani, J.M. Herrmann, Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 13655-13661.
- [75] C. Renz, Lichtreaktionen der Oxyde des Titans, Cers und der Erdsäuren., *Helvetica Chimica Acta* 4 (1921) 961-968.
- [76] E. Keidel, Die Beeinflussung der Lichtecktheit von Teerfarblacken durch Titanweiss [Influence of titanium white on the fastness to light of coal-tar dyes], *Farben-Zeitung* 34 (1929) 1242-1243.
- [77] W. Doerffler, K. Hauffe, Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces, *Journal of Catalysis* 3 (1964) 156-170.
- [78] M. Formenti, F. Juillet, S.J. Teichner, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 270C (1970) 138-141.
- [79] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S.J. Teichner, Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins, *Chemical Technology* 1 (1971) 680-686.
- [80] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238 (1972) 37-38.

- [81] M.A. Fox, M.J. Chen, Photocatalytic formylation of primary and secondary amines on irradiated semiconductor powders, *Journal of the American Chemical Society* 105 (1983) 4497-4499.
- [82] J.M. Herrmann, C. Guillard, Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* 3 (2000) 417-422.
- [83] A. Marinas, C. Guillard, J. M. Marinas, A. Fernández-Alba, A. Agüera, J.-M. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* 34 (2001) 241.
- [84] S. Devipriya, S. Yesodharan, Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 86 (2005) 309-348.
- [85] A. Topalov, D. Molnár-Gábor, B. Abramovic, S. Korom, D. Pericin, Photocatalytic removal of the insecticide fenitrothion from water sensitized with TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 160 (2003) 195-201.
- [86] G.K.C. Low, S.R. McEvoy, R.W. Matthews, Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms, *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 460-467.
- [87] S. Kim, W. Choi, Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>4-n</sub><sup>+</sup> (0 ≤ n ≤ 4) in TiO<sub>2</sub> Suspension: The Role of OH Radicals, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 2019-2025.
- [88] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 183-194.
- [89] K. Sahel, N. Perol, F. Dappozze, M. Bouhent, Z. Derriche, C. Guillard, Photocatalytic degradation of a mixture of two anionic dyes: Procion Red MX-5B and Remazol Black 5 (RB5), *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 212 (2010) 107-112.
- [90] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.-M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158 (2003) 27-36.
- [91] T. Saito, T. Iwase, J. Horie, T. Morioka, Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO<sub>2</sub> on mutants streptococci, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 14 (1992) 369-379.
- [92] J.C. Ireland, P. Klostermann, E.W. Rice, R.M. Clark, Inactivation of *Escherichia coli* by Titanium Dioxide Photocatalytic Oxidation., *Applied And Environmental Microbiology* 59 (1993) 1668.



- [93] C. Wei, W.Y. Lin, Z. Zainal, N.E. Williams, K. Zhu, A.P. Kruzic, R.L. Smith, K. Rajeshwar, Bactericidal Activity of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst in Aqueous Media: Toward a Solar-Assisted Water Disinfection System, *Environmental Science & Technology* 28 (1994) 934-938.
- [94] M. Bekbölet, C.V. Araz, Inactivation of *Escherichia coli* by photocatalytic oxidation, *Chemosphere* 32 (1996) 959-965.
- [95] A.G. Rincón, C. Pulgarin, Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO<sub>2</sub> concentration, *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003) 263-284.
- [96] A.G. Rincón, C. Pulgarin, Bactericidal action of illuminated TiO<sub>2</sub> on pure *Escherichia coli* and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 99-112.
- [97] P. Fernández, J. Blanco, C. Sichel, S. Malato, Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors, *Catalysis today* 101 (2005) 345-352.
- [98] S. Malato, J. Blanco, D.C. Alarcón, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, W. Gernjak, Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors, *Catalysis today* 122 (2007) 137-149.
- [99] C. Sichel, M. de Cara, J. Tello, J. Blanco, P. Fernández-Ibáñez, Solar photocatalytic disinfection of agricultural pathogenic fungi: *Fusarium* species, *Applied Catalysis B: Environmental* 74 (2007) 152-160.
- [100] S. Malato, J. Blanco, D.C. Alarcón, M.I. Maldonado, P. Fernández-Ibáñez, W. Gernjak, Photocatalytic decontamination and disinfection of water with solar collectors, *Catalysis today* 122 (2007) 137-149.
- [101] T.H.Bui, C. Felix, S.Pigeot-remy, J.M.Herrmann, P. Lejeune, C.Guillard, Photocatalytic inactivation of wild and hyper-adherent *E.coli* strains in presence of suspended or supported TiO<sub>2</sub>. Influence of the Isoelectric point, of the particle size and of the adsorptive properties of titania, *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 11 (2008) 510.
- [102] A.K. Benabbou, Z. Derriche, C. Felix, P. Lejeune, C. Guillard, Photocatalytic inactivation of *Escherischia coli*: Effect of concentration of TiO<sub>2</sub> and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007) 257-263.
- [103] C. Guillard, T.H. Bui, C. Felix, V. Moules, B. Lina, P. Lejeune, Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis, *Comptes Rendus Chimie* 11 (2008) 107-113.

- [104] S. Pigeot-Rémy, F. Simonet, E. Errazuriz-Cerda, J.C. Lazzaroni, D. Atlan, C. Guillard, Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets, *Applied Catalysis B: Environmental* 104 (2011) 390-398.
- [105] T. Ibusuki, K. Takeuchi, Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis, *Journal of Molecular Catalysis* 88 (1994) 93-102.
- [106] N. Negishi, K. Takeuchi, T. Ibusuki, Surface structure of the TiO<sub>2</sub> thin film photocatalyst, *Journal of Materials Science* 33 (1998) 5789-5794.
- [107] P. Yaron, Application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for air treatment: Patents' overview, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 448-460.
- [108] P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Catalysis today* 63 (2000) 363-369.
- [109] D.F. Ollis, Photocatalytic purification and remediation of contaminated air and water, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry* 3 (2000) 405-411.
- [110] O. d'Hennezel, D.F. Ollis, Trichloroethylene-Promoted Photocatalytic Oxidation of Air Contaminants, *Journal of Catalysis* 167 (1997) 118-126.
- [111] M.L. Sauer, M.A. Hale, D.F. Ollis, Heterogeneous photocatalytic oxidation of dilute toluene-chlorocarbon mixtures in air, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 88 (1995) 169-178.
- [112] J. Peral, D.F. Ollis, Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation, *Journal of Catalysis* 136 (1992) 554-565.
- [113] T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laub, J. Kiwi, Self-cleaning cotton textiles surfaces modified by photoactive SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> coating, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 244 (2006) 160-167.
- [114] S.S. Madaeni, N. Ghaemi, Characterization of self-cleaning RO membranes coated with TiO<sub>2</sub> particles under UV irradiation, *Journal of Membrane Science* 303 (2007) 221-233.
- [115] X. Ding, S. Zhou, L. Wu, G. Gu, J. Yang, Formation of supra-amphiphilic self-cleaning surface through sun-illumination of titania-based nanocomposite coatings, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 2554-2561.
- [116] Jiří Rathouský, Vít Kalousek, Michal Kolář, Jaromír Jirkovský, P. Barták, A study into the self-cleaning surface properties-The photocatalytic decomposition of oleic acid, *Catalysis Today* 161 (2011) 202-208.



- [117] A. Fujishima, J. Ohtsuki, T. Yamashita, S. Hayakawa, Behavior of tumor cells on photoexcited semiconductor surface, *Photomed. Photobiol.* 8 (1986) 45-46. .
- [118] H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima, Selective killing of a single cancerous T24 cell with TiO<sub>2</sub> semiconducting microelectrode under irradiation, *Chem. Lett.* (1995) 185-186.
- [119] R. Cai, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima, Increment of photocatalytic killing of cancer cells using TiO<sub>2</sub> with the aid of superoxide dismutase, *Chem. Lett.* (1992) 427-430..
- [120] D.M. Blake, P.C. Maness, Z. Huang, E.J. Wolfrum, J. Huang, W.A. Jacoby, Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells, *Separation & Purification Reviews* 28 (1999) 1-50.
- [121] A. Kudo, Photocatalysis and solar hydrogen production, *Pure Appl. Chem* 79 (2007) 1917-1927.
- [122] J.S. Hubbard, J.P. Hardy, G.E. Voecks, E.E. Golub, Photocatalytic synthesis of organic compounds from CO and water: Involvement of surfaces in the formation and stabilization of products, *Journal of Molecular Evolution* 2 (1973) 149-166.
- [123] C.N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, MIT Press, Cambridge, MA (1970) 177–179.
- [124] D.F. Ollis, Contaminant degradation in water, *Environmental Science & Technology* 19 (1985) 480-484.
- [125] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipe, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Applied Catalysis B: Environmental* 7 (1995) 49-63.
- [126] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO<sub>2</sub>-photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 26 (2000) 193-206.
- [127] N. Jaffrezic-Renault, P. Pichat, A. Foissy, R. Mercier, Study of the effect of deposited platinum particles on the surface charge of titania aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis, and labeled-ion adsorption, *The Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 2733-2738.
- [128] C. Hu, J.C. Yu, Z. Hao, P.K. Wong, Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 35-47.
- [129] X. Weimin, S.U. Geissen, Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration, *Water Research* 35 (2001) 1256-1262.

- [130] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, Heterogeneous photocatalysis : an emerging technology for water treatment, *Catalysis today* 17 (1993) 7-20.
- [131] N. Norzita, S.K. Jamaludin, EFFECTS OF PH ON ETHANOL PHOTOCATALYTIC OXIDATION USING TiO<sub>2</sub> AND ZEOLITE 13X AS CATALYST, *jurnal Teknologi* 43 (2005) 27-38.
- [132] A. Bravo, J. Garcia, X. Domenech, J. Peral, Some aspects of the photocatalytic oxidation of ammonium ion by titanium dioxide, *J. Chem. Res* 9 (1993) 376-377
- [133] X. Zhu, S.R. Castleberry, M.A. Nanny, E.C. Butler, Effects of pH and Catalyst Concentration on Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia and Nitrite in Titanium Dioxide Suspensions, *Environmental Science & Technology* 39 (2005) 3784-3791.
- [134] L. Elsellami, F. Vocanson, F. Dapozze, E. Puzenat, O. Païsse, A. Houas, C. Guillard, Kinetic of adsorption and of photocatalytic degradation of phenylalanine effect of pH and light intensity, *Applied Catalysis A: General* 380 (2010) 142-148.
- [135] A.G. Rincón, C. Pulgarin, Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO<sub>2</sub>: Implications in solar water disinfection, *Applied Catalysis B: Environmental* 51 (2004) 283-302.
- [136] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 1522-1529.
- [137] K.M. Schindler, M. Kunst, Charge-carrier dynamics in titania powders, *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 8222-8226.
- [138] T.E. Agustina, H.M. Ang, V.K. Vareek, A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 6 (2005) 264-273.
- [139] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone, D.K. Sharma, Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *Journal of the American Chemical Society* 107 (1985) 8054-8059.
- [140] S. Ismat Shah, C.P. Huang, J. G. Chen, D. Doren, M. Barteau, Semiconductor Metal Oxide Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis., NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference NSF NIRT Grant No. 0210284 (2003).
- [141] M. Bekbölet, I. Balcioglu, Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions: The influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion, *Water Science and Technology* 34 (1996) 73-80.
- [142] S.C. Mitchell, A.Q. Zhang, Methylamine in human urine, *Clinica Chimica Acta* 312 (2001) 107-114.

- [143] A.Q. Zhang, S.C. Mitchell, R.L. Smith, Dimethylamine in human urine, *Clinica Chimica Acta* 233 (1995) 81-88.
- [144] <http://www2.dupont.com/Methylamines/>.
- [145] A.M. Asatoor, D.N.S. Kerr, Amines in blood and urine in relation to liver disease. , *Clinica Chimica Acta* 6 (1961) 149–156.
- [146] B.U. Ihle, R.W. Cox, S.R. Dunn, M.L. Simenhoff, Determination of body burden of uraemic toxins, *Clinical Nephrology* 22 (1984) 82-89.
- [147] M.L. Simenhoff, J.J. Saukkonen, J.F. Burke, L.G. Wesson, R.W. Schaedler, Amine metabolism and the small bowel in uraemia, *Lancet*. 2 (1976) 818-821.
- [148] C. Lee, J. Yoon, UV-A induced photochemical formation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) in the presence of nitrite and dimethylamine, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 189 (2007) 128-134.
- [149] K. Nohara, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, Dependence on chemical structure of the production of  $\text{NH}_4^+$  and/or  $\text{NO}_3^-$  ions during the photocatalyzed oxidation of nitrogen-containing substances at the titania/water interface, *Catalysis Letters* 36 (1996) 115-118.
- [150] W. Choi, Pure and modified  $\text{TiO}_2$  photocatalysts and their environmental applications, *Catalysis surveys from Asia* 10 (2006) 16-28.
- [151] A. Kachina, S. Preis, J. Kallas, Gas-phase photocatalytic oxidation of Dimethylamine: The reaction pathway and kinetics, *International Journal of Photoenergy* 2007 (2007) 6.
- [152] A. Kachina, S. Preis, G.C. Lluellas, J.Kallas, Gas-phase and aqueous photocatalytic oxidation of Methylamine: The reaction pathways, *International journal of Photoenergy* 2007 (2007) 6.
- [153] K. Nohara, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, Processes of Formation of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{NO}_3^-$  ions During the Photocatalyzed Oxidation of N-containing Compounds at the Titania/Water Interface, *J. Photochem. Photobiol A: Chem* 102 (1997) 265-272.
- [154] E. Pramauro, M. Vincenti, V. Augugliaro, L. Palmisano, Photocatalytic degradation of Monuron in aqueous titanium dioxide dispersions, *Environmental Science & Technology* 27 (1993) 1790-1795.
- [155] L. Lhomme, S. Brosillon, D. Wolbert, J. Dussaud, Photocatalytic degradation of a phenylurea, chlortoluron, in water using an industrial titanium dioxide coated media, *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 227-235.
- [156] R.W. Sheets, G. Blyholder, Dissociation of alkylamines adsorbed on iron and nickel, *Journal of Catalysis* 67 (1981) 308-315.

- 
- [157] F. Huerta, E. Morallon, J.M. Perez, J.L. Vazquez, A. Aldaz, Oxidation of methylamine and ethylamine on Pt single crystal electrodes in acid medium, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 469 (1999) 159-169.
- [158] D.F. Johnson, Y. Wang, J.E. Parmeter, M.M. Hills, W.H. Weinberg, Chemisorption and thermal decomposition of methylamine on the ruthenium(001) surface, *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 4279-4290.
- [159] C.Q. Lv, J. Li, K.C. Ling, Z.F. Shang, G.C. Wang, Methylamine decomposition on nickel surfaces: A density functional theory study, *Surface Science* 604 (2010) 779-787.
- [160] D. Jentz, M. Trenary, X.D. Peng, P. Stair, The thermal decomposition of azomethane on Pt(111), *Surface Science* 341 (1995) 282-294.
- [161] T. Higashihara, W.C. Gardiner, S.M. Hwang, Shock tube and modeling study of methylamine thermal decomposition, *Journal of Physical Chemistry* 91 (1987) 1900-1905.
- [162] M.V. Kantak, K.S. De Manrique, R.H. Aglave, R.P. Hesketh, Methylamine oxidation in a flow reactor: Mechanism and modeling, *Combustion and Flame* 108 (1997) 235-265.
- [163] P.H. Yu, D.M. Zuo, Formaldehyde produced endogenously via deamination of methylamine. A potential risk factor for initiation of endothelial injury, *Atherosclerosis* 120 (1996) 189-197.
- [164] R.C. Grafstrom, R.D. Curren, L.L. Yang, C.C. Harris, Genotoxicity of formaldehyde in cultured human bronchial fibroblasts, *Science* 228 (1985) 89-91.
- [165] VAILLANT, Perfectionnement et nouveautés pour l'épuration des eaux résiduaires., Editions Eyrolles, collection de BCE OM. (1974) 412.
- [166] OIE, Office international de l'eau. (1997).
- [167] T.J. Beveridge, L.L. Graham., Surface layers of bacteria *Microbiological Reviews* 55 (1991) 684-705.
- [168] [http://www.unige.ch/cyberdocuments/theses2001/BisognanoC/these\\_body.html](http://www.unige.ch/cyberdocuments/theses2001/BisognanoC/these_body.html).
- [169] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Average\\_prokaryote\\_cell-fr.svg](http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Average_prokaryote_cell-fr.svg).
- [170] <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-bioprocedes-tiabi/>.
- [171] <http://lesbeauxjardins.com/cours/botanique/3-procaryotes/bacteries.htm>.
- [172] <http://www.who.int/fr/>.

- [173] A. Acra, Z. Raffoul, Y. Karahagopian, Solar disinfection of drinking water and oral rehydration solutions: guidelines for household application in developing countries, Amman:UNICEF (1984) 1-46.
- [174] <http://www.google.fr/imgres?q=Escherichia coli>.
- [175] C.E. Lawrance, P.R. Taylor, B.J. Trock, A.A. Reilly, Trihalomethanes in drinking water and human colorectal cancer., Journal of the National Cancer Institute 72 (1984) 563-571.
- [176] W.J. Huang, G.C. Fang, C.C. Wang, The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water, Science of The Total Environment 345 (2005) 261-272.
- [177] A. Acra, Y. Karahagopian, Z. Raffoul, R. Dajani, Disinfection of oral rehydration solutions by sunlight, The Lancet 316 (1980) 1257-1258.
- [178] A. Acra, M. Jurdi, H. Mu, Y. Karahagopian, Z. Raffoul, Water disinfection by solar radiation:Assessment and Application, International Development Research Centre 53 (1990) 65.
- [179] T.M. Joyce, K.G. Mcguigan, M. Elmore-Meegan, R.M. Conroy, Inactivation of fecal bacteria in drinking water by solar energy, Applied and Environmental Microbiology 62 (1996) 399-402.
- [180] K.G. McGuigan, T.M. Joyce, R.M. Conroy, J.B. Gillespie, M. Elmore-Meegan, Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: characterizing the bacterial inactivation process, Journal of Applied Microbiology 84 (1998) 1138-1148.
- [181] R.M. Conroy, M.E. Meegan, T. Joyce, K.G. McGuigan, J. Barnes, Solar disinfection of water reduces diarrhoeal disease: an update Archives of Disease in Childhood 81 (1999) 337-338.
- [182] K.G. McGuigan, T.M. Joyce, R.M. Conroy, Solar disinfection: use of sunlight to decontaminate drinking water in developing countries, Journal of Medical Microbiology 48 (1999) 785-787.
- [183] K.G. McGuigan, F. Méndez-Hermida, J.A. Castro-Hermida, E. Ares-Mazás, S.C. Kehoe, M. Boyle, C. Sichel, P. Fernández-Ibáñez, B.P. Meyer, S. Ramalingham, E.A. Meyer, Batch solar disinfection inactivates oocysts of *Cryptosporidium parvum* and cysts of *Giardia muris* in drinking water, Journal of Applied Microbiology 101 (2006) 453-463.
- [184] F. Méndez-Hermida, E. Ares-Mazás, K.G. McGuigan, M. Boyle, C. Sichel, P. Fernández-Ibáñez, Disinfection of drinking water contaminated with *Cryptosporidium parvum* oocysts under natural sunlight and using the photocatalyst  $\text{TiO}_2$ , Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 88 (2007) 105-111.

- 
- [185] C. Navntoft, L. Dawidowski, M.A. Blesa, P. Fernández-Ibañez, E.A. Wolfram, A. Paladini, UV-A (315-400 nm) irradiance from measurements at 380 nm for solar water treatment and disinfection: Comparison between model and measurements in Buenos Aires, Argentina and Almería, Spain, *Solar Energy* 83 (2009) 280-286.
- [186] A.G. Rincón, C. Pulgarin, Field solar *E. coli* inactivation in the absence and presence of TiO<sub>2</sub>: is UV solar dose an appropriate parameter for standardization of water solar disinfection?, *Solar Energy* 77 (2004) 635-648.
- [187] F. Sciacca, J.A. Rengifo-Herrera, J. Wéthé, C. Pulgarin, Solar disinfection of wild *Salmonella sp.* in natural water with a 18 L CPC photoreactor: Detrimental effect of non-sterile storage of treated water, *Solar Energy* 85 (2011) 1399-1408.
- [188] S.C. Kehoe, T.M. Joyce, P. Ibrahim, J.B. Gillespie, R.A. Shahar, K.G. McGuigan, Effect of agitation, turbidity, aluminium foil reflectors and volume on inactivation efficiency of batch-process solar disinfectors., *Water Research* 35 (2001) 1061-1065.
- [189] R.H. Reed, The Inactivation of Microbes by Sunlight: Solar Disinfection as a Water Treatment Process., *Advances in Applied Microbiology*, vol. 54, Academic Press, 2004, pp. 333-365.
- [190] R.H. Reed, Solar inactivation of faecal bacteria in water the critical role of oxygen, *Letters in Applied Microbiology* 24 (1997) 276-280.
- [191] <http://www.sodis.ch>.
- [192] P. Schmid, M. Kohler, R. Meierhofer, S. Luzi, M. Wegelin, Does the reuse of PET bottles during solar water disinfection pose a health risk due to the migration of plasticisers and other chemicals into the water?, *Water Research* 42 (2008) 5054-5060.
- [193] H.S. Black, F.R. de Gruijl, P.D. Forbes, J.E. Cleaver, H.N. Ananthaswamy, E.C. deFabo, S.E. Ullrich, R.M. Tyrrell, Photocarcinogenesis: an overview *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 40 (1997) 29-47.
- [194] J. Moan, M.J. Peak, Effects of UV radiation on cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 4 (1989) 21-34.
- [195] G. Yoakum, W. Ferron, A. Eisenstark, R.B. Webb, Inhibition of replication gap closure in *Escherichia coli* by near-ultraviolet light photoproducts of Ltryptophan, *Journal of Bacteriology* 119 (1974) 62-69.
- [196] G.H. Yoakum, Tryptophan photoproduct(s): sensitized induction of strand breaks (or alkali-labile bonds) in bacterial deoxyribonucleic acid during near-ultraviolet irradiation. , *Journal of Bacteriology* 122 (1975) 199-205.
- [197] J. R. Bolton, C. Cotton, *The Ultraviolet Disinfection Handbook*, American Water Works Association (2008).



- [198] S. Gelover, L.A. Gómez, K. Reyes, M. Teresa Leal, A practical demonstration of water disinfection using TiO<sub>2</sub> films and sunlight, *Water Research* 40 (2006) 3274-3280.
- [199] A.-G. Rincón, C. Pulgarin, Fe<sup>3+</sup> and TiO<sub>2</sub> solar-light-assisted inactivation of *E. coli* at field scale: Implications in solar disinfection at low temperature of large quantities of water, *Catalysis today* 122 (2007) 128-136.
- [200] S.C. Kehoe, T.M. Joyce, P. Ibrahim, J.B. Gillespie, R.A. Shahar, K.G. McGuigan, Effect of agitation, turbidity, aluminium foil reflectors and container volume on the inactivation efficiency of batch-process solar disinfectors, *Water Research* 35 (2001) 1061-1065.
- [201] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, *FEMS Microbiology Letters* 29 (1985) 211-214.
- [202] F. Salih, Enhancement of solar inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation, *Journal of Applied Microbiology* 92 (2002) 920-926.
- [203] C. Sichel, J. Blanco, S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, Effects of experimental conditions on *E. coli* survival during solar photocatalytic water disinfection, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 189 (2007) 239-246.
- [204] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, N. Nakamura, T. Komine, Continuous-Sterilization System That Uses Photosemiconductor Powders, *Applied and Environmental Microbiology* 54 (1988) 1330.
- [205] A.G. Rincón, C. Pulgarin, Fe<sup>3+</sup> and TiO<sub>2</sub> solar-light-assisted inactivation of *E. coli* at field scale: Implications in solar disinfection at low temperature of large quantities of water, *Catalysis today* 122 (2007) 128-136.
- [206] R.J. Watts, S. Kong, M.P. Orr, G.C. Miller, B.E. Henry, Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent, *Water Research* 29 (1995) 95-100.
- [207] C. Sichel, J.C. Tello, M. de Cara-García, P. Fernández-Ibáñez, Effect of UV solar intensity and dose on the photocatalytic disinfection of bacteria and fungi, *Catalysis today* 129 (2007) 152-160.
- [208] Y. Horie, D.A. David, M. Taya, S. Tone, Effects of Light Intensity and Titanium Dioxide Concentration on Photocatalytic Sterilization Rates of Microbial Cells, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996) 3920-3926.
- [209] P. Fernández-Ibáñez, C. Sichel, M.I. Polo-López, M. de Cara-García, J.C. Tello, Photocatalytic disinfection of natural well water contaminated by *Fusarium solani* using TiO<sub>2</sub> slurry in solar CPC photo-reactors, *Catalysis today* 144 (2009) 62-68.

- 
- [210] Z. Huang, P.C. Maness, D.M. Blake, E.J. Wolfrum, S.L. Smolinski, W.A. Jacoby, Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 130 (2000) 163-170.
- [211] V. Nadtochenko, N. Denisov, O. Sarkisov, D. Gumy, C. Pulgarin, J. Kiwi, Laser kinetic spectroscopy of the interfacial charge transfer between membrane cell walls of *E. coli* and TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 181 (2006) 401-407.
- [212] M. Suwalsky, C. Schneider, H.D. Mansilla, J. Kiwi, Evidence for the hydration effect at the semiconductor phospholipid-bilayer interface by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 78 (2005) 253-258.
- [213] J. Kiwi, V. Nadtochenko, New Evidence for TiO<sub>2</sub> Photocatalysis during Bilayer Lipid Peroxidation, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 17675-17684.
- [214] M. Pin-Ching, S. Sharon, M.B. Daniel, H. Zheng, J.W. Edward, A.J. William, Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Reaction: Toward an Understanding of Its Killing Mechanism, *Applied and Environmental Microbiology* 65 (1999) 4094–4098.
- [215] A.G. Rincón, C. Pulgarin, Comparative evaluation of Fe<sup>3+</sup> and TiO<sub>2</sub> photoassisted processes in solar photocatalytic disinfection of water, *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 222-231.
- [216] H. Mamane, H. Shemer, K.G. Linden, Inactivation of *E. coli*, *B. subtilis* spores, and MS2, T4, and T7 phage using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 479-486.





## Chapitre II

---

### Techniques expérimentales



# Chapitre II

---

## Partie A: Techniques expérimentales en analyses chimiques

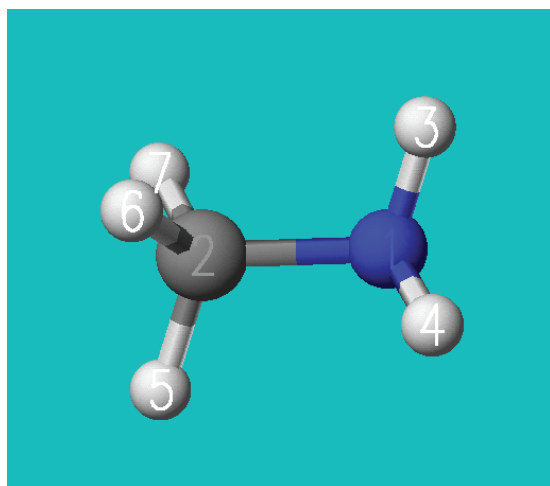
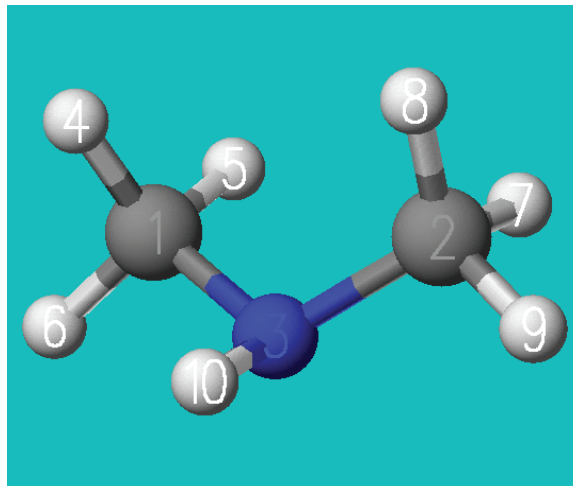
### A.1 Polluants et réactifs

#### A.1.1 Polluants : méthylamine et diméthylamine

Les polluants utilisés comme composés modèles lors de la dégradation photocatalytique sont deux amines primaires : la monométhylamine (MA) et la diméthylamine (DMA). MA et DMA sont fournies par Fluka, et ont été utilisées sans purification supplémentaire. Les caractéristiques physico-chimiques de ces deux amines ainsi que leurs structures sont données dans le **Tableau II.A.1** et dans la **Figure II.A.1**.

**Tableau II.A.1:** Propriétés physico-chimiques de la méthylamine et de la diméthylamine.

Composés	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	pKa	Solubilité (g/L)	Pureté	Densité
MA	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	31,06	10,63	1080	41% dans l'eau	0,897
DMA	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH	45,08	10,73	3540	40% dans l'eau	0,890

**MA****DMA****Figure II.A.1:** Structure de la monométhylamine (MA) et de la diméthylamine (DMA)

### A.1.2 Etalons commerciaux

Plusieurs étalons ont été utilisés pour identifier les produits formés lors de la dégradation photocatalytique de la MA et de la DMA. Ils sont représentés dans le **Tableau II.A.2**.

**Tableau II.A.2:** Caractéristiques des étalons utilisés

Nom	Formule	Provenance	pureté
Chlorure d'ammonium	NH <sub>4</sub> Cl	Prolabo	99,5 %
Nitrate de sodium	NaNO <sub>3</sub>	Sigma Aldrich	≥ 99 %
Nitrite de sodium	NaNO <sub>2</sub>	Sigma Aldrich	≥ 97 %
Acide formique	HCOOH	Sigma Aldrich	≥ 95 %
Acide carbamique	NH <sub>2</sub> COOH	Sigma Aldrich	98 %
Chlorhydrate d'hydroxylamine	NH <sub>2</sub> OH	Sigma Aldrich	98 %

### A.1.3 Photocatalyseur: TiO<sub>2</sub> Degussa P25

Le dioxyde de titane Degussa P25 dont les caractéristiques physico-chimiques sont représentées dans le **Tableau II.A.3**, est le photocatalyseur utilisé comme référence dans les études de photocatalyse, car il est trouvé dans la majorité des cas le plus efficace des dioxyde de titane [1, 2]. TiO<sub>2</sub> est thermodynamiquement stable, non toxique et bon marché, il n'est ni consommé ni altéré lors de la réaction. Son domaine d'absorption est représenté dans la **Figure II.A.3**. TiO<sub>2</sub> P25 est issu de l'oxydation du chlorure de titane TiCl<sub>4</sub> dans un réacteur à flamme et utilisé sous forme de poudre blanche.

**Tableau II.A.3:** Caractéristiques physico-chimiques du TiO<sub>2</sub> degussa P25

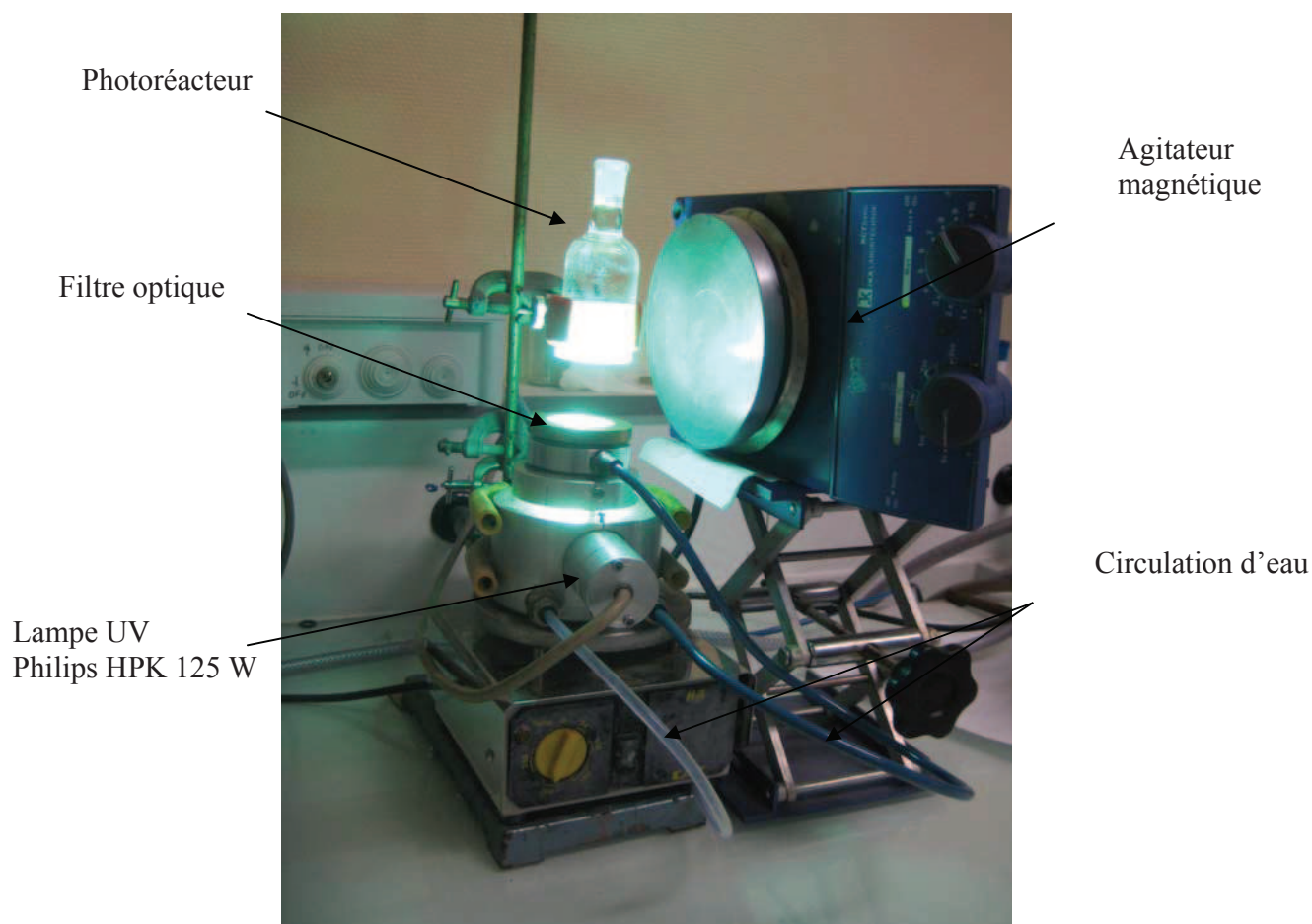
Nom commercial	Fournisseur	Structure cristalline	Surface spécifique	Taille moyenne des particules	PZC
Degussa P25	Degussa	80% anatase 20% rutile	50 m <sup>2</sup> /g	32 nm	6-6.5 [3, 4]

## A.2 Dispositif expérimental

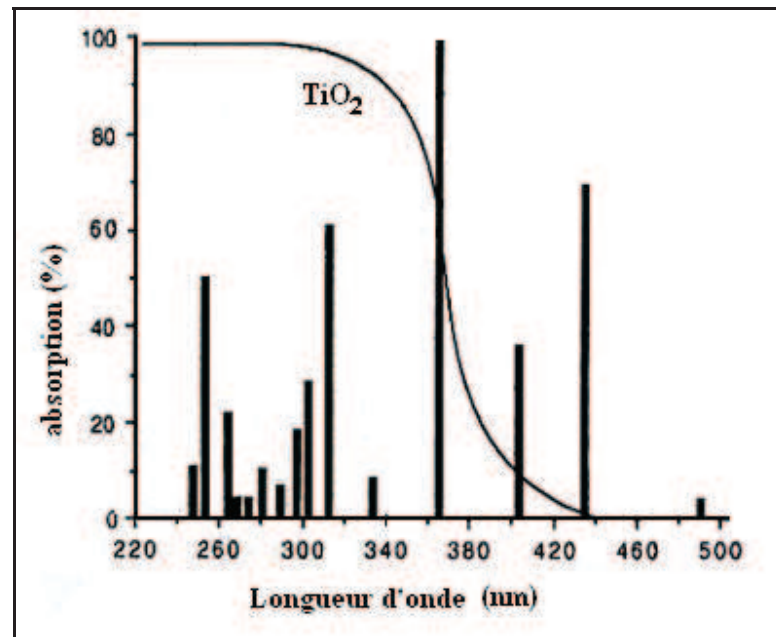
### A.2.1 Photoréacteur et source d'irradiation

Le photoréacteur utilisé est un cylindre de pyrex à col étroit et ouvert. Sa surface de base est de  $12,5 \text{ cm}^2$  et son volume est de 80 mL. Ce photoréacteur est irradié par sa face inférieure [Figure II.A.2]. La source d'irradiation lumineuse est une lampe à vapeur de mercure Philips HPK 125W. Le spectre d'émission de cette lampe est discontinu avec un maximum à 365 nm [Figure II.A.3].

Un système de circulation d'eau est installé autour de cette lampe permettant l'absorption des radiations infrarouges pour éviter l'échauffement du réacteur et par la suite du milieu réactionnel.



**Figure II.A.2:** Dispositif expérimental de photocatalyse



**Figure II.A.3:** Spectre d'émission de la lampe Philips HPK 125W et d'absorption du  $\text{TiO}_2$ .

### A.2.2 Filtres optiques

Différents filtres ont été utilisés pour obtenir le type de rayonnement UV souhaité :

- Filtre corning 0.52 : coupe toutes les radiations dont les longueurs d'ondes sont inférieures à 340 nm, ne laissant passer que les rayonnements UV-A et visible.
- Filtre pyrex : coupe tous les rayonnements dont les longueurs d'ondes sont inférieures à 290 nm et ne laisse passer que les rayonnements UV-A, UV-B et visibles.
- Filtre quartz : laisse passer tous les rayonnements UV (UV-A, UV-B et UV-C).et visible.

Ces filtres optiques sont insérés entre la lampe et le réacteur **[Figure II.A.2]**.



### A.3 Protocole expérimental

Un volume de 30 mL d'une solution aqueuse du polluant (méthylamine ou diméthylamine) est utilisé à différentes concentrations initiales  $C_0$  (250, 500, 1000, 2000, 3000 et 5000  $\mu\text{mol/L}$ ), et à température ambiante. Les solutions ont été préparées dans de l'eau ultra pure provenant d'un appareil Millipore Waters Milli-Q Plus185. Une quantité de 30 mg de  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 est ajoutée à cette solution de 30 mL, ce qui correspond à une concentration en  $\text{TiO}_2$  de 1g/L ; quantité nécessaire pour absorber tous les photons [5].

Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité durant 30 min à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation. Après 30 min d'adsorption et avant d'allumer la lampe, un prélèvement est effectué, correspondant à  $t=0$  minute. La solution continuellement maintenue sous agitation est ensuite irradiée **[Figure II.A.2]** et des prélèvements sont effectués à des temps réguliers. Ces échantillons sont filtrés à travers des filtres Millipore (porosité 0,45 $\mu\text{m}$ ) afin d'éliminer le  $\text{TiO}_2$  et analyser la solution.

Pour modifier le flux lumineux atteignant le réacteur, la distance entre le réacteur et la lampe est modifiée. Différents flux photoniques (3,2 ; 5,8 ; 6,5 et 9  $\text{mW/cm}^2$ ) UV-A et UV-B ont été utilisés. Le pH de la suspension a été ajusté avec NaOH ou HCl pour obtenir respectivement une solution basique ou acide.

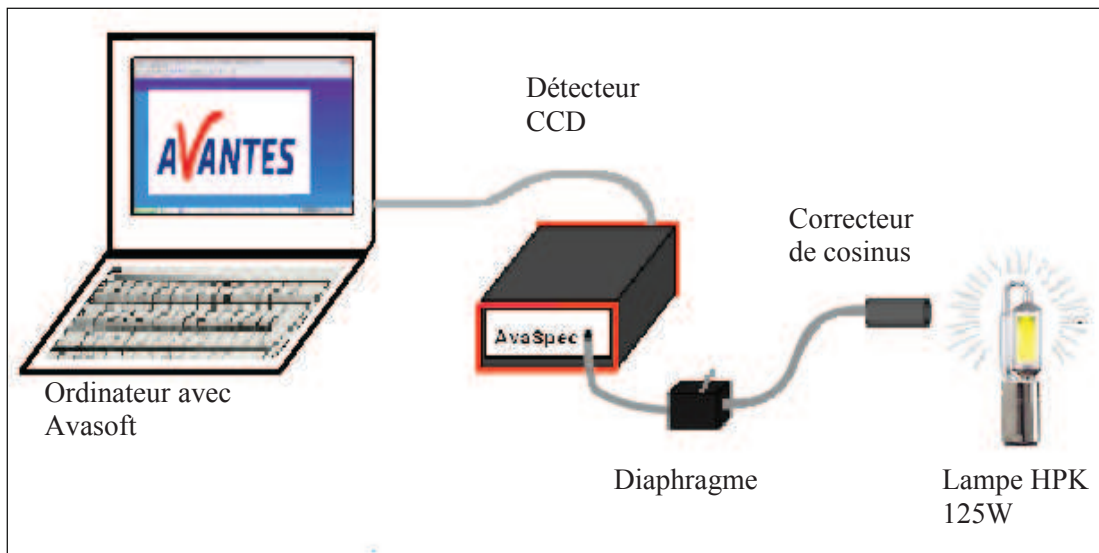
L'irradiance est mesurée régulièrement au début de chaque test photocatalytique afin de s'assurer de la stabilité du flux photonique de la lampe

### A.4 Mesure de l'irradiance

L'irradiance de la lampe notée  $\Phi$  ( $\text{mW/cm}^2$ ) a été mesurée par un spectromètre CCD **[Figure II.A.4]** et un radiomètre VLX-3W **[Figure II.A.5]** ce dernier permet une mesure rapide et ne nécessite pas une calibration à chaque mesure comme dans le cas du spectromètre CCD.

#### A.4.1 Spectromètre CCD

Le spectromètre utilisé est un CCD de marque Avantes, modèle AvaSpec-2048. Il est relié à une fibre optique permettant le transport du flux lumineux du correcteur cosinus au détecteur passant par un diaphragme qui sert à diminuer le flux lumineux afin de ne pas saturer le détecteur. Ce détecteur CCD est connecté à un ordinateur qui acquiert les mesures grâce au logiciel Avasoft. Avant chaque mesure une calibration est effectuée avec la lampe de calibration Avalight-DHS d'Avantes combinant une lampe halogène et deutérium.



**Figure II.A.4:** Dispositif expérimental pour la mesure de l'irradiance avec le détecteur CCD.

#### A.4.2 Radiomètre

Le radiomètre VLX-3W est équipé de trois sondes (cellules photoélectriques) permettant de mesurer l'irradiance ( $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) des différents types de rayonnements UV (UV-A ou UV-B ou UV-C):

- Sonde CX-365 : calibrée pour la zone spectrale 355–375 nm (UV-A)
- Sonde CX-312 : calibrée pour la zone spectrale 280–320 nm (UV-B)
- Sonde CX-254 : calibrée pour la zone spectrale 254 nm (UV-C)

Le radiomètre mesure l'irradiance du pic centré à 365nm alors que le spectromètre mesure sur une zone spectrale qu'ont définit. Dans notre cas nous mesurons le flux photonique de longueur d'onde comprise entre 300-400.



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

## A.5 Méthodes d'analyses

### A.5.1 Analyses par spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité  $I$  inférieure à  $I_0$ . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

L'absorbance est définie comme suit:

$$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = - \log T \quad \text{II.A.1}$$

T est la transmittance définie par la relation :

$$T = \left( \frac{I}{I_0} \right) \quad \text{II.A.2}$$

Avec:

$I_0$ : Intensité lumineuse incidente

I: Intensité lumineuse transmise

La loi de Beer-Lambert [Eq. II.A.3], indique que pour une longueur d'onde  $\lambda$ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversé par la lumière).

$$A_\lambda = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon_\lambda \ell C \quad \text{II.A.3}$$

$A_\lambda$  : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité).

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la nature chimique de l'entité (L/mol/cm).

$\ell$  : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

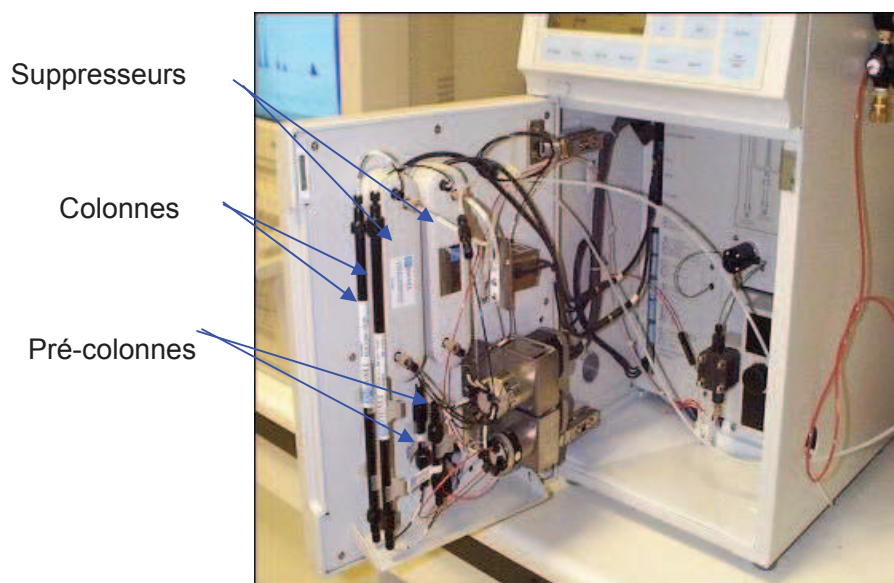
C : Concentration de la substance absorbante (mol/L).

Selon la loi de Beer-Lambert, l'absorbance est additive (mais non la transmittance). Ainsi, pour une solution contenant plusieurs substances absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances

Le spectrophotomètre UV-visible Perkin Elmer Lambda 45 a été utilisé pour déterminer les spectres d'absorption de la méthylamine et de la diméthylamine. Il est équipé de lampes Deutérium et Tungstène halogène, d'une cuve en quartz (1cm d'épaisseur) et d'un détecteur à photodiodes.

### A.5.2 Analyses par chromatographie ionique

La chromatographie ionique permet de suivre l'évolution des concentrations en cations et anions formés au cours de l'oxydation tels que les ammoniums, les nitrites, les nitrates ou les amines organiques. Un appareillage Dionex DX-120 [Figure II.A.6] est utilisé pour la séparation des ions. Les amines en milieu fortement acide sont majoritairement sous forme cationique ( $pK_a$  DMA=10,73 et  $pK_a$  MA=10,63) et sont donc retenues sur la colonne et dosées.



**Figure II.A.6:** Vue générale du Dionex DX-120 et ses principaux composants.

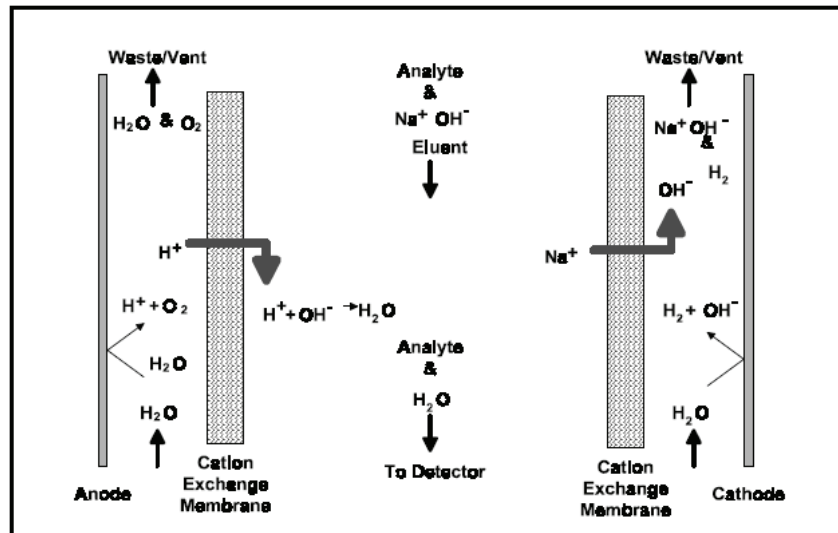
L'appareil est composé principalement de :

- Deux colonnes (une pour l'analyse des cations et l'autre pour l'analyse des anions), et deux pré-colonnes
- Deux suppresseurs
- Une pompe
- Un détecteur conductimétrique
- Un injecteur automatique

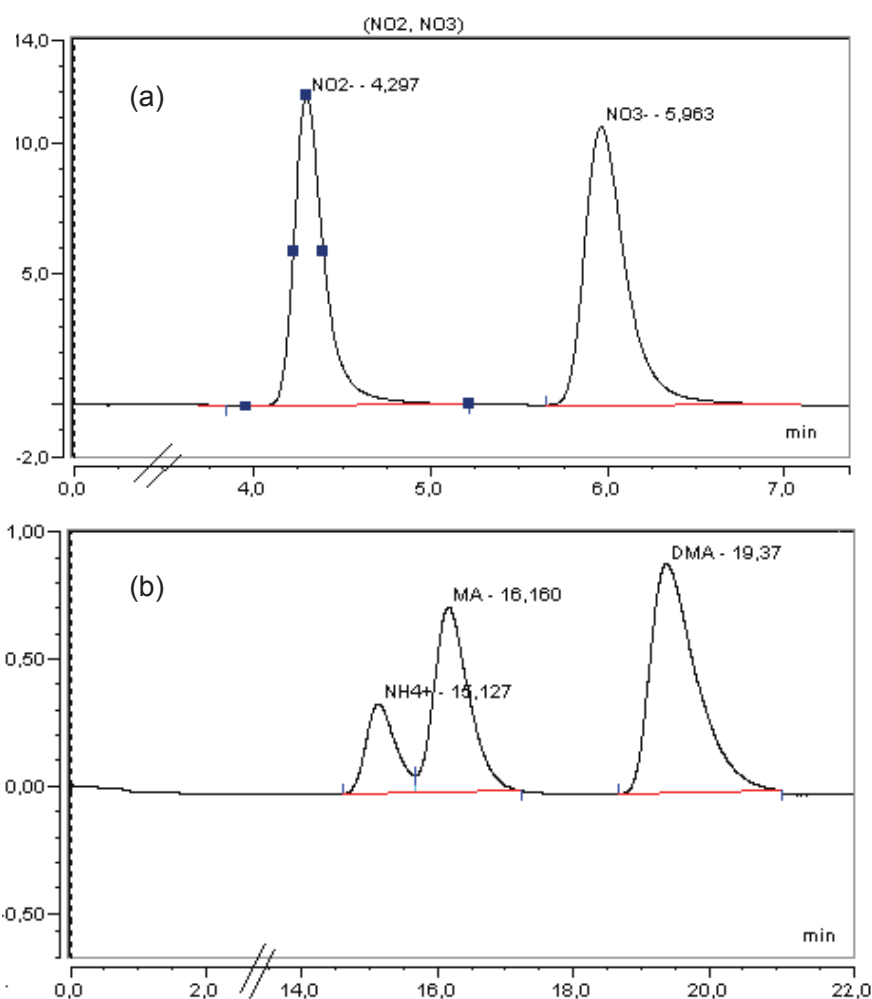
La phase stationnaire de la colonne est une résine échangeuse d'ions. Deux résines cationiques et anioniques sont utilisées pour séparer respectivement les anions et les cations. Les suppresseurs permettent d'améliorer la sensibilité en abaissant la conductivité de la ligne de base. Ils sont composés d'électrodes permettant d'éliminer tous les ions qui ne proviennent pas du soluté à analyser et d'augmenter la sensibilité.

**Figure II.A.7** présente le mécanisme de suppression qui se déroule dans le supprimeur anionique. L'échantillon à analyser est injecté en tête de la colonne. La migration des espèces se fait selon leur affinité (capacité de l'ion à être plus ou moins retenu) pour la résine. La migration est assurée par l'éluant (acide pour le dosage des cations, basique pour le dosage des anions) injecté par la pompe (débit 1mL/min). En sortie de la colonne chaque élément ainsi séparé donne un signal de conductivité, détectable par le conductimètre. L'amplitude du signal dépend de la conductivité équivalente de l'ion, de sa charge et de sa concentration. Un étalonnage préalable avec des solutions de concentrations connues permet de déterminer les temps de rétention et concentrations des différents éléments. A la fin de l'analyse, nous obtenons des chromatogrammes **[Figure II.A.8]** qui nous permettent, grâce aux aires de pics, de déterminer les concentrations des substrats à oxyder et les sous-produits formés.

L'éluant utilisé pour l'analyse des cations est une solution d'acide sulfurique 11 mM (610  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%) concentré par litre d'eau ultrapure). Pour analyser les anions, l'éluant utilisé est une solution de carbonate de sodium 8 mM et d'hydrogencarbonate de sodium 1 mM. (848 mg de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et 84 mg de  $\text{NaHCO}_3$  par litre d'eau ultrapure). Les éluants sont filtrés (filtres Millipore 0,45  $\mu\text{m}$ ) et dégazés aux ultrasons avant leur emploi. L'appareillage et les conditions chromatographiques sont donnés dans le **Tableau II.A.4**.



**Figure II.A.7:** Mécanisme de suppression anionique.



**Figure II.A.8:** Chromatogrammes (a) anioniques et (b) cationiques.

**Tableau II.A.4:** Caractéristiques et conditionnement de la chromatographie ionique.

	<b>Cation</b>	<b>Anion</b>
<b>Appareillage</b>	Dionex	Dionex
<b>Colonne</b>	IonPac CS16 (5x250mm)	IonPac AS14A (4x250mm)
<b>Supresseur</b>	CSRS-Ultra II 4-mm à membrane anionique	ASRS- Ultra II 4-mm à membrane cationique
<b>Eluant</b>	11 mM H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH ~2-3)	8 mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et 1 mM NaHCO <sub>3</sub>
<b>Débit</b>	1 ml/min	1 ml/min
<b>Volume d'injection</b>	100 µl	100 µl

### A.5.3 Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

L'apparition de l'acide formique et d'autres acides lors de la dégradation photocatalytique des amines a été suivie par chromatographie liquide à haute performance HPLC/UV, en utilisant un système VARIAN, modèle Prostar et une colonne SARASEP CAR-H qui fonctionne sur le mode d'exclusion ionique. Les composés tels que les acides organiques ou les alcools sont séparés et élués en fonction de leur pKa. La phase stationnaire constituée de polystyrène-divinylbenzène (PSDVB) greffé par des groupements sulfoniques est chargée négativement dans un éluant à base d'eau acidifiée.

Les espèces à analyser portant des charges négatives sont repoussées par ce média tandis que les composés non ionisés sont adsorbés et retenus plus longtemps.

L'identification des acides est assurée par la comparaison des temps de rétention des différents pics observés avec ceux des standards analysés dans les mêmes conditions. L'éluant utilisé est une solution d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Les caractéristiques de l'appareillage et les conditions d'analyse sont présentées dans le **Tableau II.A.5**.

**Tableau II.A.5:** Caractéristiques et conditions d'analyses HPLC.

<b>Système</b>	VARIAN
<b>Colonne</b>	SARASEP CAR-H (7.8 x 300 mm)
<b>Phase stationnaire</b>	PS-DVB (Polymères de polystyrène-divinylbenzène)
<b>Eluant</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5 mmol/L) filtré et dégazé
<b>Débit d'éluant</b>	0.7 ml/min
<b>Injecteur</b>	Injecteur automatique modèle ProStar 410
<b>Volume d'injection</b>	50 µl
<b>Détecteur</b>	Barrette de diodes Varian ProStar 330
<b>Détection principale</b>	$\lambda = 2nm$
<b>Pompe</b>	Pompe binaire Varian ProStar 230



#### **A.5.4 Mesure du carbone organique total (COT)**

La mesure du carbone organique total a été réalisée par un appareil de marque Shimadzu modèle TOC-V<sub>CSH</sub> disposant d'un module d'analyse d'azote total TNM-1 et d'un passeur automatique d'échantillons ASI-V.

Le COT est déterminé par la mesure du carbone organique non-purgeable (NPOC). En ajoutant de l'acide chlorhydrique à l'échantillon sous bullage d'air, le carbone sous forme inorganique est transformé en CO<sub>2</sub> et purgé. Par combustion de l'échantillon dans un four chauffé à 720°C contenant un catalyseur permettant l'oxydation du carbone organique en CO<sub>2</sub>. Le CO<sub>2</sub> ainsi formé est détecté par infrarouge. Un étalonnage externe permet de calculer la quantité de carbone total en fonction de l'aire du pic obtenu. Deux mesures sont effectuées et la moyenne est retenue.

Le COT est le paramètre le plus important pour déterminer si l'échantillon contient encore des matières organiques polluantes.

#### **A.5.5 Analyse de l'azote total (TN)**

L'analyseur COT dispose également d'un module azote total (azote organique, ammonium, nitrites, nitrates) fonctionnant par chimiluminescence à 50°C. Les composés sont transformés en NO dans le four catalytique. En sortie du détecteur infrarouge, l'échantillon gazeux est soumis à une ozonation. Grâce à l'ozone produit par le générateur intégré, NO est transformé en NO<sub>2</sub><sup>\*</sup>, forme excitée instable. Le retour vers l'état fondamental se fait de façon spontanée en émettant un photon. Les photons sont détectés et leur quantité est reliée à l'azote total contenu dans l'échantillon par calibration avec des étalons.

#### **A.5.6 Mesure du pH**

Le pH est mesuré à la fin de chaque expérience d'oxydation photocatalytique selon des intervalles de temps variés (30min, 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, et 6h). L'évolution du pH permet de donner une idée qualitative sur la disparition des amines et la formation des acides.

Le pH-mètre utilisé est de modèle CyberScan 1000 (Eutech Instruments). La sonde est une Electrode PH EPOXY GEL 1M BNC.

### A.5.7 Simulation de la densité électronique

Le système de simulation par ordinateur de la densité d'électrons à la frontière pour l'attaque du radical et la charge partielle ont été utilisés avec la version « Worksystem CAChe 3,2 (Fujitsu Co. Ltd) ». Ces simulations ont été calculées par une fonction d'onde MOPAC/AM1. Une configuration géométrique a été déterminée par un calcul de pré-optimisation de la mécanique, suivie par un calcul géométrique optimisé en utilisant MOPAC AM1 paramètres. Les effets de solvation dans l'eau ont également été simulés par COSMO.

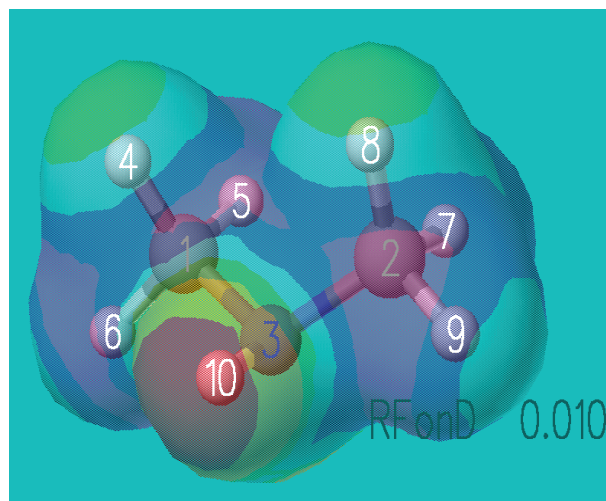
**Tableau II.A.6:** Densité électronique de frontière de (a) la forme cationique ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) et (b) neutre ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) de la MA.

(a)	Atom	Charge partiel	Densité électronique de frontière de $\text{CH}_3\text{NH}_2$	
	N1	-0.418	0,819	
	C2	-0.156	0,438	
	H3	0.169	0,155	
	H4	0.17	0,162	
	H5	0.087	0,107	
	H6	0.058	0,207	
	H7	0.089	0,111	
(b)	Atom	Charge partiel	Densité électronique de frontière de $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	
	C1	-0.199	0,795	
	N2	-0.062	0,276	
	H3	0.284	0,163	
	H4	0.284	0,162	
	H5	0.285	0,161	
	H6	0.136	0,148	
	H7	0.137	0,148	
	H8	0.136	0,147	

**Tableau II.A.7:** Densité électronique de frontière de (a) la forme cationique ( $\text{CH}_3\text{-NH}_2^+\text{-CH}_3$ ) et (b) neutre ( $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$ ) de la DMA.

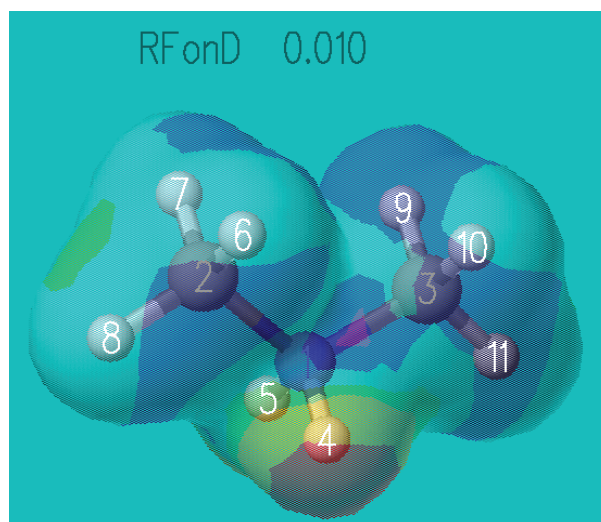
(a)

Atom	Charge partiel	Densité électronique de frontière de $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$
C1	-0.149	0,302
C2	-0.148	0,302
N3	-0.368	0,811
H4	0.061	0,113
H5	0.091	0,032
H6	0.09	0,069
H7	0.088	0,046
H8	0.061	0,113
H9	0.093	0,052
H10	0.181	0,161



(b)

Atom	Charge partiel	Densité électronique de frontière de $\text{CH}_3\text{-NH}_2^+\text{-CH}_3$
N1	-0.04	0,268
C2	-0.201	0,496
C3	-0.201	0,496
H4	0.293	0,142
H5	0.294	0,142
H6	0.14	0,071
H7	0.14	0,071
H8	0.148	0,086
H9	0.14	0,071
H10	0.14	0,071
H11	0.148	0,086



## Chapitre II

---

### Partie B: Techniques expérimentales en analyses bactériologiques

#### B.1 Réacteur solaire

Toutes les expériences photocatalytiques ont été réalisées sous la lumière solaire naturelle à la Plataforma Solar de Almeria (Espagne, latitude locale 37°N, longitude 2,4°W) en utilisant comme photoréacteur des bouteilles en verre (Schott-Duran, Allemagne) de volume total égal à 250 mL **[Figure II.B.1]** avec des couvercles en verre (Schott-Duran, Allemagne) afin de permettre au rayonnement solaire de pénétrer dans le photoréacteur de toute les directions.



Figure II.B.1 : Dispositif expérimental.

## B.2 Caractéristiques des différent types de photocatalyseurs

Quatre photocatalyseurs dont les caractéristiques sont représentés dans le **Tableau II.B.1** ont été utilisés en suspension. Les surfaces spécifiques de ces photocatalyseurs ont été déterminées par la méthode BET décrite ci-dessous.

**Tableau II.B.1** Caractéristiques physico-chimiques des photocatalyseurs.

Photocatalyseur	Fournisseur	Forme cristalline	Taille des particules (nm)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
P-25	Degussa	Anatase (80%)	24±2	50
		Rutile (20%)	37±3	
PC 500	Millennium	Anatase (100%)	8±3	326
Ruana	Laboratoire-IRCE-Lyon	Anatase (25%) Rutile (75%)	-	157
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	Laboratoire-Japan	Bismuth (65%) Tungsten (35%)	3 10 <sup>3</sup>	20

### B.2.1 Mesure de surface spécifique (BET)

Les mesures de surfaces spécifiques des catalyseurs sont calculées par la méthode BET (Brunauer, Emmet, Teller) à partir de la quantité d'azote adsorbée à 77 K. L'appareil utilisé est le modèle ASAP 2020 Micromeritics qui est automatisé et relié à un microordinateur qui pilote les mesures et traite les résultats. Avant chaque analyse, un échantillon de 100 mg subit un dégazage à 100 °C pendant une nuit.

### B.3 Croissance, culture et quantification de *E. coli* :

#### B.3.1 Préparation des milieux de cultures pour la croissance de *E. coli*

Pour la croissance bactérienne, trois milieux de cultures ont été préparés à différentes concentrations [Tableau II.B.2]. Leur provenance est Sigma Aldrich, USA. Après préparation, ces milieux de cultures sont mis dans l'autoclave pour stérilisation pendant 20 min à 121°C. Après stérilisation, la solution de LB-A est répartie dans des boîtes de pétri stérilisé (V W R International, polystyrene high transparency, 90 mm×14 mm) avec un volume de 10 ml par boîte. Ensuite, ces boîtes de pétri sont refroidies à température ambiante sous une hotte jusqu'à la solidification du gel. Les solutions de LB et PBS ainsi que les boîtes de pétri peuvent être conservées dans le réfrigérateur à 4°C pour être utilisées ultérieurement.

**Tableau II.B.2** Provenance et concentration des différents milieux de cultures.

Milieux de cultures	Provenance	Concentrations
Luria Broth (LB)	Sigma Aldrich, USA	25 g/L
Luria Bertani Agar (LB-A)	Sigma Aldrich, USA	40 g/L
Phosphate Buffered Saline (PBS)	Sigma Aldrich, USA	4 pélules/L

### B.3.2 Culture et quantification de la souche bactérienne

La préparation bactérienne a été effectuée par inoculation directe d'une colonie d'*Escherichia coli* K-12 dans un volume de 14 mL de Luria Broth. Ensuite, ce volume est mis à 37°C dans un incubateur rotatif assurant une agitation constante de 100 tours/min pendant 18 heures. Après incubation, les suspensions d'*E. coli* sont centrifugés pendant 10 min à 3000 tours/min et lavées trois fois avec une solution saline de NaCl (0,9%). L'extrait concentré de bactéries est resuspendu dans un volume de 14 ml de solution de PBS donnant une concentration finale d'*E. coli* de  $10^9$  CFU/mL (Colony Forming Units par millilitre).

### B.4 Protocole expérimental

Chaque photoréacteur a été rempli avec un volume de 200 mL d'eau distillée auquel on ajoute le photocatalyseur et 1,8 g du NaCl (0,9%). Le chlorure de sodium (NaCl) ajouté permet d'éviter le stress osmotique qui affecte par la suite la vie des bactéries [6].

Avant ajout de la suspension d'*E. coli*, un échantillon est prélevé de chaque photoréacteur et analysé afin de s'assurer que la solution n'est pas contaminée. Un volume de 200  $\mu$ L de suspension d'*E. coli* de concentration  $10^9$  CFU/mL est ensuite introduit dans le photoréacteur aboutissant à une concentration initiale d'*E. coli* ( $C_0$ ) de  $10^6$  CFU/mL. L'homogénéisation du mélange eau-TiO<sub>2</sub>-bactéries est assurée grâce à un agitateur magnétique placé au dessous du réacteur. L'agitation permet aussi l'amélioration de l'oxygénation qui joue un rôle important dans le processus de désinfection solaire [7].

Avant exposition au rayonnement solaire, un premier échantillon témoin a été pris à  $t_0$  et analysé immédiatement. Ensuite, cet échantillon sera maintenu à l'obscurité à température ambiante pour être analysé de nouveau vers la fin de l'expérience. Le résultat de l'analyse est représenté dans la figure comme « control ». En effet, ce control sert à vérifier la concentration d'*E. coli* à la fin de l'expérience.

En parallèle, des tests à l'obscurité effectués dans les mêmes conditions que les tests photocatalytique mais en entourant les bouteilles par du papier aluminium, ainsi que des tests sans catalyseur en présence de la lumière solaire (test SODIS) ont été réalisés.



Les prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps variant de 5min au début de l'expérience jusqu'à 30 min vers la fin de l'expérience. Pour étudier le phénomène de reviviscence, les échantillons dont l'inactivation totale d'*E. coli* est assurée seront donc analysés après 24, 48 et 72 heures.

Pour toutes les expériences, l'exposition au rayonnement solaire [Figure II.B.1] a été réalisée de 10:00 heure du matin à 15:00 heure de l'après-midi. La température de l'eau dans les photoréacteurs a été suivie pendant toutes les expériences. Des mesures de pH ont été effectuées au début et à la fin des expériences.

Les résultats d'abattement de la flore bactérienne présentés au cours de la thèse correspondent à la moyenne de trois expériences indépendantes menées en même temps et durant la même journée. Le but de ces trois répliques est d'assurer la reproductibilité des résultats. Des analyses chimiques d'anions et cations ont été aussi effectuées à différents temps de la réaction.

## B.5 Mesure et évaluation du rayonnement UV solaire

L'intensité du rayonnement solaire UV a été mesurée par un radiomètre UV global (Mod. CUV3, KIPP & ZONEN, Les Pays Bas) avec une sensibilité typique de 264  $\mu\text{V/W}$  par  $\text{m}^2$  et une longueur d'onde centrale de 300-400 nm. Ce radiomètre fournit les données en Watt par  $\text{m}^2$  ( $W_{UV}/\text{m}^2$ ).

Afin de prendre en compte les différentes conditions du rayonnement, et normaliser la quantité d'énergie solaire naturelle, une grandeur  $Q_{UV}$  a été calculée [8].  $Q_{UV}$  [Eq. II.B.1] estime l'énergie UV accumulée dans le photoréacteur par unité de volume d'eau traité pendant un temps donné au cours de l'expérience.

$$Q_{UV} = \sum_n \overline{UV}_{n-1} \frac{A_r}{V_t} (t_n - t_{n-1}) \quad \text{II.B.1}$$

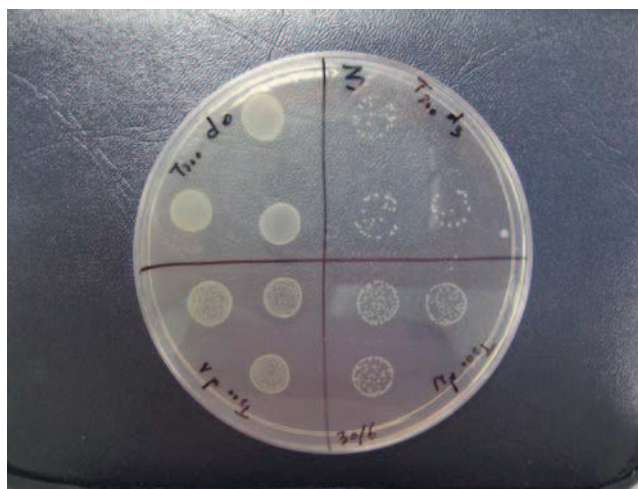
$\overline{UV}_{n-1}$  est le rayonnement moyen d'UV-solaire mesuré au cours de la période ( $t_n - t_{n-1}$ ),  $t_n$  est le temps expérimental pour le  $n^{\text{ième}}$  échantillon,  $A_r$  est la surface illuminée du photoréacteur et  $V_t$  est le volume d'eau total.



## B.6 Analyses bactériologiques

Les échantillons prélevés (250  $\mu\text{L}$ ) ont subi immédiatement une série de dilution de 1/10 ( $d_1$ ), 1/100 ( $d_2$ ) et 1/1000 ( $d_3$ ) dans une solution de PBS afin d'obtenir un nombre de colonie comptable sur la boîte de pétrie.

Chaque échantillon a été plaqué 12 fois [Figure II.B.2] à l'aide d'une micropipette automatique (3 gouttes de 20  $\mu\text{L}$  chacune  $\times$  4 dilutions) sur une boîte de pétri contenant le milieu nutritif LB-Agar, puis incubée à 37°C pendant 18 heures avant le comptage. La limite de détection de cette méthode de quantification est de 4 CFU/mL.



**Figure II.B.2 :** Colonies formées après incubation d'une suspension de *E. coli* à 37°C pendant 18 heures.

## B.7 Analyses physico-chimiques

Différents paramètres ont été mesurés durant la dégradation photocatalytique de *E. coli*, comme le pH, la température, le carbone organique total TOC. Afin de déterminer les ions formés lors de la lyse de *E. coli*, des analyses ont été effectuées par chromatographie ionique, dont le principe et les conditions sont donnés dans la partie A.

## Références bibliographiques

- [1] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Degradation of textile dye by solar light using TiO<sub>2</sub> and ZnO photocatalysts, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 34 (1999) 1829-1838.
- [2] Suja P. Devipriya, Suguna Yesodharan, Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO, 31 (2010) 247-249
- [3] C. Hu, J.C. Yu, Z. Hao, P.K. Wong, Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 35-47.
- [4] N. Jaffrezic-Renault, P. Pichat, A. Foissy, R. Mercier, Study of the effect of deposited platinum particles on the surface charge of titania aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis, and labeled-ion adsorption, *The Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 2733-2738.
- [5] M.E. Madani, C. Guillard, N. Pérol, J.M. Chovelon, M.E. Azzouzi, A. Zrineh, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers, *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 70-76.
- [6] C. Sichel, J. Blanco, S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, Effects of experimental conditions on *E. coli* survival during solar photocatalytic water disinfection, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 189 (2007) 239-246.
- [7] S.C. Kehoe, T.M. Joyce, P. Ibrahim, J.B. Gillespie, R.A. Shahar, K.G. McGuigan, Effect of agitation, turbidity, aluminium foil reflectors and container volume on the inactivation efficiency of batch-process solar disinfectors, *Water Research* 35 (2001) 1061-1065.
- [8] P. Fernández, J. Blanco, C. Sichel, S. Malato, Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors, *Catalysis today* 101 (2005) 345-352.



## **Chapter III**

---

### **Photocatalytic degradation of Methylamine and Dimethylamine – Adsorption isotherms and kinetics**



## Chapter III

---

### Photocatalytic degradation of Methylamine and Dimethylamine– Adsorption isotherms and kinetics

#### 1. Introduction

Methylamine (MA) and dimethylamine (DMA) were chosen as models of nitrogen compounds to be degraded by photocatalysis involving  $\text{TiO}_2$ . MA and DMA are widely used in the chemical industry to make pesticides, insecticides and herbicides. They are also used in photographic chemicals, explosives, dyes and pharmaceuticals. In our knowledge, few studies have investigated the photocatalytic oxidation of methylamine and dimethylamine.

The objectives of the present research will therefore be focused on a better understanding of the photocatalytic mechanism of the degradation of the methylamine (MA) and dimethylamine (DMA), through the study of their adsorption kinetics under dark and UV-A conditions and of their kinetics of degradation. The fate of carbon and nitrogen atoms will also be analyzed.

## 2. Dark adsorption of methylamine and dimethylamine

To determine the effect of the initial concentration of methylamine and dimethylamine on the adsorption kinetics, different suspensions of MA and DMA in TiO<sub>2</sub> were maintained in the dark under stirring until equilibrium was reached.

The adsorption of methylamine and dimethylamine on the TiO<sub>2</sub> surface at the equilibrium has been characterized either by calculating the amounts (mg/g) of MA and DMA adsorbed per gram of TiO<sub>2</sub> [eq. III.1] **[Figure III.1a]** or by determining the area density of the adsorbed pollutants (molecule /nm<sup>2</sup>) using the TiO<sub>2</sub> surface area (50 m<sup>2</sup>/g). **[Figure III.1b]**. All results are represented as a function of the MA and DMA equilibrium concentration (C<sub>e</sub>).

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{[\text{TiO}_2]} \quad \text{III.1}$$

Where:

C<sub>0</sub> : initial concentration of MA or DMA (mg/L)

C<sub>e</sub> : concentration of MA or DMA at the adsorption equilibrium (mg/L)

[TiO<sub>2</sub>] : TiO<sub>2</sub> concentration en g/L.

**Figure III.1a** shows that, in dark conditions, the amount (Q<sub>e</sub>) of MA and DMA adsorbed on the TiO<sub>2</sub> surface increases with the equilibrium concentration until reaching a plateau. This amount is more important for DMA due to its molecular weight (45.08 g/mol) higher than for MA (31.06 g/mol). However, **Figure III.1b** shows that for different concentrations of MA or DMA, the area density (molecule/nm<sup>2</sup>) of adsorbed MA and DMA are almost the same suggesting similar percentages of covered OH for different concentrations of MA and

DMA. Percentages of covered OH are calculated considering that each molecule is adsorbed on OH group which represent about 5 OH/nm<sup>2</sup> on the TiO<sub>2</sub> surface [1]. Covered OH represents about 30 % for MA and DMA in the plateau region corresponding to 1.5 molecule/nm<sup>2</sup> [Figure III.1c]. This value is very important compared to values, less than 1%, found for molecules containing aromatic cycles such as tryptophan, phenylalanine [2, 3] and anisole-type compounds [4].

Like the majority of organic compounds [2], the adsorption isotherms of MA and DMA can be modeled by Langmuir model according to the equation III.2:

$$Q_e = \frac{K_{ads} Q_{max} C_e}{1 + K_{ads} C_e} \quad \text{III.2}$$

Where:

$Q_e$  : adsorbed quantity of pollutant on the photocatalyst at the equilibrium (mg/g),

$K_{ads}$  : adsorption constant (L/mmol),

$Q_{max}$  : maximum amount to be adsorbed (mg/g),

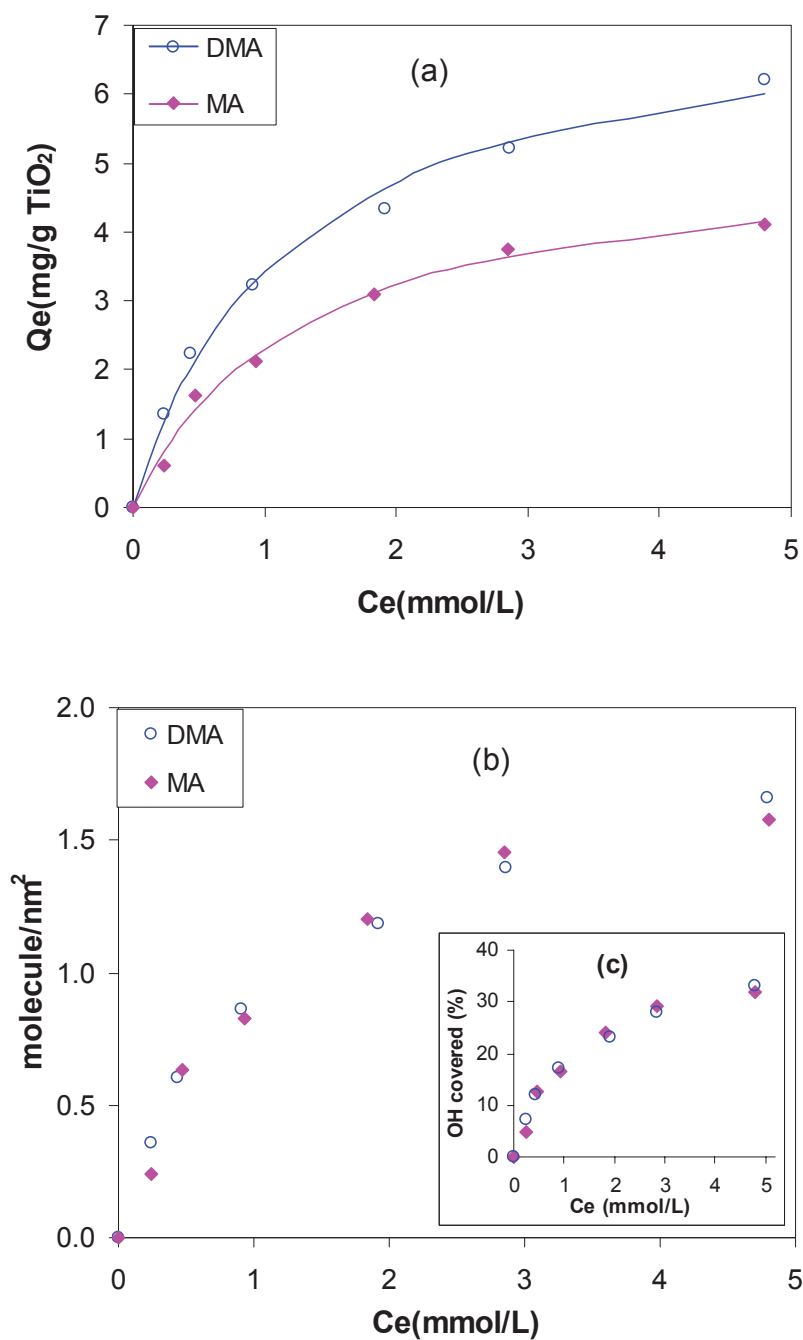
$C_e$  : concentration of the pollutant at the adsorption equilibrium (mmol/L).

The values of Langmuir parameters for MA and DMA are given in **Table III.1**.  $K_{ads}$  and  $Q_{max}$  are similar for the both amino compounds showing that the presence of a second methyl group does not influence the adsorption.

**Table III.1:** Langmuir parameters for methylamine and dimethylamine.

Compounds	$K_{ads}$ (L/mmol)	$Q_{max}$ (mg/g)	$Q_{max}$ (molecule/nm <sup>2</sup> )
Methylamine	0.80 ± 0.1	5.3	2 ± 0.1
Dimethylamine	0.85 ± 0.1	7.5	1.9 ± 0.1





**Figure III.1:** Isotherms of adsorption of MA and DMA on TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (1g/L).  
(a) Amounts of MA and DMA adsorbed per gram of TiO<sub>2</sub> as a function of the equilibrium concentration  $C_e$ .  
(b) Area density of the adsorbed pollutants (molecule/nm<sup>2</sup>) as a function of the equilibrium concentration  $C_e$ .  
(c) Covered OH as a function of the equilibrium concentration  $C_e$

In our experimental conditions, pH changes with concentrations. It increases from 9 to 10.4 and from 10.1 to 11.2 by increasing respectively MA and DMA concentrations from 0.25 to 3 mmol/L [Table III.2]. More the concentration of MA or DMA increases, less cationic form is present. At this basic pH, MA and DMA are present as neutral and cationic forms. Cationic form decreases as a function of MA and DMA initial concentration, while  $\text{TiO}_2$  is always negatively charged ( $\text{TiO}^-$ ) ( $6 < \text{pH}_{\text{pzc}} < 6.5$ ) [5, 6], we expect to have electrostatic interactions between the cationic form of MA and the negatively charged sites of  $\text{TiO}_2$ . However, according to our results [Figure III.1b], the same quantity of MA and DMA is adsorbed although a lower amount of cationic DMA form is present.

**Table III.2:** Initial pH of different concentrations of MA and DMA and percentages of their cationic forms

C (mmol/L)	Initial pH		% of cationic form	
	MA	DMA	$\text{CH}_3\text{-NH}_3^+$	$\text{CH}_3\text{-NH}_2^+\text{-CH}_3$
0.25	9.06	10.11	83%	65%
0.5	9.15	10.52	81%	55%
1	9.64	10.81	73%	48%
2	9.9	11.16	67%	39%
3	10.42	11.25	55%	37%

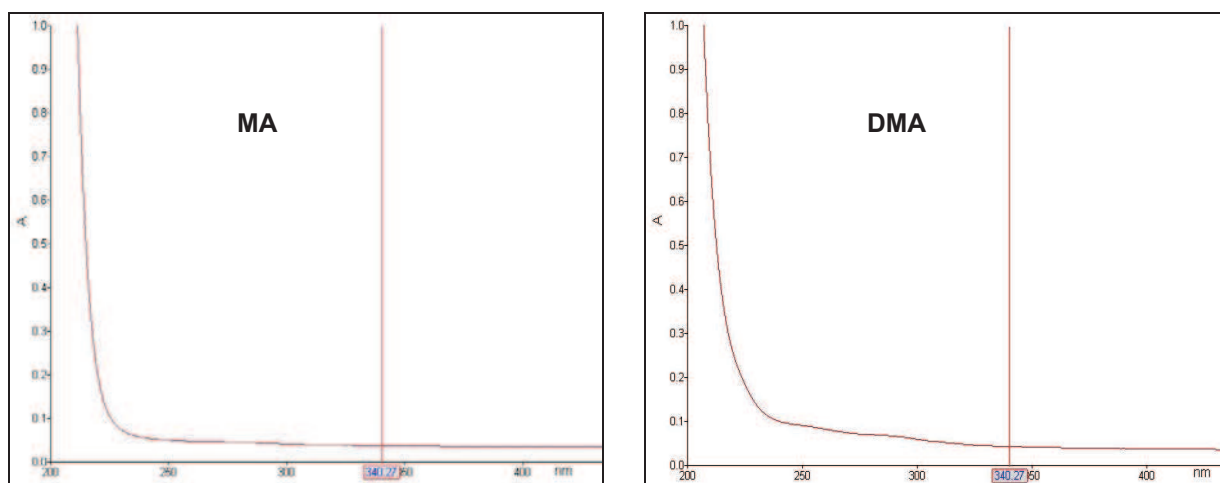
### 3. Photocatalytic degradation of Methylamine and Dimethylamine

#### 3.1 Photolysis and photocatalysis of MA and DMA

To highlight the importance of the  $\text{TiO}_2$  photocatalyst under UV-light conditions for the photocatalytic degradation of the methylamine and dimethylamine pollutants, experiments of adsorption, photolysis and photocatalysis were carried out. Absorption spectrums of MA and DMA were also determined and represented in **Figure III.2**.

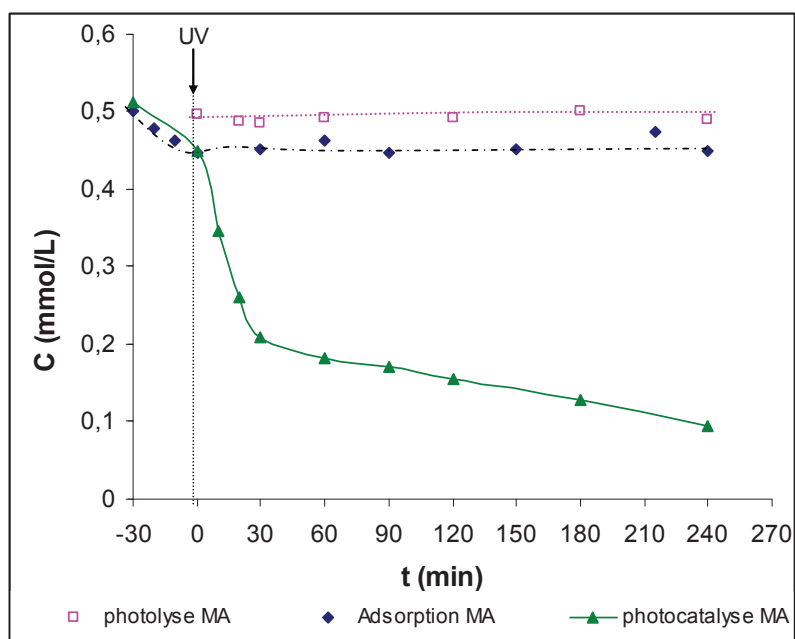
**Figure III.3** shows low adsorption value of MA and DMA in the presence of  $\text{TiO}_2$  suspension under dark condition. The direct photolysis of MA and DMA at  $\lambda > 340$  nm was negligible because their main absorbance occurs below 290 nm as shown in Figure III.2. The disappearance observed in the presence of  $\text{TiO}_2$  under UV conditions at this wavelength ( $\lambda > 340$  nm) is only due to the photocatalytic process.

After 30 min of agitation in the dark, about  $0.63$  molecule/ $\text{nm}^2$  ( $3 \times 10^{19}$  molecules/g) of MA and DMA are adsorbed at equilibrium. Taking into account that adsorption of MA or DMA occurs on OH groups which represent about  $5$  OH/ $\text{nm}^2$  [1], this amount corresponds to a coverage of about 13 % of OH present on the  $\text{TiO}_2$  surface.

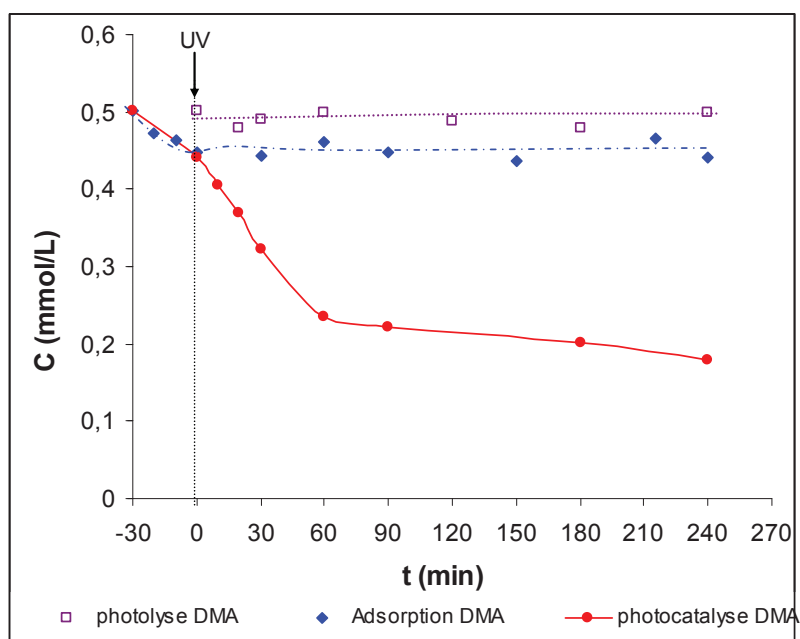


**Figure III.2:** Absorption spectrum of MA and DMA at a concentration of  $500 \mu\text{mol/L}$ .

(a)



(b)



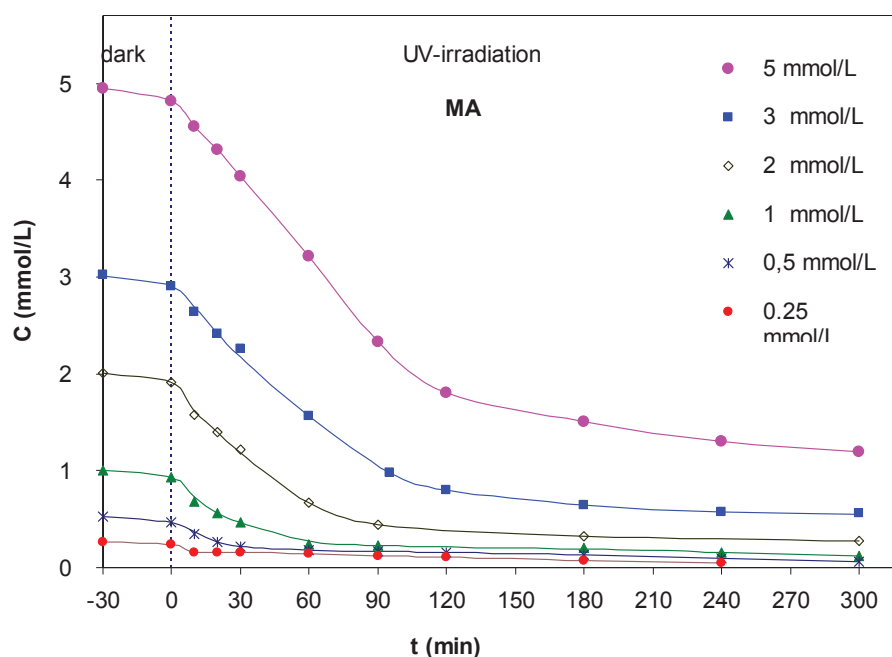
**Figure III.3:** Adsorption, photolysis, photocatalysis of (a) methylamine ( $[MA]=500\mu\text{mol/L}$ ) and (b) dimethylamine ( $[DMA]=500\mu\text{mol/L}$ ) ( $V = 30\text{ml}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 1\text{g/L}$ ,  $\Phi = 6.5 \text{ mW/cm}^2$ )

### 3.2 Kinetics and initial rates of disappearance of MA and DMA: Langmuir-Hinshelwood model

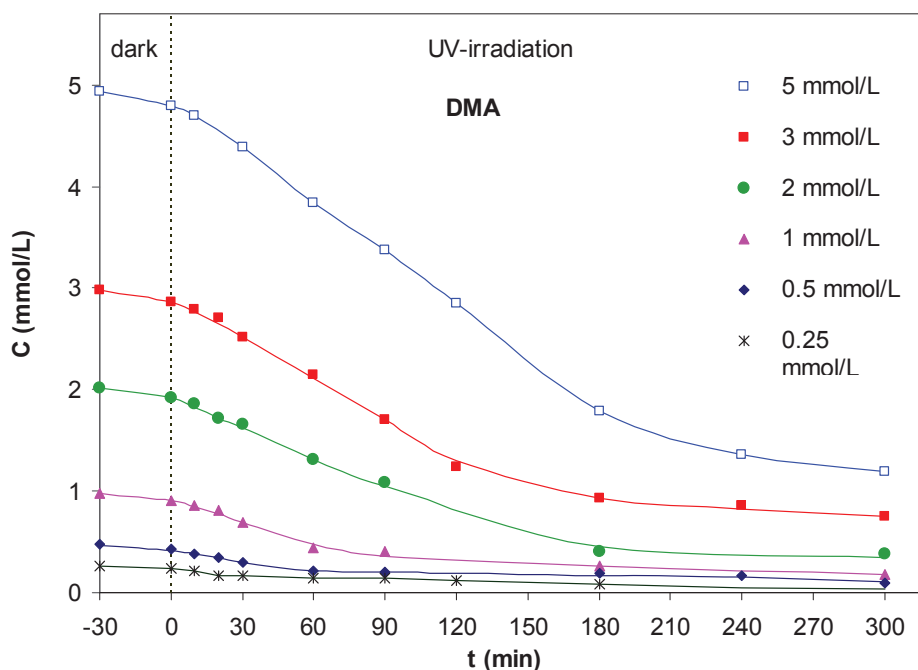
The photocatalytic degradation of different initial concentrations of methylamine and dimethylamine were obtained upon illumination at  $\lambda > 340$  nm with a radiant flux  $\Phi$  of 6.5 mW/cm<sup>2</sup>, in presence of 1g/L of TiO<sub>2</sub> and under natural pH. The kinetics of disappearance of different concentrations of MA and DMA are represented as a function of irradiation times in **Figure III.4** and **Figure III.5**.

For both MA and DMA, the photodegradation is initially rapid but gradually decreases. At initial concentrations above 2 mmol/L, a plateau is observed after some hours showing the difficulty to totally degrade these both amines.

Initial disappearance rates  $r_0$  are determined for all concentrations of methylamine and dimethylamine and are represented as a function of the concentration at the equilibrium ( $C_e$ ) [**Figure III.6**].



**Figure III.4:** Kinetics of disappearance of MA at different initial concentrations ( $V = 30$  ml,  $[TiO_2] = 1$ g/L,  $\Phi = 6.5$  mW/cm<sup>2</sup>, natural pH)



**Figure III.5:** Kinetics of disappearance of DMA at different initial concentrations ( $V = 30$  ml,  $[\text{TiO}_2] = 1\text{g/L}$ ,  $\Phi = 6.5$  mW/cm<sup>2</sup>, natural pH)

**Figure III.6** shows that the initial disappearance rates  $r_0$  for MA and DMA increase as a function of the equilibrium concentration  $C_e$  before reaching a plateau. Until a concentration of about 0.5 mmol/L of MA or DMA, the initial disappearance rate  $r_0$  is proportional to the amine concentration according to the equation  $r_0 = kKC_e$ . The  $kK$  values for MA and DMA are respectively 0.03 min<sup>-1</sup> and 0.01 min<sup>-1</sup>. Under these conditions, Langmuir-Hinshelwood model can be used according to the equation III.3:

$$r_0 = \frac{kKC_e}{1 + KC_e} \quad \text{III.3}$$

Where:

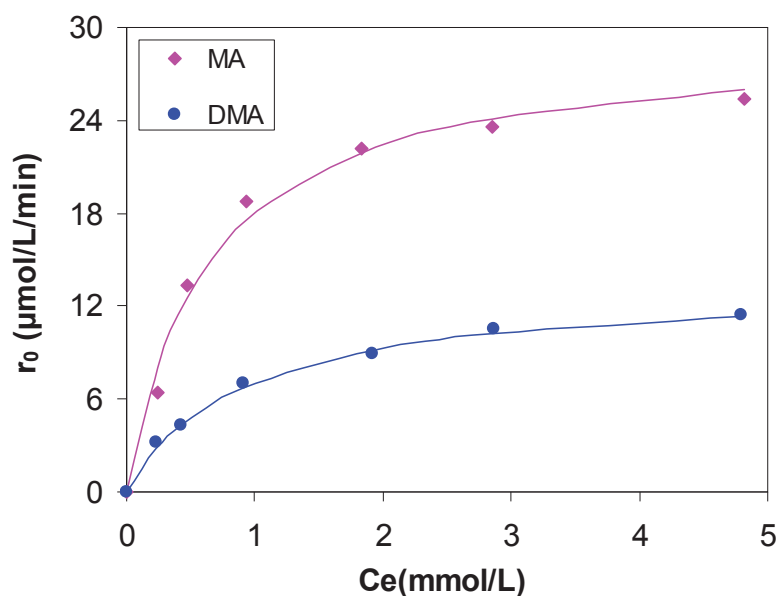
$r_0$  : initial rate of MA and DMA disappearance ( $\mu\text{mol/L/min}$ ),

$k$  : rate constant ( $\mu\text{mol/L/min}$ ),

$K$  : adsorption constant under UV conditions (L/mmol),

$C_e$  : concentration of the compounds at the adsorption equilibrium (mmol/L).

Rate and adsorption constants under UV conditions and Langmuir adsorption constants obtained in the dark for MA and DMA are summarized in **Table III.3**. The rate constant appears higher for MA than for DMA. The fitting of the curves with the Langmuir-Hinshelwood model was in agreement with the result of Kachina et al. [7].



**Figure III.6:** Evolution of the initial rate of disappearance ( $r_0$ ) of MA and DMA as a function of the concentration at the equilibrium ( $C_e$ )

From the **Table III.3** we can observe that:

- 1/ Adsorptions under dark and illuminated conditions are different.
- 2/ The MA rate constant is almost two times greater than that of DMA.

These two observations are explained in paragraphs 3.3 and 3.4.

**Table III.3:** Langmuir and Langmuir -Hinshelwood parameters values under dark and UV conditions

	Dark		UV-A	
	$Q_{max}$ (mg/g)	$K_{ads}$ (L/mmol)	$k$ (μmol/L/min)	$K$ (L/mmol)
<b>MA</b>	5.3	$0.80 \pm 0.1$	29	1.6
<b>DMA</b>	7.5	$0.85 \pm 0.1$	13	1.1

The higher adsorption of MA than this of DMA could be explained by the more important concentration of cationic form of MA [Table III.2] and the “hinder” of CH<sub>3</sub> compare to H.

### 3.3 TiO<sub>2</sub> surface coverage rate under dark ( $\theta_{\text{dark}}$ ) and illuminated ( $\theta_{\text{UV}}$ ) conditions

The TiO<sub>2</sub> surface coverage rates in the dark ( $\theta_{\text{dark}}$ ) [Eq.III.4] and under UV condition ( $\theta_{\text{UV}}$ ) [Eq.III.5] were calculated for both MA and DMA and represented in [Figure III.7] as a function of the equilibrium concentration  $C_e$ .

$$\theta_{\text{dark}} = \frac{K_{\text{ads}} C_e}{1 + K_{\text{ads}} C_e} \quad \text{III.4}$$

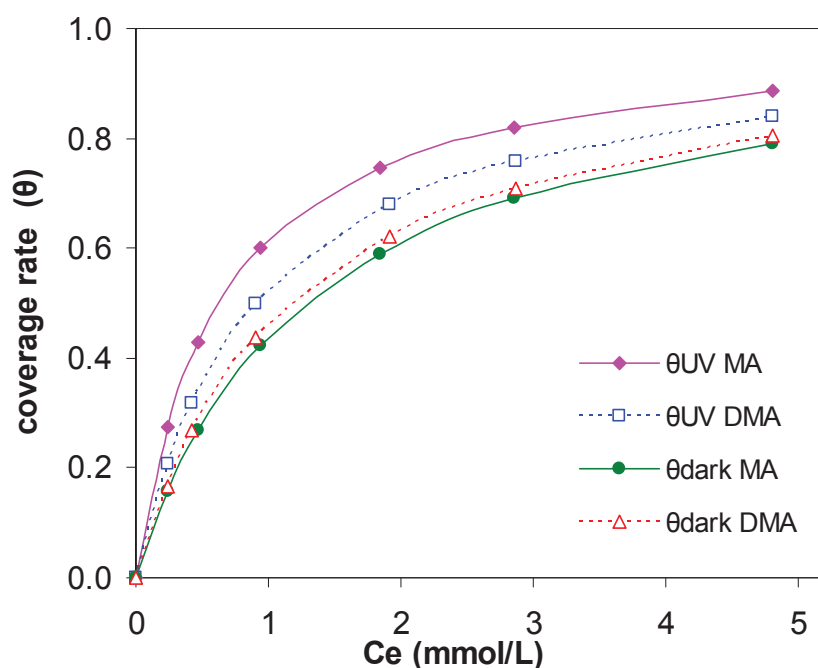
$$\theta_{\text{UV}} = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \quad \text{III.5}$$

**Figure III.7** shows that the TiO<sub>2</sub> surface coverage rate increases with MA and DMA concentrations reaching levels 90% and 84% respectively at the concentration of 5 mmol/L of MA and DMA. While the surface coverage rates obtained in the dark are similar for MA and DMA, under UV condition a higher coverage rate was observed for MA. We can notice also that coverage rate of MA under UV is higher than for DMA under UV condition.

For both amine compounds, coverage rates in the dark and UV condition are different ( $\theta_{\text{UV}} \neq \theta_{\text{dark}}$ ), and in both cases, coverage rate is always higher under UV. This phenomenon has already been observed by us [2, 8] and by several other authors [9, 10]. Several hypotheses can be suggested to explain this behaviour:

1. Modification of active sites under UV-irradiation considering the variation of the electronic properties of the TiO<sub>2</sub> surface under UV where  $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$  and  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{\cdot-}$
2. Recombination of active species (electron/hole or radicals) during the irradiation process causes heat generation ( $h\nu + \text{TiO}_2 \rightarrow e^-_{\text{cb}} + h^+_{\text{vb}} \rightarrow \text{heat}$ ) resulting in a modification of the thermodynamic equilibrium at the semiconductor surface.
3. The reaction takes place not only on the surface but also near the surface.





**Figure III.7:** Evolution of the coverage rate ( $\theta$ ) of the  $TiO_2$  surface in the dark and under UV condition as a function of methylamine and dimethylamine equilibrium concentrations ( $C_e$ )

### 3.4 Comparison of initial degradation rates of MA and DMA

The active species in the solution, were nucleophilic ( $O_2^{\cdot-}$  and  $e^-$ ) and electrophilic species ( $OH^{\cdot}$ ,  $HO_2^{\cdot}$  and  $h^+$ ). These different species can react with MA and DMA molecules. However, in photocatalysis,  $OH^{\cdot}$  radical is considered to be the more efficient specie.

**Table III.4** shows that  $k_{OH^{\cdot}}$  is of the order of  $10^9$  L/mol/s for the neutral form ( $CH_3NH_2$ ) and  $10^7$  L/mol/s for the protonated form of MA ( $CH_3NH_3^+$ ) [11], indicating that  $OH^{\cdot}$  radicals will mainly react with the neutral form, which is confirmed by Choi and Kim [12].

The value of rate constant of  $OH^{\cdot}$  attack ( $k_{OH^{\cdot}}$ ) to the DMA having two methyl group has not been found in the literature. However, this one of trimethylamine ( $1.3 \cdot 10^{10}$  L/mol/s) is higher than of the  $k_{OH^{\cdot}}$  of MA ( $5.70 \cdot 10^9$  L/mol/s) [Table III.4] [11]. Then, we can suggest that  $k_{OH^{\cdot}}$  (DMA) had to be higher than this one of MA ( $k_{OH^{\cdot}}$  (DMA) >  $k_{OH^{\cdot}}$  (MA)). In other words, If we consider that attacks occurred with  $OH^{\cdot}$ , disappearance rate of DMA must be higher than this one of MA, while the opposite is observed.

However,  $k_{OH\cdot}$  values are determined for homogeneous reactions and not heterogeneous reactions, as it is the case in photocatalysis. Moreover, we have previously shown that under UV condition, MA molecules were more adsorbed on  $TiO_2$  surface than DMA molecules and that, the initial disappearance rate of methylamine is almost two times higher than of the dimethylamine in agreement with the coverage rate under UV [Figure III.6].

Therefore, we can conclude that the highest reactivity of MA is directly correlated with the highest coverage rate of MA obtained under UV. This result confirms that the reaction take place on the surface of  $TiO_2$ .

**Table III.4:** Rate constant for reaction of  $OH\cdot$  ( $k_{OH\cdot}$ ) [11]

Compounds	Formula	pH	$k_{OH\cdot}$ (L/mol/s)
Méthylamine	$CH_3NH_2$	10,5	$1,80 \cdot 10^9$
		11,1	$4,10 \cdot 10^9$
		11,5 – 12,5	$5,70 \cdot 10^9$
Ion méthylammonium	$CH_3NH_3^+$	4	$3,50 \cdot 10^7$
Triméthylamine	$(CH_3)_3N$	12	$1,30 \cdot 10^{10}$
Ion triméthylammonium	$(CH_3)_3NH^+$	7,5	$4,00 \cdot 10^8$

#### 4. pH evolution during the MA and DMA degradation

The initial pH of the solution depends on the initial concentration of MA and DMA, it increases with the concentration as represented in **Table III.5** and **Table III.6**. For all concentrations tested, the pH decreases during the photodegradation of MA and DMA. The values of pH obtained after 300 min of degradation of MA and DMA are respectively given in Tables III.5 and III.6. In order to reach the total degradation, a concentration of 2 mmol/L of MA and DMA was chosen to be degraded until 15 hours and 18 hours respectively. The pH was measured during these periods of degradation as shown in **Figure III.8**.

**Table III.5:** pH variation after 300min of photodegradation of MA and its molecular fraction (pKa (MA)= 10.63)

C (mmol/L)	pH (MA)		CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	
	t initial	t 300min	t initial	t 300min
0.25	9.06	6.4	17%	1%
0.5	9.15	6.67	19%	2%
1	9.64	6.9	27%	2%
2	9.9	7.5	33%	4%
3	10.42	7.11	45%	3%

**Table III.6:** pH variation after 300min of photodegradation of DMA and their molecular fraction (pKa (DMA)= 10.73)

C (mmol/L)	pH (DMA)		CH <sub>3</sub> -NH-CH <sub>3</sub>	
	t initial	t 300min	t initial	t 300min
0.25	10.11	7.3	35%	3%
0.5	10.52	6.85	45%	2%
1	10.81	7.86	52%	5%
2	11.16	8.02	61%	6%
3	11.25	8.1	63%	7%

Figures III.8(a,b) show that the rate of degradation of MA and DMA seems to be related to the pH of the reaction. During the first hours, pH drop from 9.9 to 7.5 for MA [Figure III.8a], and from 11.16 to 8 for DMA [Figure III.8b]. After this time the pH of both MA and DMA stay almost constant until the end. The degradation rates of MA and DMA initially important, then drop with a decrease of pH until reaching a plateau. More the pH is acidic, less the degradation is important which is in agreement with our previous hypothesis suggesting that the neutral form of the molecule is the active form. This drop of the pH may be caused by the formation of nitrite, nitrate ions coming from the amine groups but also from organic acid formed.

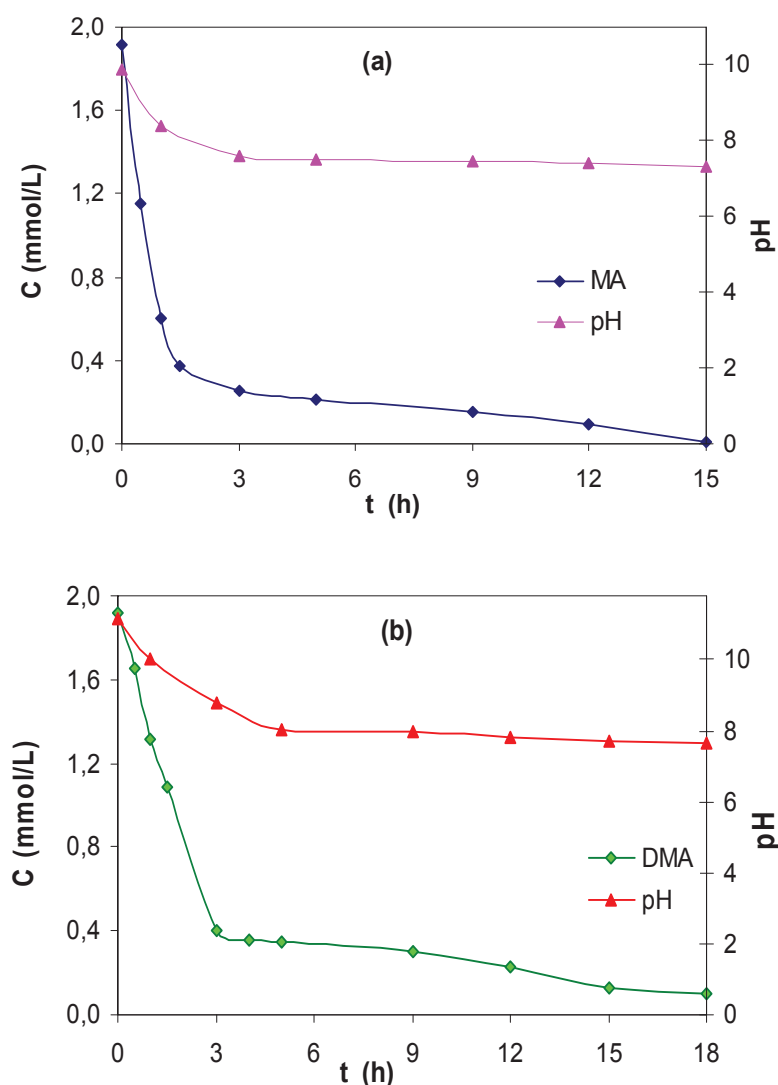


Figure III.8: pH evolution during the degradation of an initial concentration of 2mmol/L of (a) MA and (b) DMA as a function of irradiation time

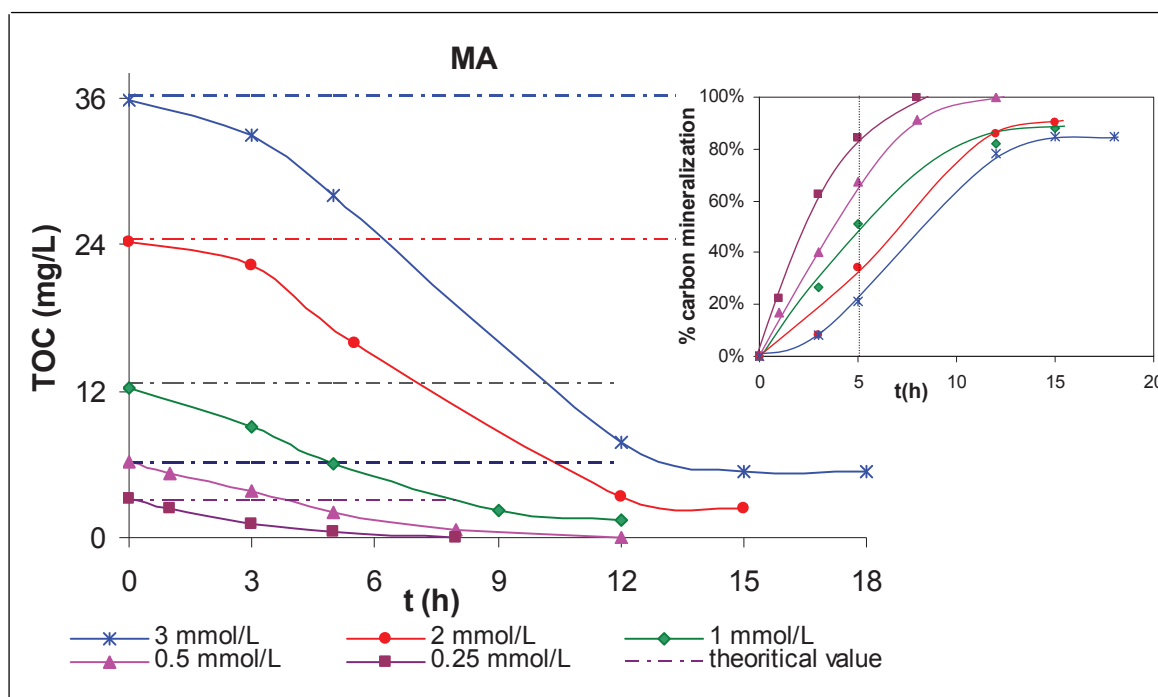
## 5. Mineralization

### 5.1 Organic Carbon Mineralization

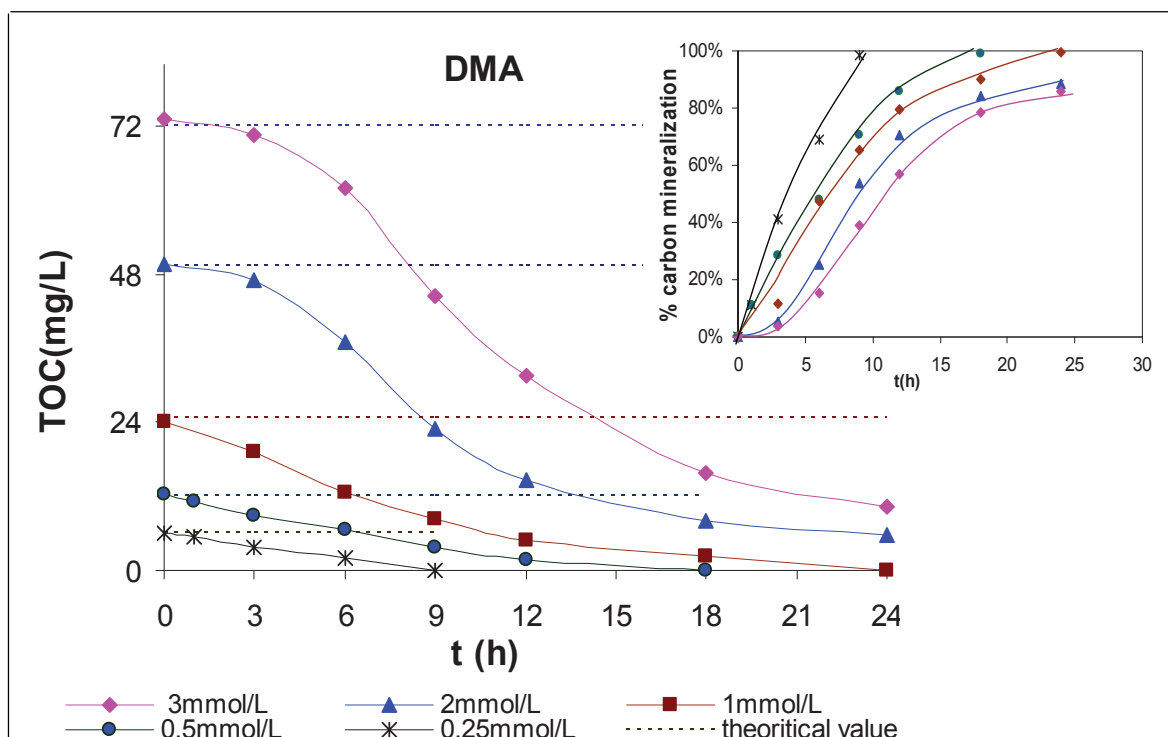
Mineralization of organic carbon was followed by measuring the TOC evolution during the photocatalytic degradation of methylamine [Figure III.9] and dimethylamine [Figure III.10].

**Figure III.9** and **Figure III.10** show that for different concentrations of MA and DMA, TOC decreases with irradiation time. The TOC evolution depends of the initial pollutants concentrations, less time was needed for a total mineralization at low concentration. 100% of carbon mineralization was achieved after almost 7 and 12 hours respectively for 0.25 and 0.50 mmol/L of MA. More time was needed for total carbon mineralization of DMA at same concentrations: 9 hours for 0.25 mmol/L and almost 18 hours for 0.50 mmol/L which confirm the less important reactivity of DMA than this one of MA.

For high concentration of MA and DMA, some organic compounds seem persist in the solution suggesting the formation of products which are not easily mineralised. Below 1 mmol/L, TOC can be totally removed. This behavior is in agreement with the disappearance of MA and DMA as a function of time [Figure III.4-5].



**Figure III.9:** TOC disappearance during MA degradation. Insert: % of carbon mineralization of different MA concentrations as a function of time



**Figure III.10:** TOC disappearance during DMA photodegradation. Insert: % of carbon mineralization of different DMA concentrations as a function of irradiation time

**Table III.7** shows that after 5 hours of photocatalytic degradation of different concentrations of MA, the percentage of MA disappearance is greater than that of carbon mineralization, indicating the formation of organic intermediates. The same behaviour was also found with dimethylamine.

**Table III.7:** Percent of MA disappearance and carbon mineralization after 5h of irradiation

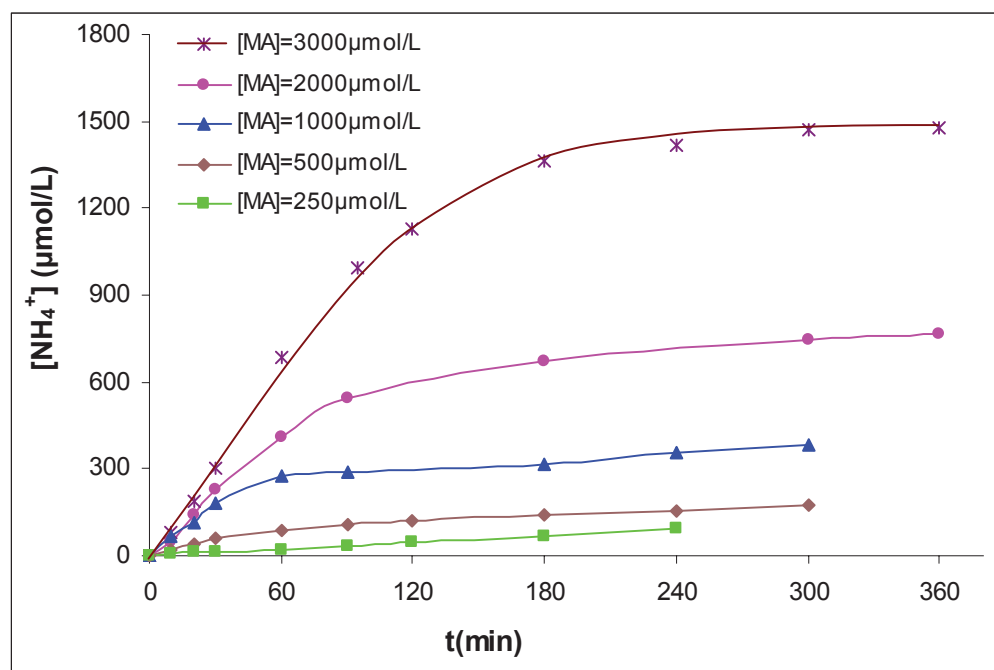
MA concentrationS (mmol/L)	Percent of MA disappearance after 5h	Percent of carbon mineralization after 5h
0.5	86 %	67 %
1	87 %	51 %
2	88 %	34 %
3	82 %	21 %

## 5.2 Nitrogen mineralization

The mineralization of nitrogen atom of the amine group was followed by measuring the ion formed ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$ ) during the photodegradation of MA and DMA.

### 5.2.1 Nitrogen mineralization of MA

**Figure III.11** shows that during the photocatalytic degradation of the different concentrations of MA, ammonium ions ( $\text{NH}_4^+$ ) appear at the beginning of the degradation with different rate varying with MA concentrations.  $\text{NH}_4^+$  formation was faster at the beginning, reaching a maximum after a defined time depending of the concentration and then stabilise to the end of the degradation.

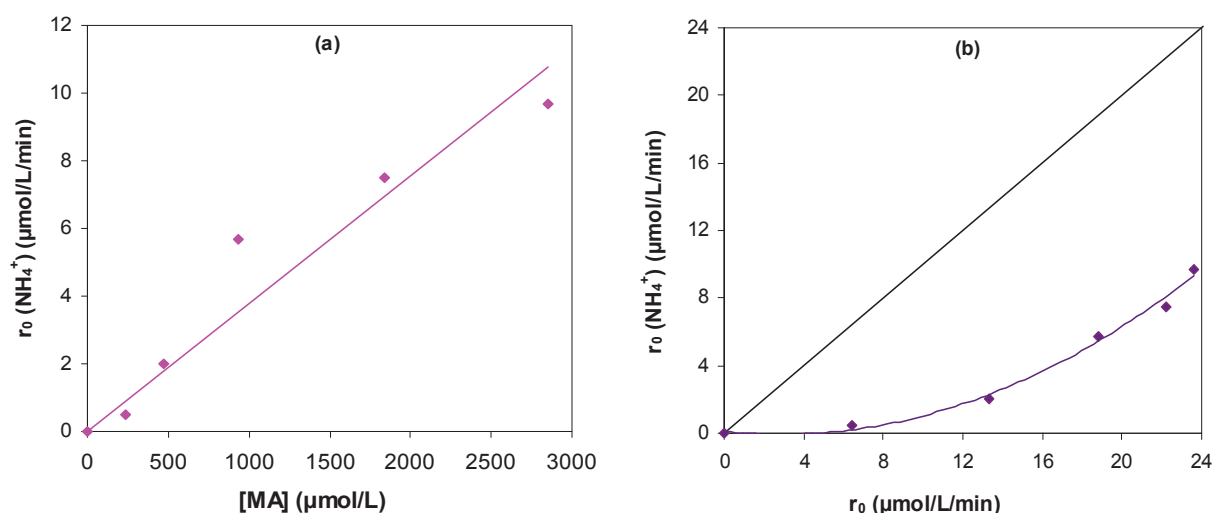


**Figure III.11:** Evolution of ammonium ions ( $\text{NH}_4^+$ ) during the photocatalytic degradation of different MA concentrations as a function of the irradiation time.

Initial rates of ammonium formation  $r_0$  ( $\text{NH}_4^+$ ) are determined for all MA concentrations and are represented as a function of initial methylamine concentration [**Figure III.12a**] and initial rate of MA disappearance ( $r_0$ ) [**Figure III.12b**].

**Figure III.12a** shows that initial rates of ammonium formation  $r_0$  ( $\text{NH}_4^+$ ) increase with concentrations.

From **Figure III.12b** and **Table III.8** we noticed that mechanism of MA degradation seems depend on the initial concentration of MA. As pH is dependant of initial concentration of MA we can suggest that the form of amine (neutral or cationic) play an important role on the chemical pathways. For example, it can be observed that  $\text{NH}_4^+$  is not a primary intermediate at low initial concentration of MA. For MA concentration of  $250 \mu\text{mol/L}$ , the percentage of C-N bond breaking in MA molecule represents only 8%, whereas the percentage of C-N bond breaking in MA molecule represents about 41% of the initial rate of disappearance of methylamine for an initial MA concentration of  $3000 \mu\text{mol/L}$ . This result shows that deamination is not the main initial step of photocatalytic degradation. Considering these results, two initial steps of MA degradation could be suggested: the formation of  $\text{HOCH}_2 - \text{NH}_2$  or the formation of  $\text{CH}_3\text{-NH-OH}$  (see page 120).



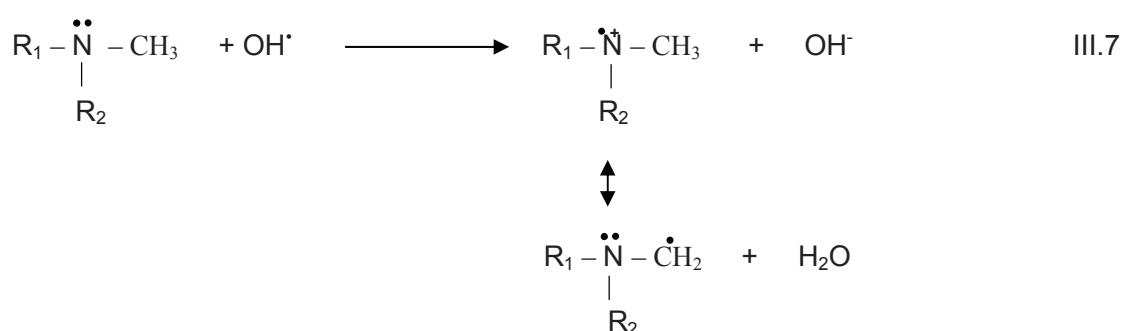
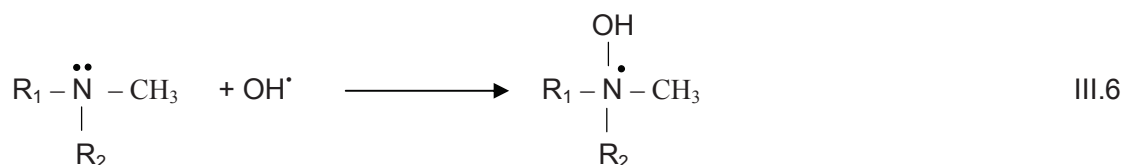
**Figure III.12:** Evolution of initial rates of ammonium formation  $r_0$  ( $\text{NH}_4^+$ ) as a function of (a) methylamine concentration  $[\text{MA}]$  and (b) initial rate of MA disappearance ( $r_0$ )



**Table III.8:** Percentage of C-N bond breaking in MA molecule

MA concentration ( $\mu\text{mol/L}$ )	breaking of the C-N bond
250	8 %
500	15 %
1000	30 %
2000	33 %
3000	41 %

The electrophilic species  $\text{OH}^\bullet$  attack in priority atoms having the highest electron density. According to the radical frontier density of neutral form of methylamine [Table III.9] and dimethylamine [Table III.10], radicals  $\text{OH}^\bullet$  can either react with the lone-pair electron on the nitrogen atom to form hydroxylamine ( $-\text{N}(\text{R}_1, \text{R}_2)\text{-OH}$ ) [Eq. III.6] ( $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  are methyl group), or can form cationic radical on nitrogen atom ( $\text{R}-\text{N}^{\bullet+}-\text{CH}_3$  with ( $\text{R}=\text{CH}_3$  or  $\text{H}$ )) [Eq. III.7]. by charge transfer between the lone-pair electron on the nitrogen atom and  $\text{OH}^\bullet$  radicals.



**Table III.9:** Calculated radical frontier density for the (a) cationic ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) and (b) neutral form ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) of MA using the MOPAC method from the CAChe system

(a)		(b)	
Atom	Radical Frontier Density of $\text{CH}_3\text{NH}_2$	Atom	Radical Frontier Density of $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$
<b>N1</b>	<b>0,819</b>	<b>C1</b>	<b>0,795</b>
<b>C2</b>	0,438	<b>N2</b>	0,276
<b>H3</b>	0,155	<b>H3</b>	0,163
<b>H4</b>	0,162	<b>H4</b>	0,162
<b>H5</b>	0,107	<b>H5</b>	0,161
<b>H6</b>	0,207	<b>H6</b>	0,148
<b>H7</b>	0,111	<b>H7</b>	0,148

**Table III.10:** Calculated radical frontier density for the (a) cationic ( $\text{CH}_3\text{-NH}_2^+\text{-CH}_3$ ) and (b) neutral form ( $\text{CH}_3\text{-NH}_2\text{-CH}_3$ ) of DMA using the MOPAC method from the CAChe system

(a)		(b)	
Atom	Radical Frontier Density of $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$	Atom	Radical Frontier Density of $\text{CH}_3\text{-NH}_2^+\text{-CH}_3$
<b>C1</b>	0,302	<b>N1</b>	0,268
<b>C2</b>	0,302	<b>C2</b>	<b>0,496</b>
<b>N3</b>	<b>0,811</b>	<b>C3</b>	<b>0,496</b>
<b>H4</b>	0,113	<b>H4</b>	0,142
<b>H5</b>	0,032	<b>H5</b>	0,142
<b>H6</b>	0,069	<b>H6</b>	0,071
<b>H7</b>	0,046	<b>H7</b>	0,071
<b>H8</b>	0,113	<b>H8</b>	0,086
<b>H9</b>	0,052	<b>H9</b>	0,071
<b>H10</b>	0,161	<b>H10</b>	0,071
		<b>H11</b>	0,086

Subsequently, we calculated the intermediate conversion percentage of  $\text{NH}_4^+$  (ICP) [Eq. III.8], and we represented it as a function of the total conversion percentage of MA (TCP) [Eq. III.9] **[Figure III.13]**. From Figure III.13 we confirm that concentration play a crucial role in the selectivity of ammonium.

$$\text{ICP} = \frac{[\text{I}]_t}{[\text{MA}]_0} \quad \text{III.8}$$

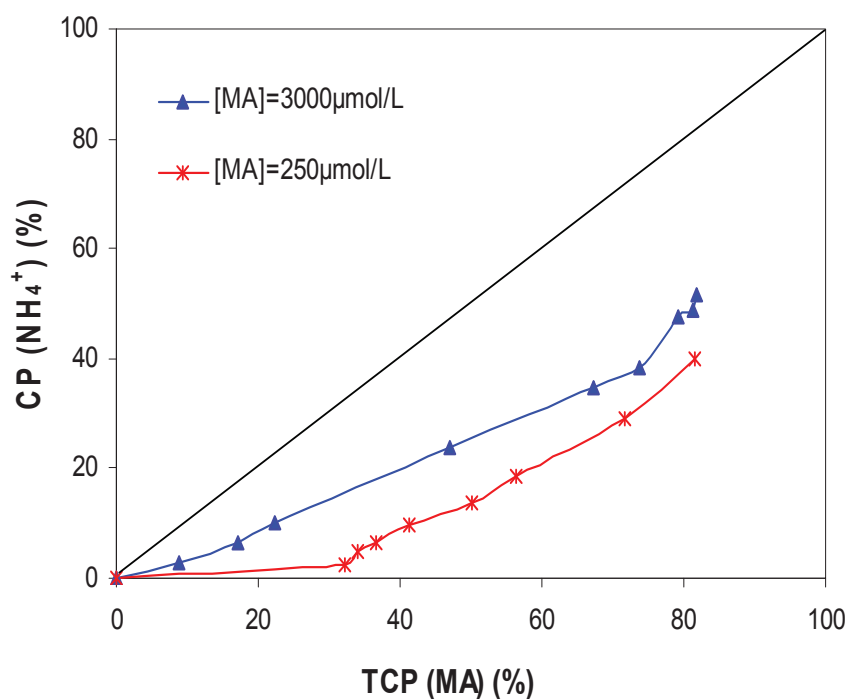
$$\text{TCP} = \frac{[\text{MA}]_0 - [\text{MA}]_t}{[\text{MA}]_0} \quad \text{III.9}$$

Where:

$[\text{I}]_t$ : concentration of the intermediate at the instant t

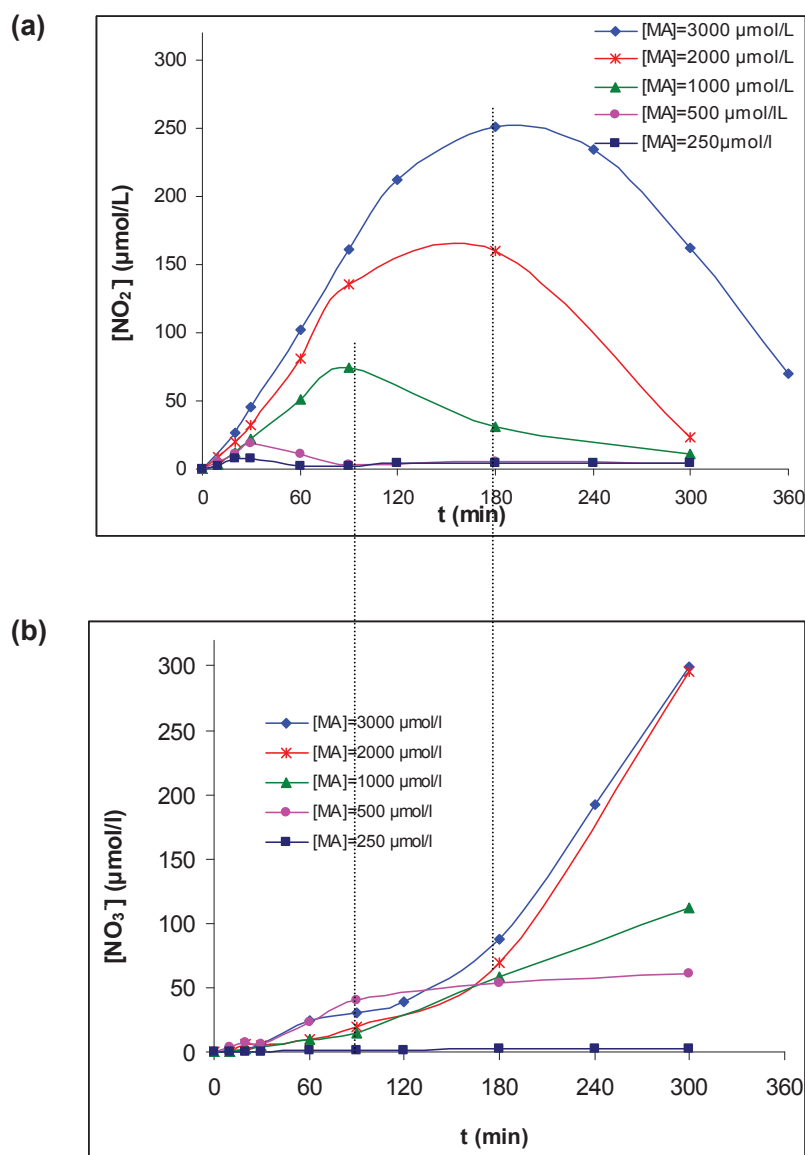
$[\text{MA}]_0$ : concentration of MA at t=0min

$[\text{MA}]_t$ : concentration of MA at the instant t.



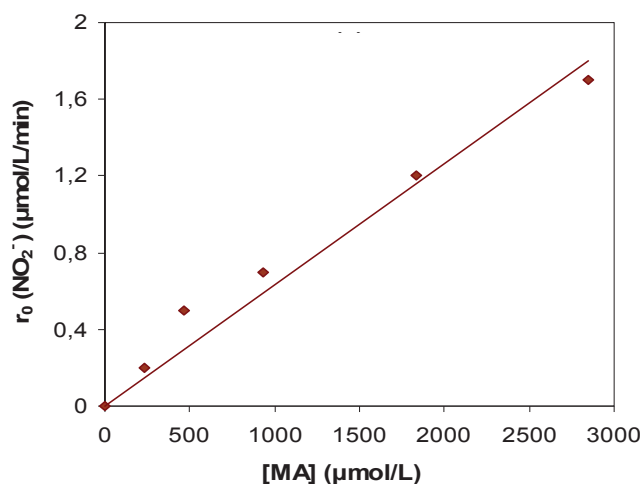
**Figure III.13:** Conversion percentage of ammonium ( $\text{CP}(\text{NH}_4^+)$ ) as a function of the total conversion percentage of methylamine ( $\text{TCP}(\text{MA})$ )

Nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) and nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) ions were also formed during the photocatalytic degradation of MA with different amounts varying with initial concentrations of MA [Figure III.14]. It is interesting to note that nitrite ions are the precursors of the nitrate ion formation. Actually, the concentration of nitrite ions begins decreasing when nitrate ions appear due to the photooxidation of  $\text{NO}_2^-$  to  $\text{NO}_3^-$  [13].



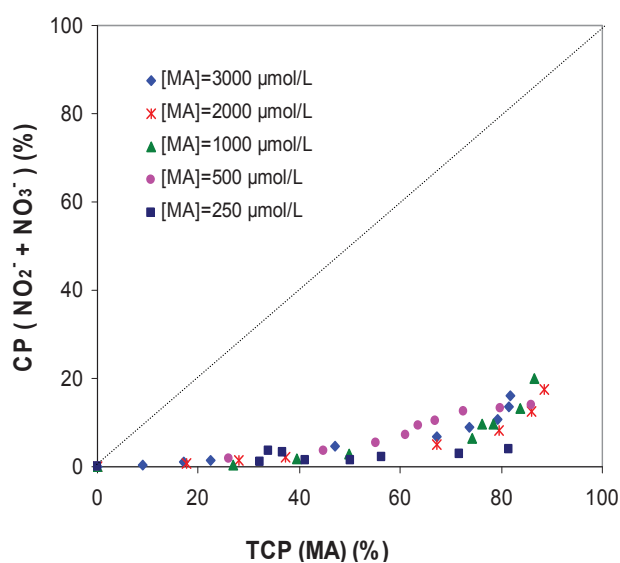
**Figure III.14:** Formation of (a) nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) and (b) nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) ions during the photocatalytic degradation of different MA concentration as a function of the irradiation time

From Figure III.14a we determined initial rates of nitrite formation  $r_0$  ( $\text{NO}_2^-$ ) for all MA concentrations.  $r_0$  ( $\text{NO}_2^-$ ) are represented as a function of initial methylamine concentration [Figure III.15]. As for  $\text{NH}_4^+$ , **Figure III.15** shows that initial rates of nitrite formation  $r_0$  ( $\text{NO}_2^-$ ) increase with MA concentrations but with very low rates related to the rates of  $\text{NH}_4^+$  formation [Figure III.12a].



**Figure III.15:** Evolution of initial rates of nitrite formation  $r_0$  ( $\text{NO}_2^-$ ) as a function of methylamine concentration [MA]

**Figures III.16** show that conversion percentage of ( $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ ) represent a small percentage of the total conversion of MA. At 80 % of total MA conversion, CP( $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ ) represent about 4 % and 12 % for respectively the lower (250μmol/L) and higher (3000μmol/L) MA concentration.



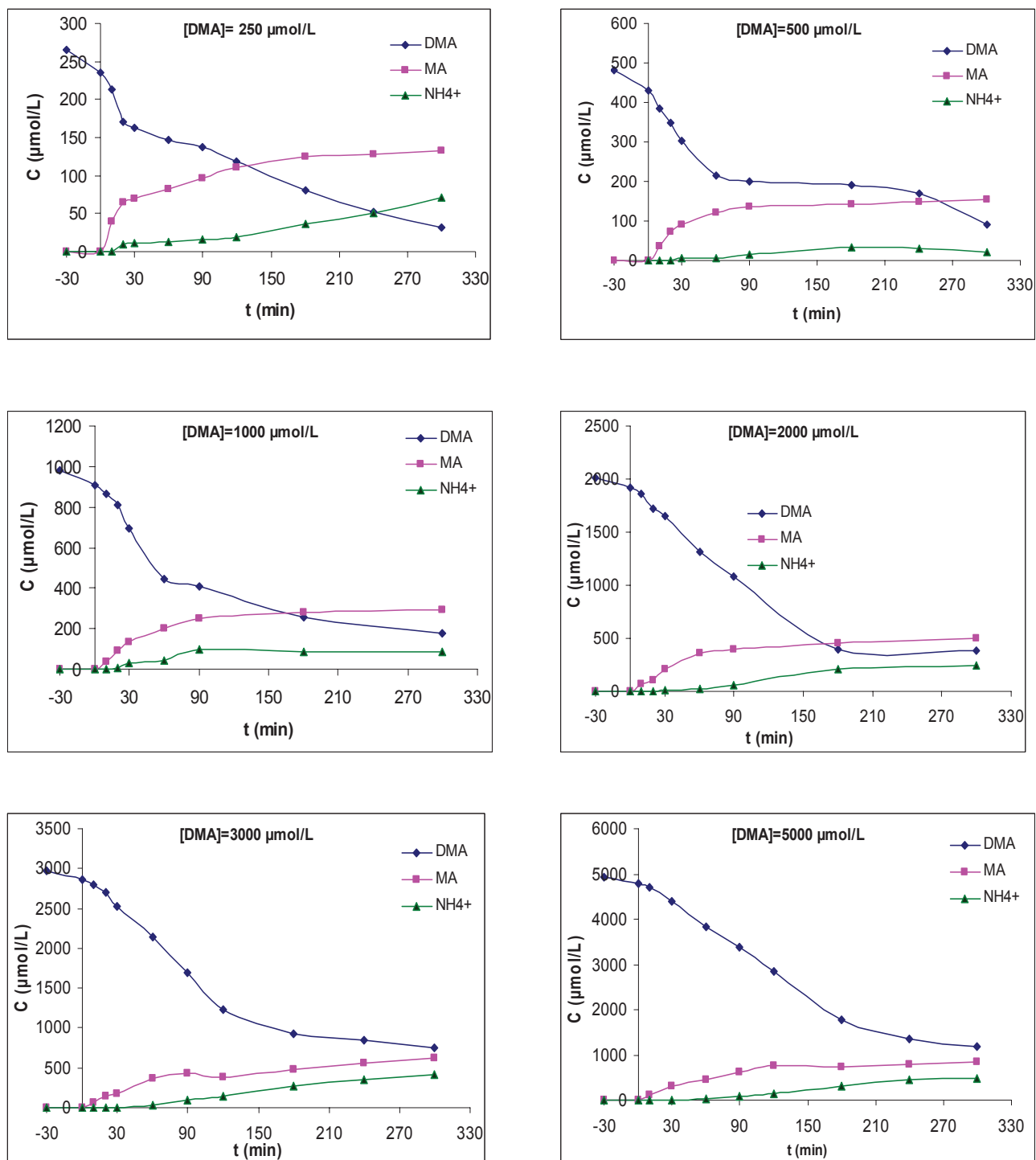
**Figure III.16:** Conversion percentage of ( $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ ) as a function of (TCP) MA

### 5.2.2 Nitrogen mineralization of DMA

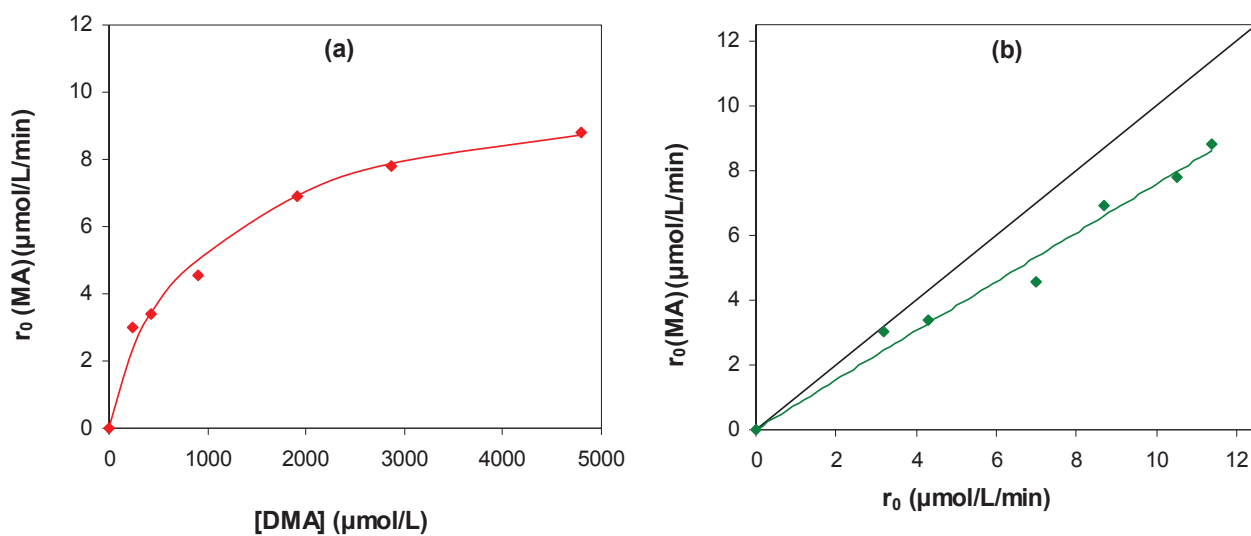
**Figure III.17** shows that during the photocatalytic degradation of different concentrations of dimethylamine, MA was detected as an intermediate product in higher amount than  $\text{NH}_4^+$  confirming the results of Choi [14].

From **Figure III.17**, and for all DMA concentrations, we have determined initial rates of MA formation  $r_0$  (MA). Then,  $r_0$  (MA) are represented as a function of dimethylamine concentration [**Figure III.18a**] and of initial rate of DMA disappearance ( $r_0$ ) [**Figure III.18b**]. Subsequently, we have calculated the percentage of C-N bond breaking in DMA molecule [**Table III.12**].

**Figure III.18a** shows that initial rates of MA formation increase with DMA concentration until reaching a plateau. A correlation between initial rates of DMA disappearance ( $r_0$ ) and Initial rates of MA appearance ( $r_0$  (MA)) was observed [**Figure III.18b**]. Actually, the initial rates of MA formation  $r_0$  (MA) represents about  $72 \pm 10\%$  of the initial rate of DMA disappearance of dimethylamine for DMA concentrations between 500 and 5000  $\mu\text{mol/L}$ . Considering these results, the breaking of C-N bond is the major step in the degradation of DMA.



**Figure III.17:** Formation of MA and  $\text{NH}_4^+$  during the photocatalytic degradation of different concentrations of DMA as a function of the irradiation time



**Figure III.18:** Initial rates of MA formation ( $r_0(\text{MA})$ ) as a function of (a) dimethylamine concentration  $[\text{DMA}]$  and (b) initial rate of DMA disappearance ( $r_0$ )

**Table III.11:** Percentage of C-N bond breaking in DMA molecule

DMA concentration ( $\mu\text{mol/L}$ )	breaking of the C-N bond
250	94 %
500	79 %
1000	65 %
2000	80 %
3000	74 %
5000	77 %



## 6. Proposition of reactional pathways of MA and DMA

In order to reach the total degradation, a concentration of 2 mmol/L of MA [Figure III.19] and DMA [Figure III.20] was chosen to be degraded until 15 h and 18 h respectively. During this degradation we have determined the product formed.

Figure III.19 and Figure III.20 show that during the photocatalytic degradation of MA and DMA, nitrogen atom was predominantly converted to ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) rather than nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) or nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ). The total conversion percentage of MA was 86% after 3 hours while complete mineralization was achieved after 15 hours. For DMA, The total conversion percentage was respectively 79% and 94% after 3 hours and 18 hours. These results indicates that a highly amount of MA or DMA was degraded within the first 3 hours, and an increase of irradiation times is not economical.

$\text{NH}_4^+$  ions are formed from the amine group of MA or DMA without any change of the oxidation state (-III) of nitrogen.  $\text{NH}_4^+$  ions are mainly formed compared to  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$ . It has been suggested by Nohara et al. [15] that nitrogen-containing compounds without hydroxylated nitrogen are predominantly converted to  $\text{NH}_4^+$  and not to  $\text{NO}_3^-$ , and Bui [16] shows the importance of the electronic density on the nitrogen fate.

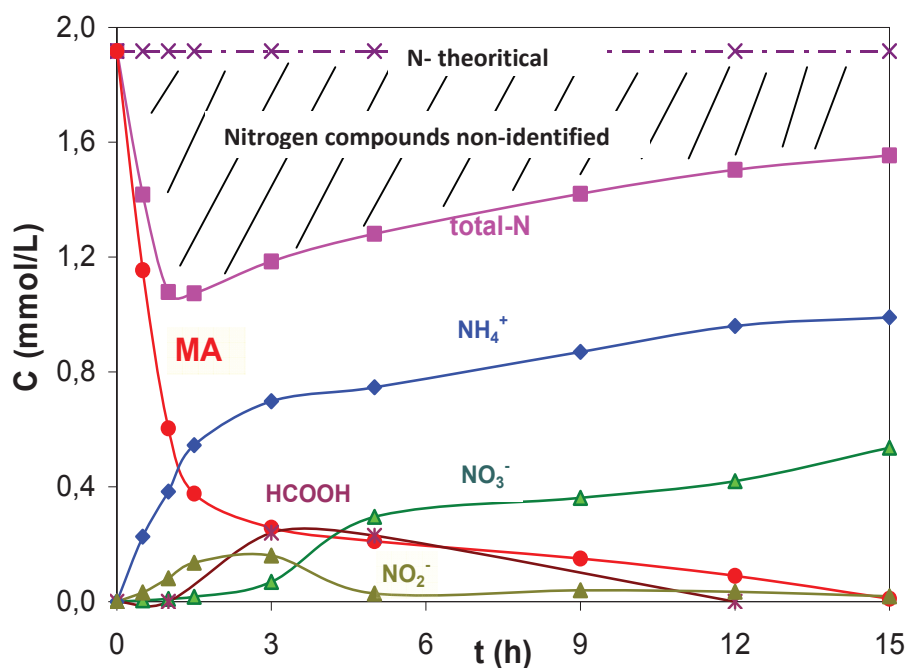
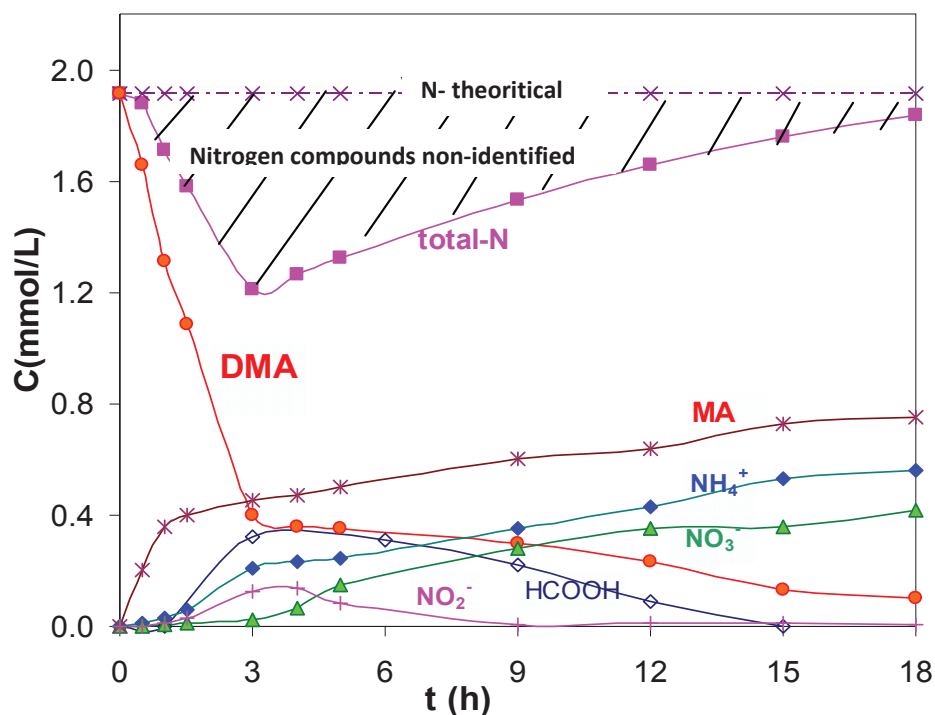


Figure III.19: Photocatalytic degradation of MA (2 mmol/L) and the formation of ions ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$ ) and formic acid

The nitrate ions ( $\text{NO}_3^-$ ) are majority formed by the oxidation of nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ), but a small part can also be issue from ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) as shown by Low et al. [17] and Kim et al. [12]. However, this latter pathway is negligible under acid or neutral conditions while it is enhanced at higher pH [16].

As shown in **Figure III.19** and **Figure III.20**, whatever the amine (MA or DMA), a deficit of nitrogen atoms is observed during the degradation process indicating the presence of non-identified nitrogen intermediates. Kim et al. [12] reported that dimethylhydroxylamine was detected during the degradation of DMA or trimethylamine. In our conditions of analysis, three organic intermediates are observed by HPLC. The first one corresponds to formic acid while the two other ones are not identified. They correspond neither to formamide ( $\text{NH}_2\text{COH}$ ) nor to carbamic acid ( $\text{NH}_2\text{COOH}$ ). Formic acid ( $\text{HCOOH}$ ) only appears after 90 min of irradiation. This result can be explained considering the initial formation of alcohol then aldehyde before the acid formation. Finally, formic acid is oxidized on the UV-irradiated  $\text{TiO}_2$  surface [7].



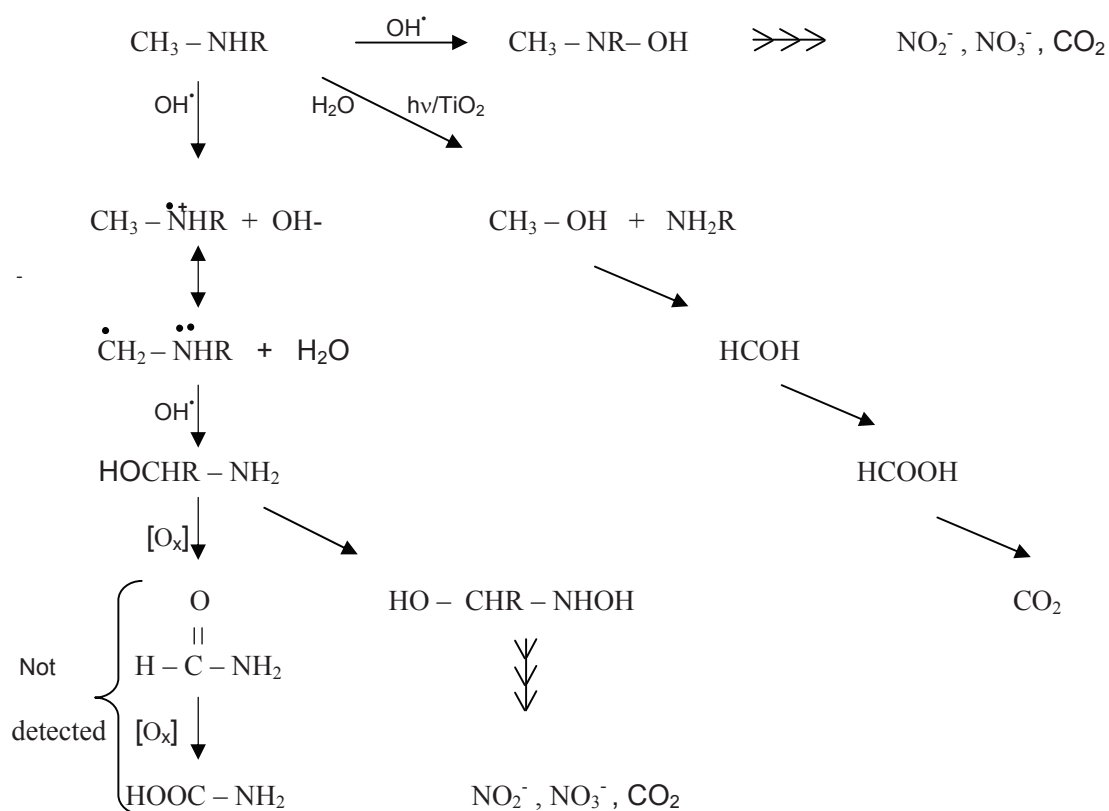
**Figure III.20:** Photocatalytic degradation of DMA (2 mmol/L) and the formation of MA,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$  and formic acid

Scheme1 sum up the different reactional pathways of MA and DMA photocatalytic degradation. Three reactional pathways are proposed (R=H or CH<sub>3</sub>):

- 1- Attack of OH<sup>•</sup> on N atom and formation of CH<sub>3</sub> (R) – N – OH
- 2- Attack of OH<sup>•</sup> on N atom, which cause a charge transfer between the lone-pair electron of nitrogen and OH<sup>•</sup> to form CH<sub>3</sub> –  $\overset{\bullet+}{\text{N}}$  – R
- 3- Photo-assisted hydrolysis

The photo-assisted hydrolysis seems to be the main reaction.

**Scheme 1:** Pathways of the photocatalytic degradation of CH<sub>3</sub> – NHR (R=H or CH<sub>3</sub>)



## 7. Conclusion

The adsorption equilibrium and photocatalytic degradation of methylamine and dimethylamine under UV-A condition and in the presence of TiO<sub>2</sub> Degussa P25 have been modeled by Langmuir and Langmuir–Hinshelwood models. The amount of MA or DMA molecules adsorbed per nm<sup>2</sup> of TiO<sub>2</sub> in the dark are similar and corresponds to about 30% of covered OH groups when TiO<sub>2</sub> saturation is achieved.

The coverage rate of the TiO<sub>2</sub> surface by MA and DMA increases under UV condition due to a modification of electronic properties of TiO<sub>2</sub> surface. Under irradiation, the coverage rate of TiO<sub>2</sub> by MA become more important than this one of DMA. The MA degradation rate and its mineralization are more important than those of DMA, in agreement with the highest coverage rate of MA under UV condition.

Considering the basic pH of the solution and the reactivity of OH<sup>•</sup> radical on neutral and protonated amine, we suggested that neutral form of MA and DMA are the most reactive form of those both compounds. At high TOC concentration, some organic compounds containing nitrogen atoms seem to be more difficult to remove. Ammonium and MA are respectively the main products initially detected during the degradation of MA and DMA.

Reactional pathways of MA depend on the initial concentration of amine, probably due to the natural pH of the solution. More the pH is basic, more the initial formation of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> is important suggesting a more important photo-assisted hydrolysis compared to hydroxylation by OH<sup>•</sup> radical. In the case of DMA, the breaking of C-N bond seems to be the main step.

The disappearance rate of MA and DMA seems decrease with the acidification of the solution. The effect of pH will be studied in the next paragraph.

**References:**

- [1] H.P. Boehm, Chemical Identification of Surface Groups *Advanced catalysis* 16 (1966) 179-274.
- [2] L. Ellselami, F. Vocanson, F. Dappozze, R. Baudot, G. Febvay, M. Rey, A. Houas, C. Guillard, Kinetics and initial photocatalytic pathway of tryptophan, important constituent of microorganisms, *Applied Catalysis B: Environmental* 94 (2010) 192-199.
- [3] L. Ellselami, F. Vocanson, F. Dappozze, E. Puzenat, O. Pâisse, A. Houas, C. Guillard, Kinetic of adsorption and of photocatalytic degradation of phenylalanine effect of pH and light intensity, *Applied Catalysis A: General* 380 (2010) 142-148.
- [4] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, Correlation between the photocatalytic degradability over TiO<sub>2</sub> in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties, *Water Research* 30 (1996) 1137-1142.
- [5] C. Hu, J.C. Yu, Z. Hao, P.K. Wong, Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 35-47.
- [6] N. Jaffrezic-Renault, P. Pichat, A. Foissy, R. Mercier, Study of the effect of deposited platinum particles on the surface charge of titania aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis, and labeled-ion adsorption, *The Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 2733-2738.
- [7] A. Kachina, S. Preis, G.C. Lluellas, J.Kallas, Gas-phase and aqueous photocatalytic oxidation of Methylamine: The reaction pathways, *International journal of Photoenergy* 2007 (2007) 6.
- [8] M.E. Madani, C. Guillard, N. Pérol, J.M. Chovelon, M.E. Azzouzi, A. Zrineh, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers, *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 70-76.
- [9] S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension, *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 75-85.
- [10] S. Brosillon, L. Lhomme, C. Vallet, A. Bouzaza, D. Wolbert, *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (2008) 232-241.
- [11] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH<sup>•</sup> /O<sup>•-</sup>) in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry* 17 (1988) 513-759.
- [12] S. Kim, W. Choi, Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>4-n</sub><sup>+</sup> (0 ≤ n ≤ 4) in TiO<sub>2</sub> Suspension: The Role of OH Radicals, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 2019-2025.

- [13] M. Kerzhentsev, C. Guillard, J.-M. Herrmann, P. Pichat, Photocatalytic pollutant removal in water at room temperature: case study of the total degradation of the insecticide fenitrothion (phosphorothioic acid O,O-dimethyl-O-(3-methyl-4-nitrophenyl) ester), *Catalysis today* 27 (1996) 215-220.
- [14] W. Choi, Pure and modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their environmental applications, *Catalysis surveys from Asia* 10 (2006) 16-28.
- [15] K. Nohara, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, Processes of Formation of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions During the Photocatalyzed Oxidation of N-containing Compounds at the Titania/Water Interface,, *J. Photochem. Photobiol A: Chem* 102 (1997) 265-272.
- [16] T.H. Bui, Degradation photocatalytique des principaux colorants azoïques presents dans les effluents aqueux issus de l'industrie textile, Thèse, Université Claude Bernard Lyon1 (2005).
- [17] G.K.C. Low, S.R. McEvoy, R.W. Matthews, Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms, *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 460-467.



## **Chapter IV**

---

**Influence of pH and UV-A/UV-B radiant fluxes on  
methylamine degradation in the presence of  
irradiated TiO<sub>2</sub> catalyst**





## Chapter IV

---

### **Influence of pH and UV-A/UV-B radiant fluxes on the methylamine degradation in the presence of irradiated TiO<sub>2</sub> catalyst**

#### **1. Introduction**

The adsorption kinetics and the photocatalytic degradation of methylamine and dimethylamine under UV-A condition in the presence of TiO<sub>2</sub> Degussa P25 have been studied in chapter III. It has been shown that initial pH of the solution and its evolution during the reaction influence the disappearance rate of MA and DMA which seems decrease with the acidification of the solution. In order to better understand the mechanism of the photocatalytic degradation of methylamine, the effect of pH will be studied in this chapter.

Different others parameters have also been investigated in the present study, as the nature of radiant fluxes and light intensities in UV-A and UV-B domains. The influence of pH in the MA adsorption on the TiO<sub>2</sub> surface was also monitoring. Products and intermediates formed during the degradation of methylamine were systematically analysed.

## 2. Effects of pH

Adsorption, photolysis and photocatalytic degradation of 500 µmol/L of methylamine were studied at different initial pH values; at natural pH = 9.15, in basic medium pH = {12 and 8.1} and in acidic medium pH = {3.1 and 5.2}. Suspension of the TiO<sub>2</sub> powder Degussa P25 was used for all adsorption and photocatalytic experiments at a concentration of 1g/L. The UV-A radiant flux used was equal to 6.5 mW/cm<sup>2</sup>, provided by a high-pressure mercury lamp Philips HPK125 W.

### 2.1 Effect of pH on methylamine adsorption

**Figure IV.1** shows the adsorption of MA on the TiO<sub>2</sub> surface at different pH in dark condition. Adsorption is the smallest at pH 3.1 (0.37 mg/g) and increases until an optimal value at pH 9.15 (1.62 mg/g), before decreasing to 1 mg/g at pH 12.

It is known that the variation of pH influences both the surface charge of TiO<sub>2</sub> and the ionized state of methylamine. Depending on the zero point charge of TiO<sub>2</sub> ( $6 < \text{pH}_{\text{pzc}} < 6.5$ ) [1, 2], the TiO<sub>2</sub> surface is positively charged in acidic solutions and negatively charged in basic solutions according to this equilibrium:

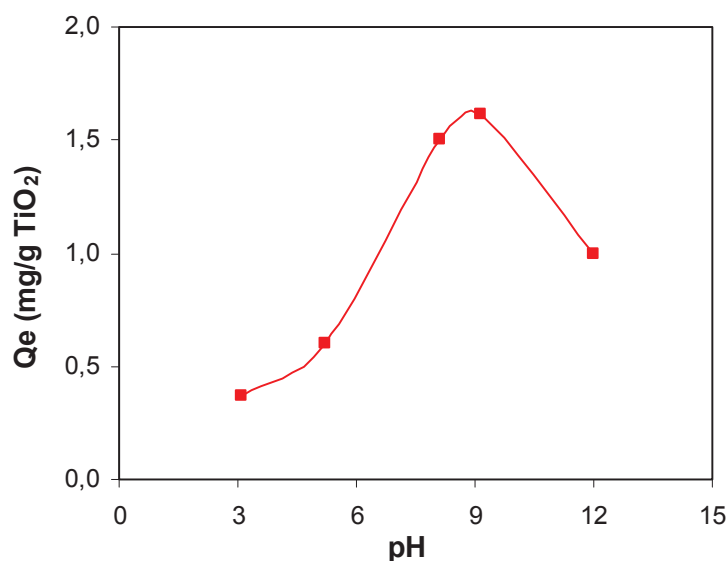


For different pH values, and according to the pKa value of MA (pKa =10.63) the percentages of molecular fraction of cationic and neutral forms of methylamine are calculated and given in **Table IV.1**. We distinguish from this table that the amount of the protonated form of MA (CH<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) exceeds the amount of its neutral form (CH<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub>) at pH ≤ 9.15.

**Table IV.1:** Percentages of molecular fraction of cationic and neutral forms of methylamine ( $pK_a(MA) = 10.63$ )

pH (MA)	CH <sub>3</sub> -NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>
3.1	100%	0%
5.2	100%	0%
8.1	93%	7%
9.15	81%	19%
12	20%	80%

When the pH is lower than the  $pH_{pzc}$  of TiO<sub>2</sub> ( $pH < pH_{pzc}$ ), the positively charged TiO<sub>2</sub> surface (TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>) hampers the adsorption of protonated forms of MA (CH<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) because of the electrostatic repulsion. When pH is higher than  $pH_{pzc}$  of TiO<sub>2</sub> and lower than the  $pK_a$  of MA ( $pH_{pzc} < pH < pK_a$ ), the negatively charged TiO<sub>2</sub> surface (TiO<sup>-</sup>) favors the adsorption of the CH<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub><sup>+</sup> because of the electrostatic attraction. For  $pH > pK_a$ , methylamine is mainly under neutral form, it can be adsorbed through the nitrogen lone pair electrons of the NH<sub>2</sub> group. Taking into account the decrease of adsorption at pH 12 (1 mg/g) compared to this one at pH 9.15 (1.62 mg/g) we can suggest that neutral form is less adsorbed on TiO<sup>-</sup> than cationic form. It is also important to note that the more important adsorption is obtained at natural pH. An effect of anions and cations added can also influenced the adsorption [3].

**Figure IV.1:** Amount of methylamine adsorbed per gram of TiO<sub>2</sub> ( $Q_e$ ) as a function of pH

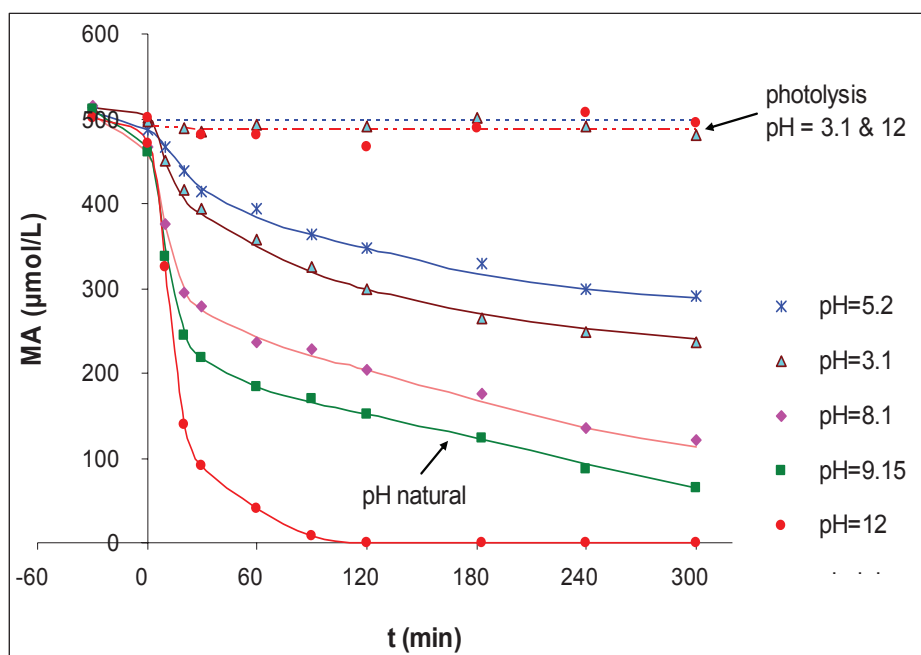
## 2.2 Effect of pH on methylamine photocatalytic degradation

The kinetics of disappearance of methylamine at a concentration of  $500\mu\text{mol/L}$  in the presence and absence of the photocatalyst were represented as a function of irradiation time at different pH values [Figure IV.2].

Figure IV.2 shows that no direct photolysis of MA in the absence of  $\text{TiO}_2$  catalyst was observed whatever the pH values (only reaction at pH 3.1 and 12 were represented), because the main absorbance of MA is below  $290\text{ nm}$ , wavelength lower than the emission of HPK 125W lamp which  $\lambda > 340\text{ nm}$ .

A highest photocatalytic degradation of MA was observed at pH 12 for which a total degradation of MA was achieved after almost 90 min whereas no total disappearance was obtained for the others pH even after 5 hours of irradiation. After 90 min of UV-A irradiation, only 36%, 26%, 52% and 64% of MA were removed at pH=3.1, 5.2, 8.1 and 9.15, respectively.

The low photocatalytic degradation of MA at initial pH values of 3.1 and 5.2 was in consistent with Kachina et al. [4].



**Figure IV.2:** photolysis and photocatalytic degradation of methylamine at various pH ( $[\text{MA}] = 500\mu\text{mol/L}$ ,  $[\text{TiO}_2] = 1\text{g/L}$ ,  $\Phi = 6.5\text{ mW/cm}^2$ )

Initial rates  $r_0$  of MA disappearance and quantities of MA adsorbed  $Q_e$  were represented as a function of pH in the same **Figure IV.3**.

For pH lower than 9, initial disappearance rate  $r_0$  seems to be correlated with the quantity adsorbed of MA suggesting that the effect of pH on the photocatalytic degradation of MA is due to the amount of MA adsorbed on  $\text{TiO}_2$  surface. The low degradation of MA in acidic media can be explained by the poor adsorption of MA due to the electrostatic repulsion between the  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  and the positively charged of  $\text{TiO}_2$  surface ( $\text{TiOH}_2^+$ ).

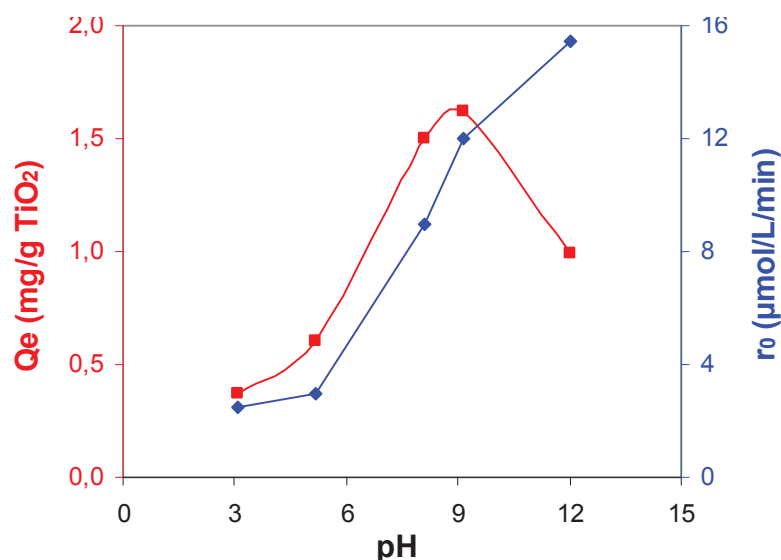
For initial pH value of 12, the quantity  $Q_e$  of adsorbed MA was 40% lower than that adsorbed at pH 9.15, whereas the initial rate  $r_0$  of MA degradation was 15% greater than that found at pH 9.15, indicating that in these conditions ( $\text{pH} > \text{pK}_a$ ) the adsorption of MA on the  $\text{TiO}_2$  surface did not play a crucial role in the photocatalytic degradation of MA.

As reported by Kim and Choi [5] the increase of the photocatalytic degradation of MA at pH 12 could be explained by considering that the neutral species  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  are more reactive than their protonated forms  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  because the  $\text{OH}^\bullet$  radicals favourably reacted with the lone-pair electron on the nitrogen atom.

Buxton et al [6] have reported the rate constant of  $\text{OH}^\bullet$  attacks on the neutral and protonated form of MA in their review **[Table IV.2]**. This rate constant is more important at high pH value ( $\text{pH} = 12$ ) that at low pH ( $\text{pH} = 4$ ), which confirms the more important degradation of the neutral specie  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  than its protonated form  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ .

**Table IV.2:** Rate constant of  $\text{OH}^\bullet$  attack [6]

	pH	k (L/mol/s)
$\text{OH}^\bullet + \text{CH}_3\text{NH}_2$	12	$5.7 \cdot 10^9$
	11.1	$4.1 \cdot 10^9$
	10.5	$1.8 \cdot 10^9$
$\text{OH}^\bullet + \text{CH}_3\text{NH}_3^+$	4	$3.5 \cdot 10^7$



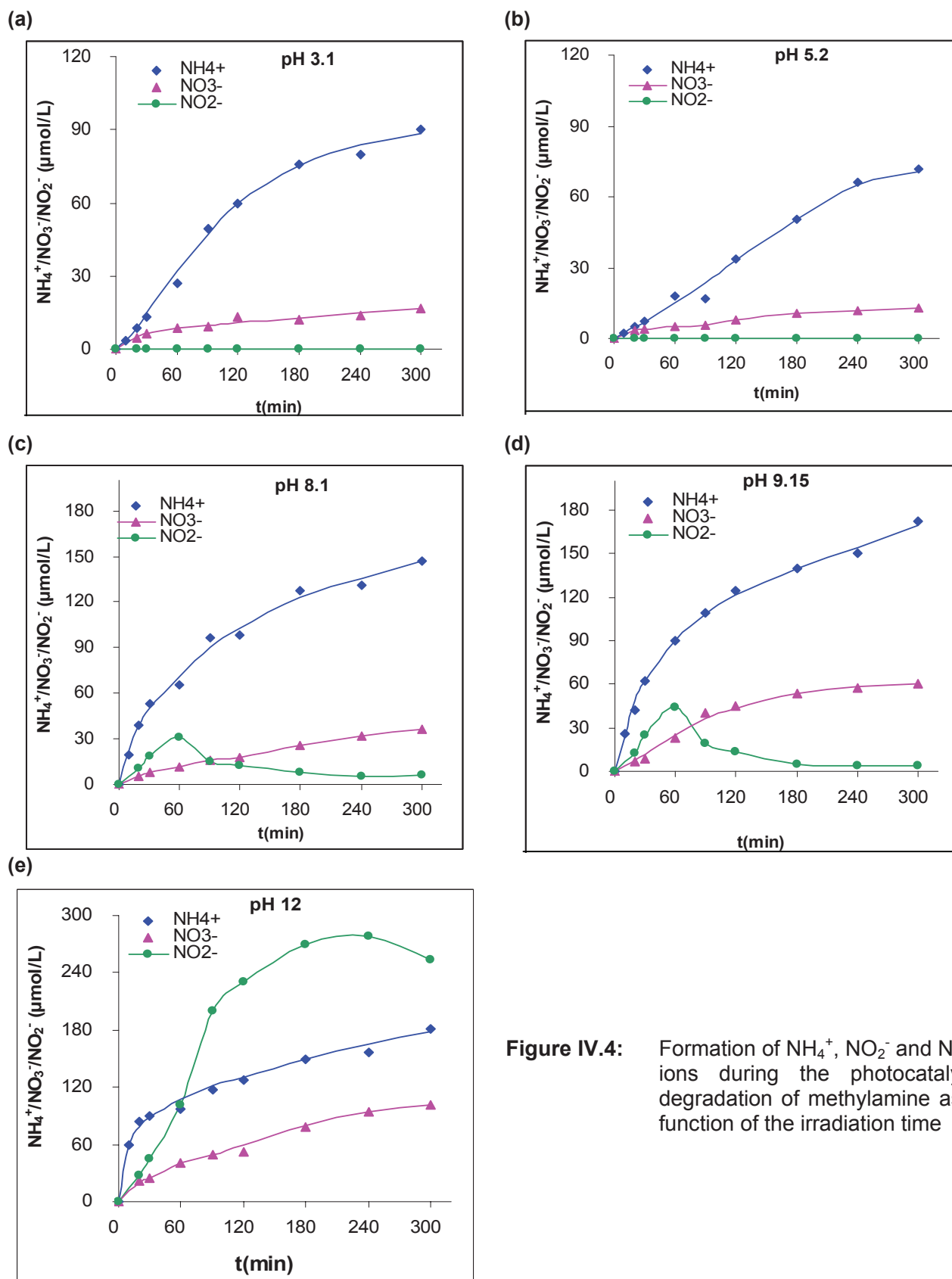
**Figure IV.3:** Amount of methylamine adsorbed per gram of TiO<sub>2</sub> (Q<sub>e</sub>) and initial rate of MA disappearance (r<sub>0</sub>) as a function of Ph

### 2.3 Effect of pH on the mineralization

The mineralization of the methylamine was monitored by measuring the formation of cationic and anionic products, such as NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and also by measuring the decrease of the total organic carbon (TOC).

#### 2.3.1 Effect of pH on nitrogen mineralization

**Figure IV.4** gives the evolution of ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) and nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) formation during the photocatalytic oxidation of MA in basic and acidic medium. Whatever the pH value, nitrogen is mainly transformed into NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions. However, at pH 12, nitrite ions were also formed in important concentrations whereas no NO<sub>2</sub><sup>-</sup> was observed at pH 3.1 and 5.2. A low concentration of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> was observed at pH 8.1 and 9, in contrast with a high concentration at pH 12. These results are in agreement with those of Kim and Choi [5], who reported that the high formation of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> at pH 12 is due to the addition of OH<sup>•</sup> radicals on the lone-pair electron of N-atom. Furthermore, Bravo et al. [7] proposed that, at strongly basic pH values, competition for surface sites by OH<sup>-</sup> inhibits adsorption of NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, which might explain its accumulation during time and its low oxidation rate. The absence of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> for the pH range (3.1-5.2) can be explained by considering the OH<sup>•</sup> rate constant on protonated MA.



**Figure IV.4:** Formation of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$  ions during the photocatalytic degradation of methylamine as a function of the irradiation time

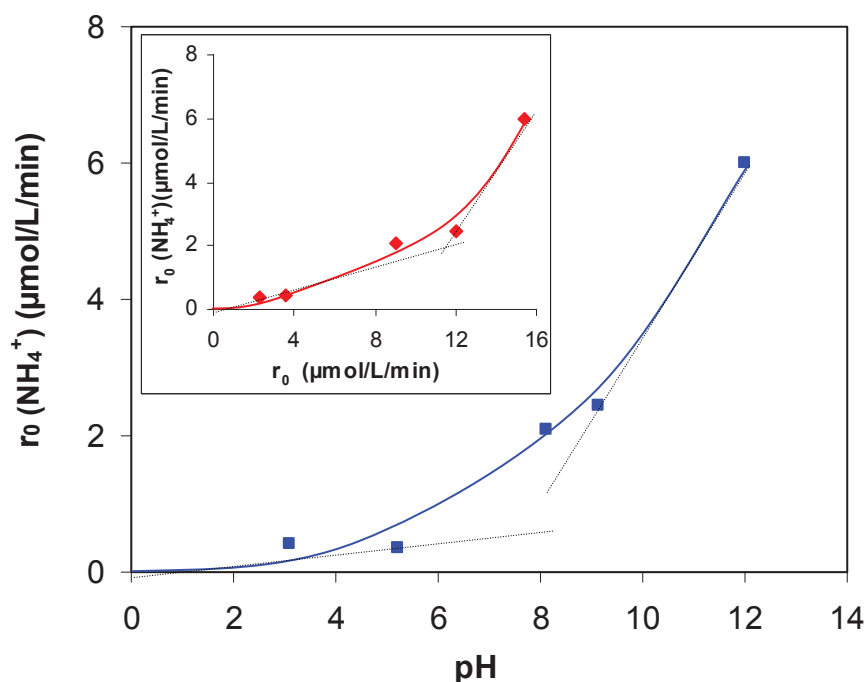


**Figure IV.5** shows the evolution of initial rates of ammonium apparition  $r_0$  ( $\text{NH}_4^+$ ) as a function of the initial pH solution. Insert,  $r_0$  ( $\text{NH}_4^+$ ) was represented as a function of the initial rate of MA disappearance.

The order of initial rates of formation of  $\text{NH}_4^+$  ions is similar to that of the initial disappearance rates of MA;  $r_0$  (pH=12) >  $r_0$  (pH=9.15) >  $r_0$  (pH=8.1) >  $r_0$  (pH=3.1) >  $r_0$  (pH=5.2). Nevertheless, the initial rate of formation of  $\text{NH}_4^+$ , represents about 17% of the initial rate of disappearance of methylamine at pH equal to 9.15 and about 40% at pH 12, suggesting that the C–N bond scission is not the main initial step of MA degradation but was improved at basic pH when neutral form of MA is present. In other word, the mechanism of degradation of MA is modified at pH 12 favoring the C–N breaking. These results are confirmed considering the intermediate conversion percentage of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$  ions formed (ICP) as a function of the total conversion percentage of MA (TCP) [Figure IV.6]. ICP and TCP are defined in [Eq IV.3 & IV.4]. Two other initial steps of photocatalytic degradation of MA can be suggested: the breaking of H–N or of H–C bond.

$$\text{TCP} = \frac{[\text{MA}]_0 - [\text{MA}]_t}{[\text{MA}]_0} \quad \text{IV.3}$$

$$\text{ICP} = \frac{[\text{I}]_t}{[\text{MA}]_0} \quad \text{IV.4}$$



**Figure IV.5:** Evolution of the initial rate of  $\text{NH}_4^+$  appearance as a function of the initial pH. Insert  $r_0$  ( $\text{NH}_4^+$ ) versus  $r_0$  of MA disappearance

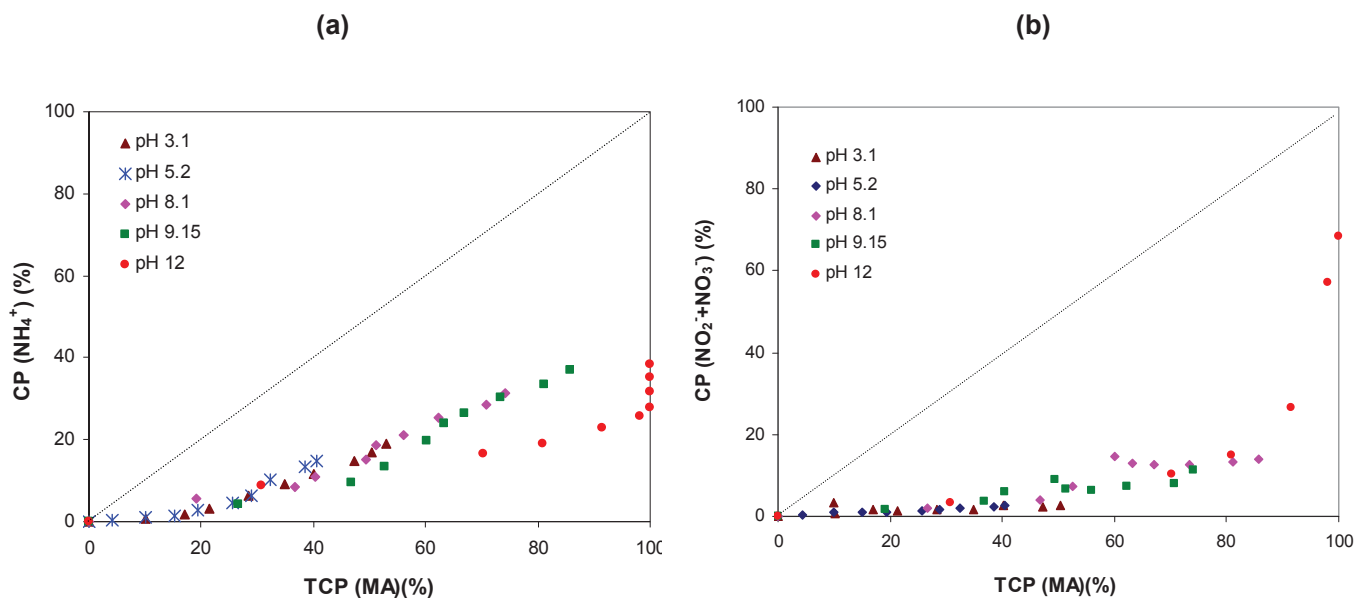
Considering the rate constant of attack of  $\text{OH}^\bullet$  on N-H or C-H [Eq. IV.5 and IV.6] given by Kantak et al [8] and the opposite bond strengths of C-H and N-H reported by Basevich et al. [9] (C-H (93.7 kcal/mol), N-H (87.2 kcal/mol)) and Higashihara et al. [10], (N-H (100.85 kcal/mol), C-H (91.77 kcal/mol)), it is difficult to predict if the main reaction was the H-abstraction from the N-atom or from the C-atom.



By considering the radical frontier density of MA at basic and acidic pH [Table IV.3] and the electrophilic character of  $\text{OH}^\bullet$  radical, at acidic pH, the attack of  $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$  should occur on C-atom (C1) [Table IV.3a], which have the most important radical frontier density and at basic pH where the neutral form is predominant, Table IV.3b shows that the nitrogen atom have the higher radical frontier density indicating that the attack of  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  should occur on the N atom.

**Table IV.3:** Radical Frontier Density of (a) cationic form ( $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ) and (b) neutral form ( $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) of MA

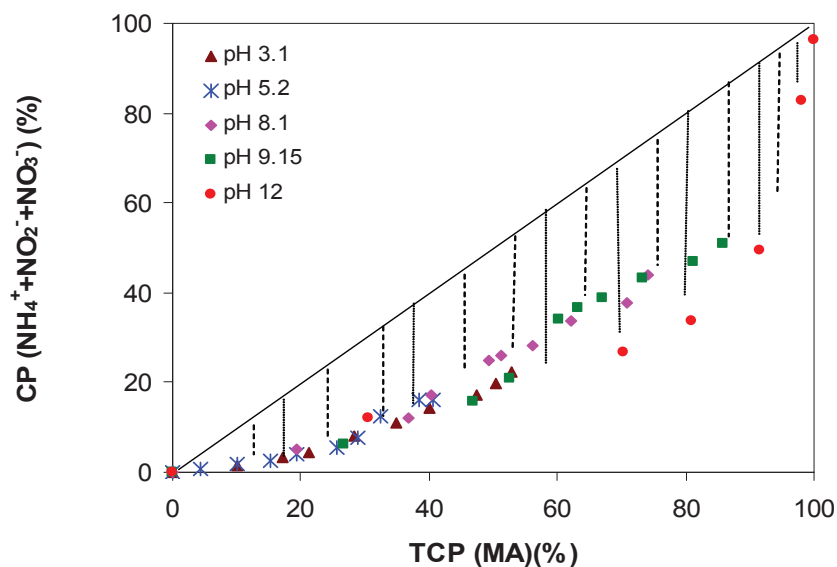
(a)		(b)	
Atom	Radical Frontier Density of $\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	Atom	Radical Frontier Density of $\text{CH}_3\text{NH}_2$
C1	<b>0.795</b>	N1	<b>0.819</b>
N2	0.276	C2	0.438
H3	0.163	H3	0.155
H4	0.162	H4	0.162
H5	0.161	H5	0.107
H6	0.148	H6	0.207
H7	0.148	H7	0.111
H8	0.147		



**Figure IV.6:** Conversion percentage of (a)  $(\text{NH}_4^+)$  and (b)  $(\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)$  as a function of total conversion percentage of MA (TCP)

Subsequently, we have represented the intermediate conversion percentage of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$  ions [ $\text{ICP}(\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)$ ] as a function of the total conversion percentage of MA (TCP) [Figure IV.7]. From **Figure IV.7** it can be noticed that some products containing N-atom are not identified. Actually, the difference between the amount of  $(\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-)$  and the diagonal of the curve  $\text{ICP}/\text{TCP}$  represents the amounts of compounds containing nitrogen atoms. In order to know the fate of these products, we have measured the TOC at different pH.

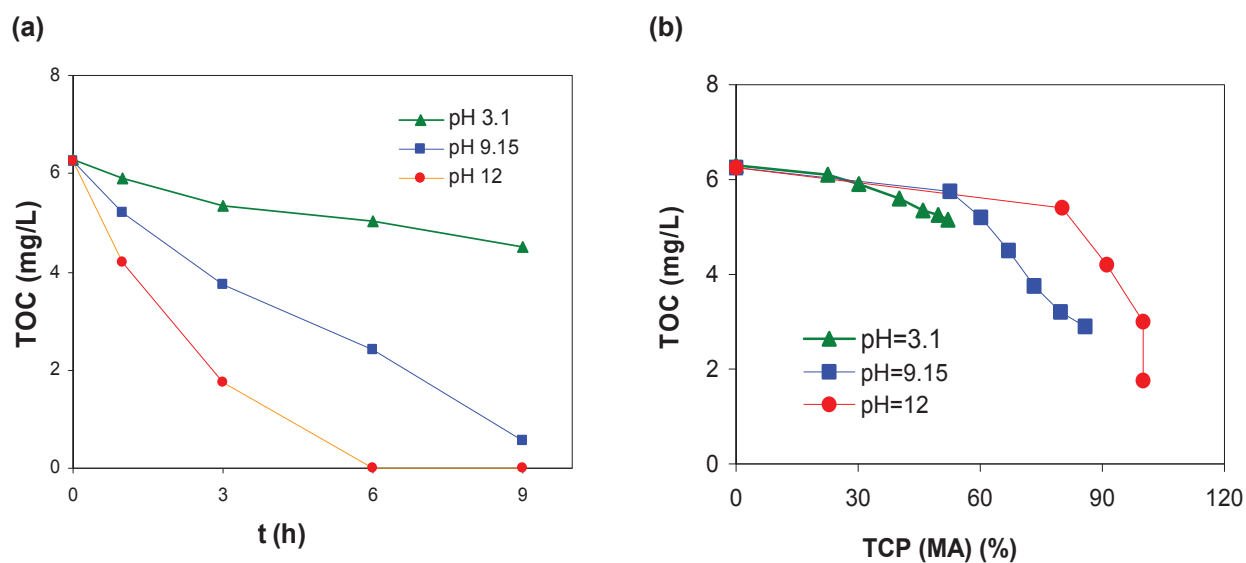
From **Figure IV.7** it seems that the global formation of  $(\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-)$  does not varied with the pH.



**Figure IV.7:** Conversion percentage of  $(\text{NH}_4^+ + \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)$  as a function of total conversion percentage of MA (TCP)

### 2.3.2 Effect of pH on carbon mineralization

**Figure IV.8a** shows that a faster mineralization was achieved at pH 12. However, whatever the pH, the disappearance of carbon appears only after about 30% of conversion of MA [Figure IV.6b] in agreement with the breaking of C-N, C-H or N-H.



**Figure IV.8:** TOC evolution as a function of (a) irradiation time and (b) total conversion percentage of MA (TCP)

### 3. Effect of UV-A radiant fluxes on methylamine degradation

The influence of UV-A radiant fluxes (6.5, 5.8 and 3.2 mW/cm<sup>2</sup>) on the photocatalytic degradation rate of different initial concentrations of methylamine (0.25, 0.5, 1, 2, 3 and 5 mmol/L) were performed under natural pH and in the presence of TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (1g/L) [Figure IV.9]. Results of MA degradation under UV-A 6.5 mW/cm<sup>2</sup> are shown in chapter III.

Figure IV.9 shows that for all MA concentrations and whatever the irradiance studied, the degradation is initially rapid, and then decreases. At high concentrations, and after almost 180 min of irradiation, the degradation becomes very slow. As already described in chapter III, for an irradiance of 6.5 mW/cm<sup>2</sup> at high concentration of MA (5 mmol/L), the total degradation of MA is not observed. This absence of total degradation has been attributed to the evolution of pH of the solution during the irradiation. Actually, the pH of the solution decrease leading to an inhibition of reaction as previously explained (paragraph 2). However, an increase of the irradiance favors the disappearance of MA.

On [Figure V.10] we represented the effect of irradiance using a low ([MA] = 0.5mmol/L) and high ([MA] = 5mmol/L) concentration of MA.

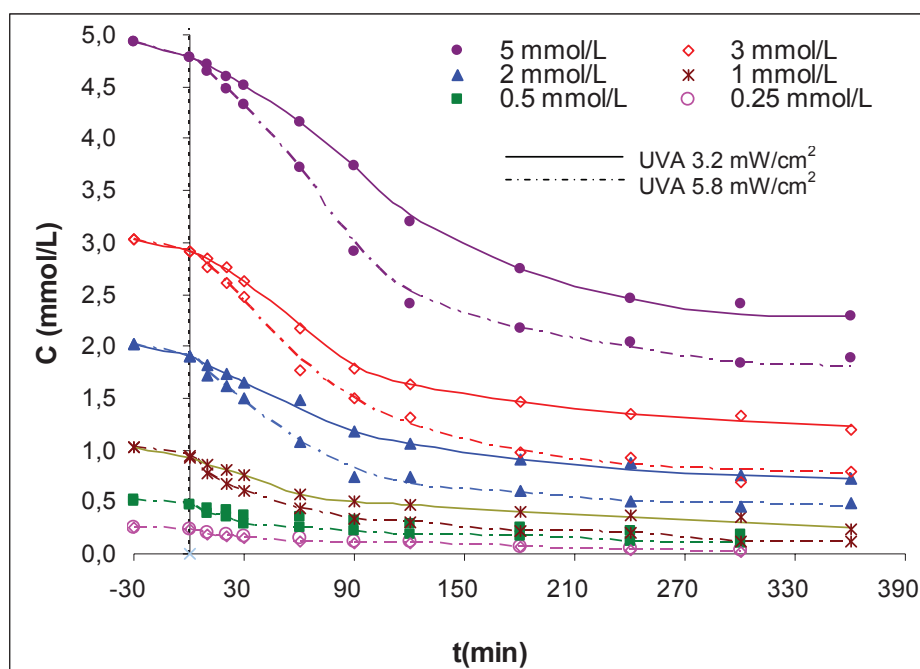
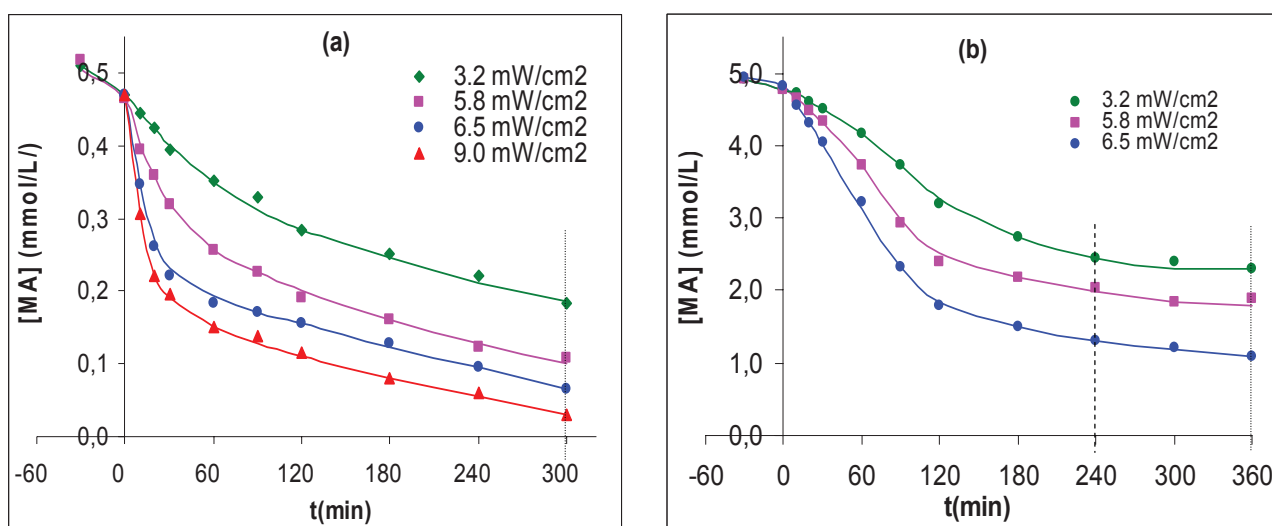


Figure IV.9: UV-A intensity effect on the photocatalytic degradation of different initial concentrations of MA at natural pH as a function of the irradiation time.

The increase of the irradiance favors the disappearance of MA. For an initial MA concentration of 0.5 mmol/L, after 300 min of irradiation at 3.2 mW/cm<sup>2</sup> the degradation reaches 60% to increase to 93 % at 9 mW/cm<sup>2</sup> [Figure IV.10a]. And for an initial MA concentration of 5 mmol/L, after 360 min of irradiation, degradation increase from 52 to 77% by increasing intensity from 3.2 to 6.5 mW/cm<sup>2</sup> [Figure IV.10b].

Even with the higher radiant flux, the photocatalytic degradation of 5mmol/L of MA decreases and reaches a plateau, almost 73% of the MA concentration was degraded after 240 min under UV-A 6.5 mW/cm<sup>2</sup>, this percentage was slowly shifted to 77% after 360 min of degradation [Figure IV.10b].

Initial disappearance rates  $r_0$  are determined for all MA concentrations at different UV-A radiant fluxes and are represented as a function of the equilibrium concentration ( $C_e$ ) of MA remaining after dark adsorption [Figure IV.11].



**Figure IV.10:** UV-A intensity effect on the photocatalytic degradation of MA at two different initial concentrations as a function of the irradiation time: (a)  $[MA]_0 = 0.5$  mmol/L, (b)  $[MA]_0 = 5$  mmol/L.

**Figure IV.11** indicates that initial disappearance rates  $r_0$  increase with the radiant flux:  $r_0 (6.5 \text{ mW cm}^{-2}) > r_0 (5.8 \text{ mW cm}^{-2}) > r_0 (3.2 \text{ mW cm}^{-2})$ . This result can be explained by considering that an increase of the radiant flux leads to an increase of the number of electron/hole ( $e^- / h^+$ ) and then of the number of active species.

Whatever the radiant flux, the initial disappearance rate  $r_0$  increases with MA concentration and then tends towards a plateau. For diluted solution ( $C_e < 0.5$  mmol/L), the initial disappearance rates  $r_0$  becomes proportional to the MA concentration at the equilibrium according to the equation IV.7:

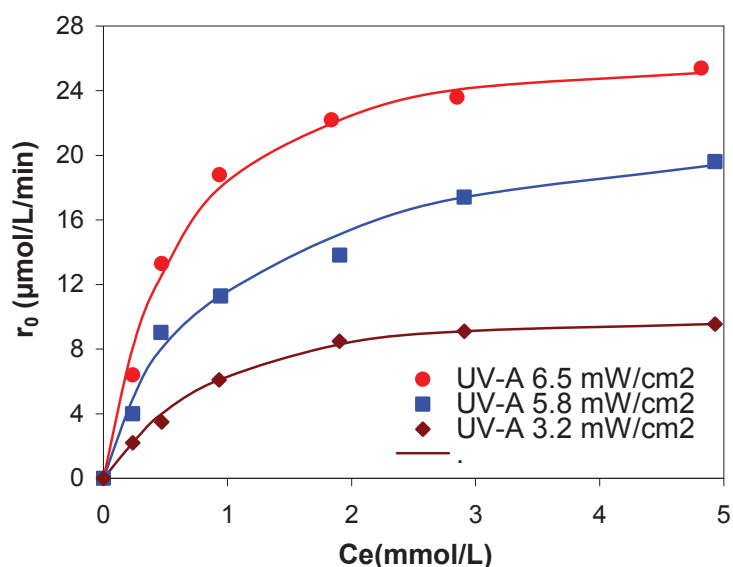
$$r_0 = k' C_e \quad \text{IV.7}$$

Where:

$k' = kK$  with  $k$  is the rate constant and  $K$  is the adsorption constant

In this case the reaction is of the apparent first order kinetics and  $k'$  values of MA at UV-A radiant fluxes of 6.5, 5.8 and 3.2 mW/cm<sup>2</sup> are respectively equal to 0.032, 0.02 and 0.01 min<sup>-1</sup>.

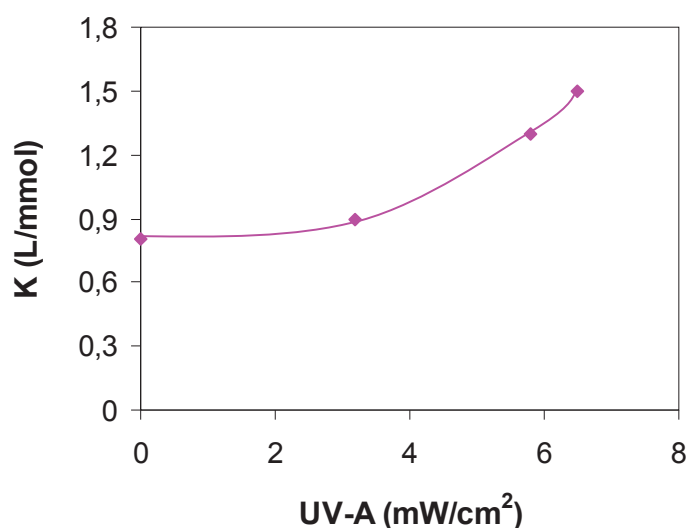
For concentrations higher than 3 mmol/L, the initial rate  $r_0$  became independent of  $C_e$ . In this case  $r_0$  is maximum and of the zero order, indicating a surface saturation in MA ( $r_0 \approx k$ ). The Langmuir–Hinshelwood kinetic model ( $r_0 = kKC_e / (1 + KC_e)$ ) is applicable.



**Figure IV.11:** Evolution of initial rate  $r_0$  of MA disappearance at different UV-A radiant fluxes (6.5, 5.8 and 3.2 mW/cm<sup>2</sup>) as a function of methylamine equilibrium concentrations  $C_e$ .

For all UV-A radiant flux, values of adsorption constant  $K$  are determined by Langmuir–Hinshelwood model and are represented in the **Figure IV.12**. Under dark condition, the adsorption constant  $K$  was determined by Langmuir model and was reported from chapter III.

**Figure IV. 12** shows that there is not a significant difference between the adsorption constant  $K$  in the dark condition and under the lower radiant flux value (UV-A=3.2 mW/cm<sup>2</sup>). This difference becomes more important with increasing UV-A radiant flux;  $K$  seems to increase as a function of radiant flux. This behaviour can be attributed to a modification of active sites under UV-A irradiation probably due to the variation of the electronic properties of the TiO<sub>2</sub> surface under UV ( $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$  and  $\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}^{\cdot-}$ ).

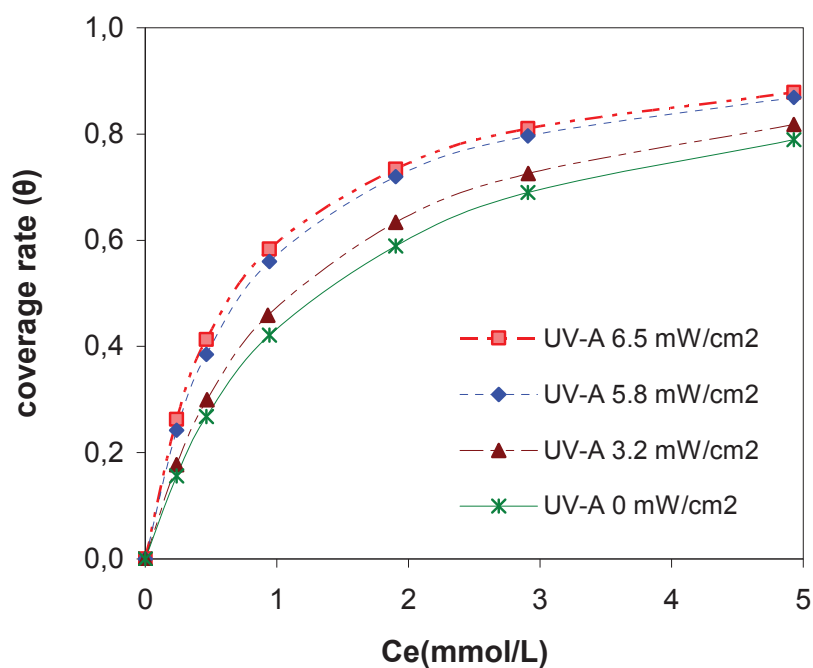


**Figure IV.12:** Evolution of adsorption constant  $K$  as a function of UV-A radiant fluxes

From the value of adsorption constant, we determined the TiO<sub>2</sub> surface coverage rate  $\theta$  in dark (Eq. III.4) and under UV condition (Eq. III.5) [**Figure IV.13**].

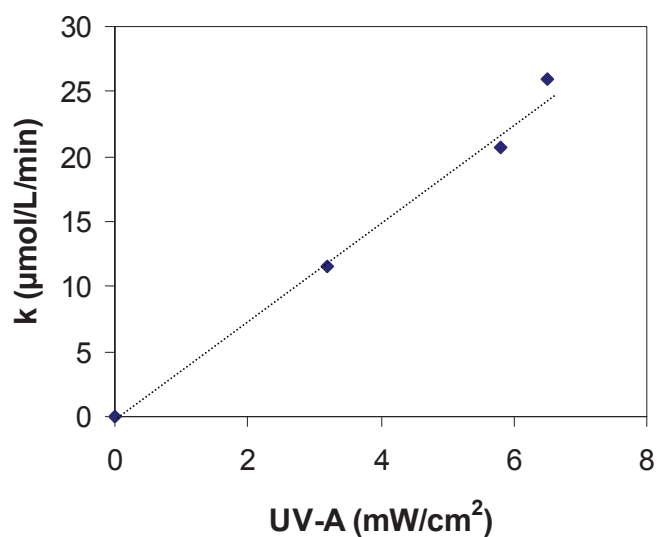
The TiO<sub>2</sub> surface coverage rate  $\theta$  in dark and under UV conditions are not similar. The difference between the coverage rate in dark and under UV becomes more important with increasing the radiant flux. This difference between dark and UV-A is of about 3% for an irradiance of UV-A 3.2 mW/cm<sup>2</sup> and increases to almost 10% under UV-A 6.5 mW/cm<sup>2</sup>.





**Figure IV.13:**  $\text{TiO}_2$  surface coverage rate ( $\theta$ ) in the dark ( $\text{UV-A}=0 \text{ mW/cm}^2$ ) and under UV conditions ( $\text{UV-A}= 6.5, 5.8, \& 3.2 \text{ mW/cm}^2$ ) as a function of methylamine equilibrium concentrations  $C_e$ .

As expected, **Figure IV.14** shows that the rate constant  $k$  is proportional to the radiant flux confirming the photo-induced nature of the activation of the catalytic process [11].



**Figure IV.14:** Evolution of rate constant  $k$  as a function of UV-A radiant fluxes

#### 4. Comparison between UV-A and UV-B irradiations on MA photocatalytic degradation

The effect of ultraviolet radiations on the kinetic of the photocatalytic degradation of MA (500 $\mu$ mol/L) has been investigated at natural pH by varying the UV-irradiation domain (UV-A and UV-B) and the radiant flux of UV. A filter pyrex was used for obtaining UV-B irradiation which was composed of both UV-A (320 nm <  $\lambda$  < 400nm) and UV-B (280nm <  $\lambda$  < 320nm) The percentage corresponding to each wavelength was represented in the **Table IV.4**. Control experiments were carried out under UV-A and UV-B irradiations in the absence of TiO<sub>2</sub>.

**Table IV.4:** Percentage of UV-A and UV-B radiant flux

UV-B (mW/cm <sup>2</sup> )	% UV-B	% UV-A
9	33%	67%
5.8	26%	74%
3.2	25%	75%

No significant degradation of MA was observed in the absence of catalyst, due to the fact that MA absorbs only wavelengths lower than 250 nm. The exclusive photoactivation of the catalyst for a true heterogeneous photocatalytic regime was conserved.

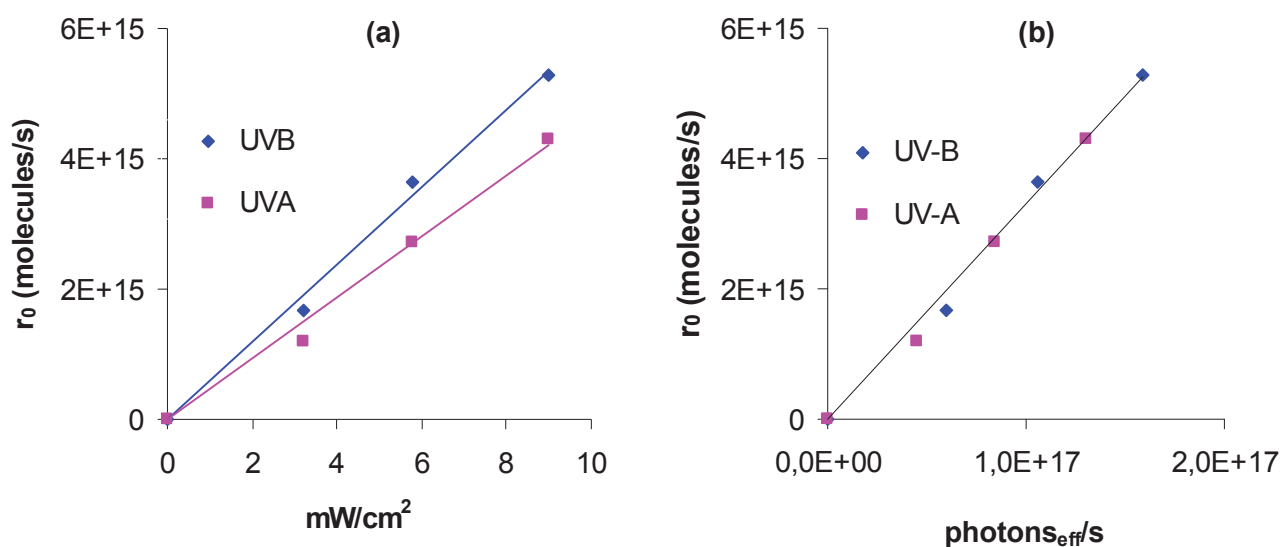
In order to compare the effect of UV-A and UV-B irradiation, initial disappearance rates  $r_0$  of MA were represented as a function of the radiant flux (mW/cm<sup>2</sup>) and of the efficient photonic flux (photons<sub>eff</sub>/s) [**Figure IV.15**].

**Figure IV.15a** shows that at same radiant flux, UV-B irradiation is more efficient than UV-A radiation for the removal of MA. For example at the same radiant flux of 5.8 mW/cm<sup>2</sup>,  $r_0$  of MA degradation under UV-B irradiation was about 25% greater than that obtained under UV-A.

The more important initial rate  $r_0$  in the presence of UV-B compared to UV-A irradiation can be attributed to the higher absorbance of TiO<sub>2</sub> in the UV-B. Actually, TiO<sub>2</sub> Degussa P25 absorbs all UV-B wavelengths and only about 63% of UV-A wavelength (365nm) emitted by our lamp HPK-125. In other words extinction coefficient is 0.63 lower at 365 nm than at 320 nm [**Figure IV.16**]. Our results are in agreement with those of McMurray et al. [12] which have studied the photocatalytic oxidation of formic acid under UV-A and UV-B

irradiation, and have reported that the increase in oxidation rate with UV-B is due to the higher extinction coefficient of  $\text{TiO}_2$  at shorter wavelengths and/or the promotion of conduction band electrons to higher more stable states, thus reducing the rate of recombination of charge carriers.

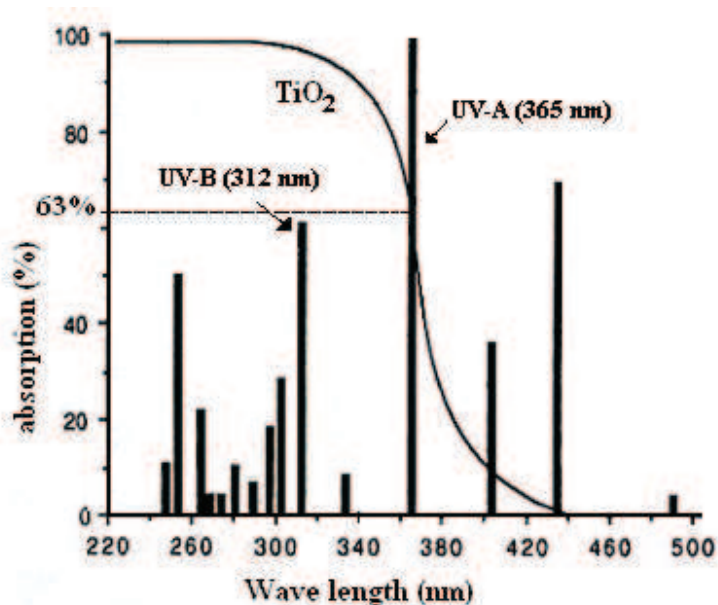
**Figure IV.15a** illustrates that whatever the nature of UV, the initial disappearance rate  $r_0$  increases linearly with radiant flux. This linear correlation between radiant flux and  $r_0$  was due to the fact that increasing the incident photon flux level increases the production rate of electron-hole pairs and subsequently of radicals, which play a crucial role in the photocatalytic degradation of methylamine in aqueous suspensions of  $\text{TiO}_2$ .



**Figure IV.15:** Evolution of initial rate  $r_0$  and quantum yield as a function of (a) radiant flux ( $\text{mW/cm}^2$ ) and (b) efficient photonic flux ( $\text{photons}_{\text{eff}}/\text{s}$ )

Ollis et al. [13] and Herrmann et al. [11] have reported that with light intensity lower respectively than  $20$  and  $25 \text{ mW/cm}^2$ , the reaction rate is first-order in intensity ( $r$  varies as  $I$ ) because absorption of photons is first-order in intensity, at intermediate level of intensity, reaction rate becomes proportional to  $I^{0.5}$  indicating a too high value of the flux leading to an increase of the electron-hole recombination rate, and for higher intensity reaction rate is constant.

**Figure IV.15b** indicates that by considering the number of effective photons,  $r_0$  is independent of UV domain, indicating that at the same efficient photonic flux we have the same number of molecule degraded. The number of efficient photons corresponding to each UV-A and UV-B irradiations was determined taking on consideration that  $\text{TiO}_2$  absorbs all UV-B wavelengths and only 63% of UV-A wavelength at 365nm.



**Figure IV.16:** Absorption spectrum of  $\text{TiO}_2$

The slope of the curve in Figure IV.15b gives the quantum yield  $\rho$  of the reaction, defined as the number of molecules degraded per second caused by photons absorbed by  $\text{TiO}_2$  per second.

$\rho$  is expressed as [11]:

$$\rho = \frac{\text{reaction rate}}{\text{efficient photonic flux}} = \frac{r}{\varphi_n} \quad \text{IV.8}$$

Where:

$r$ : reaction rate (molecules  $\text{s}^{-1}$  or  $\text{mols/s}$ )

$\varphi_n$ : Efficient photons  $\text{s}^{-1}$  or efficient Einstein  $\text{s}^{-1}$  (1 Einstein=1 mol of photons)

$$\varphi_n = \frac{\Phi S}{E N_A}$$

IV.9

$\Phi$ : radiant flux ( $\text{W}/\text{cm}^2$  or  $\text{J}/\text{s}/\text{cm}^2$ )

$E$ : radiant flux energy (J/photon)

$N_A$ : Avogadro's number ( $6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

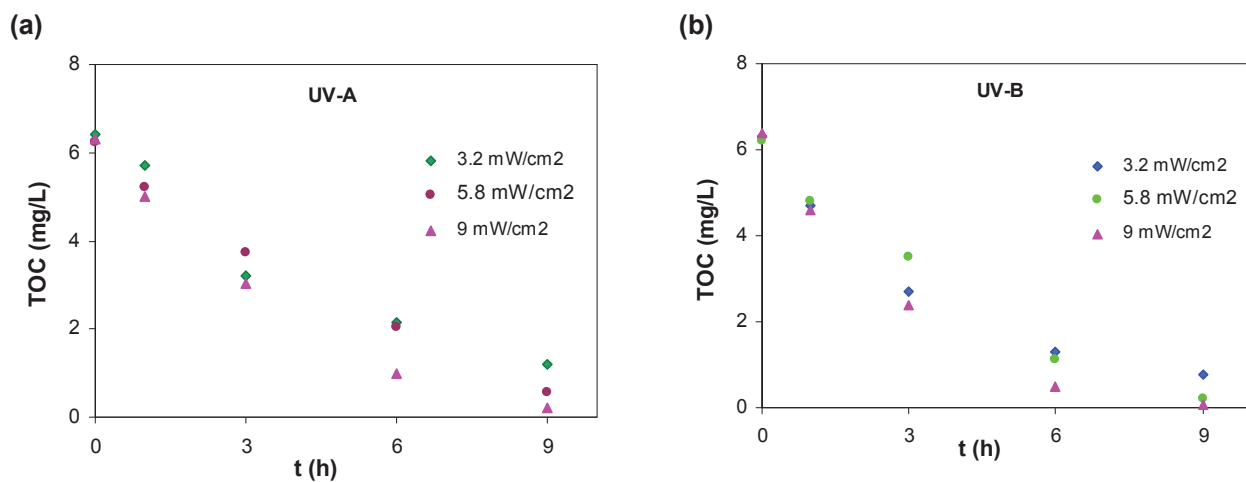
$S$ : surface of our optical window ( $12.5 \text{ cm}^2$ ).

The quantum yield is equal to 3.3%, it means that 96.7% of ( $e^-/h^+$ ) pairs generated under UV recombined. The quantum yield is independent of the number of photons in our conditions, in agreement with Ollis et al [13] which have reported that at low intensity the quantum yield is a constant, and at higher levels it decreases as  $I^{-0.5}$  indicating an efficiency penalty for sufficiently intense lamps or concentrated solar sources. For more high intensity they found that the quantum yield varies as  $I^{-1}$ , because an increasing of the incident photon flux level increases the production rate of electron-hole pairs, which increases the opportunity for the ( $e^-/h^+$ ) recombination, In other word the relative number of the photoinduced carriers taking part in the redox reaction on the surface decreases [14].

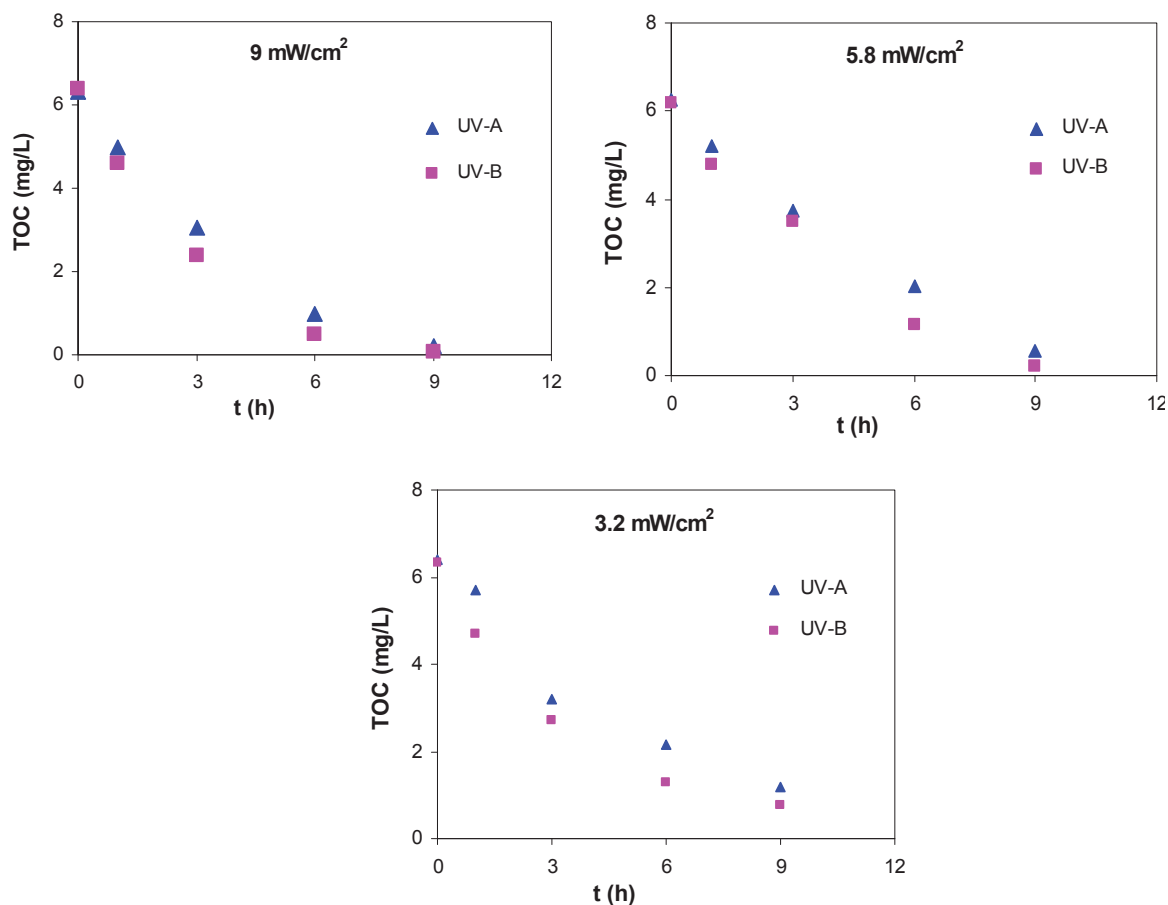
. However, the study of Kormann et al. [15] on the photocatalytic degradation of chloroform in aqueous suspensions of  $\text{TiO}_2$  reported that for  $I_a(310\text{-}380 \text{ nm}) = 2.5 \cdot 10^{17} \text{ photons/s}$  the quantum yield at  $\lambda=330\text{nm}$  is inversely proportional to the square root of the incident light intensity. They explain this result in terms of a direct competition between a second- order recombination of surface-bound  $\text{OH}^*$  and the rate-determining reaction of surface-bound  $\text{OH}^*$  with chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) suggesting that the incident photon flux level used in the experiment was in the limiting range for the induction of carriers in the particles.

#### 4.1 TOC measurement

TOC analyses were also made under both UV-A and UV-B irradiation. **Figures IV.17(a,b)** show that at different radiant fluxes of UV-A and UV-B, TOC decreases with irradiation time, showing a total mineralization after 9h at  $9\text{mW}/\text{cm}^2$ . At the same radiant flux, only a small effect of the nature of ultraviolet on the TOC evolution was observed [**Figure IV.18**]



**Figure IV.17:** Amount of TOC disappeared during the degradation of MA at different UV-A and UV-B intensities



**Figure IV.18:** Comparison of UV-A and UV-B effects on TOC mineralization at the same radiant flux

## 5. Conclusion

It has been shown (i) the importance of pH on the rate and mechanism of degradation of methylamine used as model molecule of linear amines, and (ii) the efficiency of UV-A and UV-B photons on this reaction.

Regarding the pH effect, the non-protonated form of MA present at pH 12 with a large electron density on the lone-pair electron of nitrogen is rapidly degraded by the electrophilic radicals  $\text{OH}^\cdot$ . Below pH 9, the initial disappearance rate is directly related to the amount of MA adsorbed, in accordance with the electrostatic interactions due to surface charges of  $\text{TiO}_2$  and the cationic form of MA.

Photocatalytic mechanism of methylamine degradation is dependant of pH.  $\text{NH}_4^+$  is initially predominantly formed, but the formation of nitrite ions increases at basic pH in agreement with electronic density of different atoms.

Concerning the effect of the nature of UV irradiations, it has been shown that UV-B is more efficient than UV-A due to the higher absorbance of  $\text{TiO}_2$  in the UV-B domain and then more formation of active species. However, taking into account the absorption of  $\text{TiO}_2$  in the UV-A and UV-B domains, it was shown that the quantum yield (ratio between the number of molecules degraded and the number of absorbed photons) does not depend on the nature of UV and remains constant and equal to 3.3 %.

## References

- [1] C. Hu, J.C. Yu, Z. Hao, P.K. Wong, Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes, *Applied Catalysis B: Environmental* 46 (2003) 35-47.
- [2] N. Jaffrezic-Renault, P. Pichat, A. Foissy, R. Mercier, Study of the effect of deposited platinum particles on the surface charge of titania aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis, and labeled-ion adsorption, *The Journal of Physical Chemistry* 90 (1986) 2733-2738.
- [3] C. Guillard, E. Puzenat, H. Lachheb, A. Houas, J.-M. Herrmann, Why inorganic salts decrease the TiO<sub>2</sub> photocatalytic efficiency, *International Journal of Photoenergy* 7 (2005) 1-9.
- [4] A. Kachina, S. Preis, G.C. Lluellas, J.Kallas, Gas-phase and aqueous photocatalytic oxidation of Methylamine: The reaction pathways, *International journal of Photoenergy* 2007 (2007) 6.
- [5] S. Kim, W. Choi, Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>4-n</sub><sup>+</sup> (0 ≤ n ≤ 4) in TiO<sub>2</sub> Suspension: The Role of OH Radicals, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 2019-2025.
- [6] George V. Buxton, Clive L. Greenstock, W. Phillip Helman, Alberta B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (<sup>•</sup>OH/O<sup>-</sup>) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513-780.
- [7] A.G. Bravo, J.; Dome`nech, X.; Peral, J. , Some aspects of the photocatalytic oxidation of ammonium ion by titanium dioxide., *J. Chem. Res* (1993) 376-377.
- [8] M.V. Kantak, K.S. De Manrique, R.H. Aglave, R.P. Hesketh, Methylamine oxidation in a flow reactor: Mechanism and modeling, *Combustion and Flame* 108 (1997) 235-265.
- [9] V.Y. Basevich, S.M. Kogarko, A.M. Tyurin, *Khim.Fiz* 2(1) (1983) 113.
- [10] T. Higashihara, W.C.J.r. Gardiner, S.M. Hwang, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 1900.
- [11] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129.
- [12] T. A.McMurray, J. A.Byrne, P. S. M.Dunlop, E. T.McAdams, Photocatalytic and electrochemically assisted photocatalytic oxidation of formic acid on TiO<sub>2</sub> films under UVA and UVB irradiation *Journal of Applied Electrochemistry* 35 (2005) 723-731.
- [13] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 1522-1529.
- [14] L. Sun, J.R. Bolton, Determination of the Quantum Yield for the Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in TiO<sub>2</sub> Suspensions, *J. Phys. Chem* 100 (1996) 4127-4134.
- [15] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions, *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 494-500.





## Chapter V

---

**Solar photocatalysis: A green technology for  
*E. coli* contaminated water disinfection.  
Effect of concentrations and types  
of suspended catalysts.**



## Chapter V

---

### **Solar photocatalysis: A green technology for *E. coli* contaminated water disinfection. Effect of concentrations and types of different suspended catalyst.**

#### **1. Thermal effect of sunlight on *E. coli* inactivation in the absence of photocatalyst**

Sunlight consists of light and heat, which are the main microbial decontaminating factors. In order to separate the effects of these two factors, and study only the thermal effect of sunlight, reactors are covered by aluminium paper and exposed outside to the solar irradiation. Before solar exposition, a control sample was taken and kept at room temperature (24–26 °C) in the dark. Another bottle reactor was maintained inside in lab-temperature (24–26 °C) for monitoring the *E. coli* cultivability in the dark.

To avoid any possible effect of osmotic stress on bacterial cultivability [1], experiments were performed in saline solutions (0.9 % wt. NaCl). The initial bacterial concentration was of  $10^6$  CFU/mL. The temperature profiles of the water in bottles reactors and the variation of the *E. coli* concentration during dark experiments inside and outside the laboratory were represented as a function of the sunlight exposure time and shown in **Figure V.1**.

For all experiments (dark, solar, and solar photocatalysis), and before adding bacteria, a sample was taken from every bottle reactor and analysed to be sure that the initial solution was not contaminated.

**Figure V.1** shows that *E. coli* concentration remained almost stable in dark condition inside the laboratory where the temperature was maintained constant during the experiment (around 25°C). However, a positive effect of the heating on the inactivation of bacteria was observed. A temperature increasing from 25 to 42°C, improves the *E. coli* inactivation which reveal their sensitivities to the high temperature. During the first two hours of heating where the water temperature is below 40°C, no bacterial inactivation was detected, whereas with temperatures above this value, bacterial inactivation rate gradually increases. Solutions in bottles reactors are heated by sunlight to sufficient temperatures to partially inactive *E. coli* cells (03/08/2010). This temperature reaches the maximum (around 42°C) after 5 hours of solar irradiation, where *E. coli* concentration decreases of about 2.5-log, indicating that temperature has also its own germicidal effect.

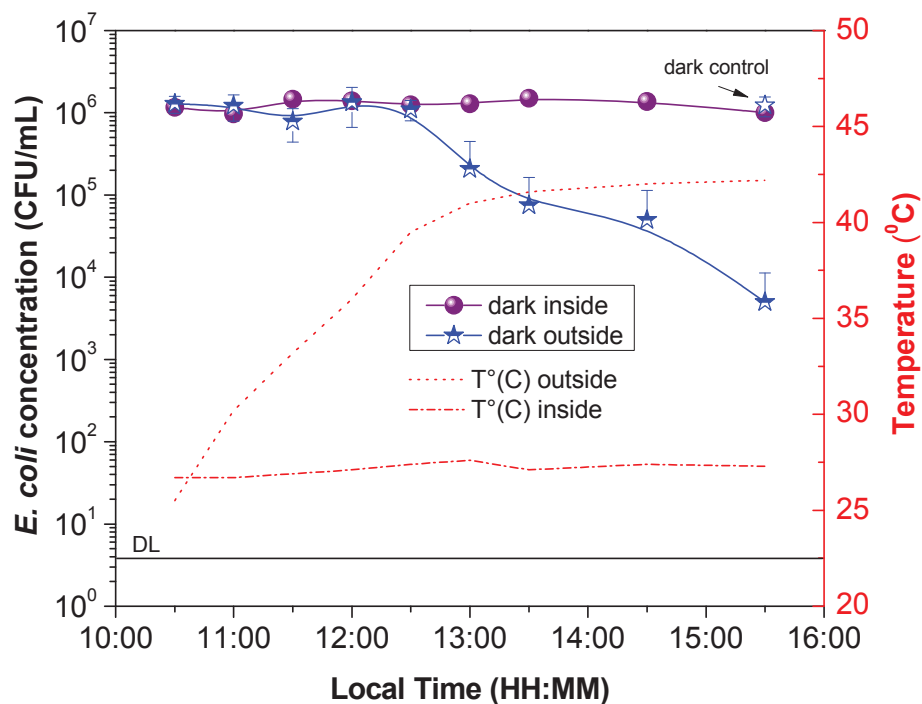
We note also, that during the last two hours of inactivation, the temperature of the solution increases very slowly, but the *E. coli* concentration continues to decrease drastically indicating that the temperature reaches is enough for bacteria inactivation.

McGuigan et al. [2, 3] have studied the roles of optical and thermal inactivation mechanisms by simulating conditions of optical irradiance and temperature. They found that the thermal inactivation of *E. coli* is absent or negligible at temperatures below 40-45°C to be more important only at water temperatures higher than 45°C.

Fujikawa et al. [4] assumed that the effect of temperature over bacteria can be described by a first order expression [Eq. V.1]:

$$-\frac{dN}{dt} = k N \quad \text{V.1}$$

Where  $N$  is the number of viable cells in the sample, and  $k$  is a constant rate of bacterial destruction that is function of temperature. The same authors found that the constants rates  $k$  of *E. coli* destruction increase with temperatures, with a value of  $6.55 \cdot 10^{-3}$  L/s at a temperature of  $56^\circ\text{C}$  to increases to  $4.7 \cdot 10^{-2}$  and  $2.69 \cdot 10^{-1}$  at respectively  $60^\circ\text{C}$  and  $64^\circ\text{C}$ .



**Figure V.1 :** Thermal effect of sunlight on *E. coli* inactivation in the absence of photocatalyst (03/08/2010). Initial bacterial concentration  $C_0 \sim 10^6$  CFU/mL. DL is the detection limit for the experiments; 4 CFU/mL.

## 2. Effect of the natural UV irradiation intensity on *E. coli* inactivation in the absence of photocatalyst

Experiments using natural UV irradiation at different intensities were performed at different days in summer (July). These experiments were generally run from 10:45 a.m. to 15:45 p.m., when the solar intensity reaches its highest levels. Samples are exposed to direct sunlight under agitation for improving oxygenation which plays an important role in solar disinfection process [5]. The results of the effect of sunlight on *E. coli* inactivation were represented as a function of the local time [Figure V.2a] and the accumulated UV energy  $Q_{UV}$  [Figure V.2b]. Temperature ( $^{\circ}C$ ) was also monitored during experiments [Figure V.2d].

**Figure V.2a** shows that *E. coli* inactivation rates are enhanced in the presence of solar radiation and increased by increasing UV-irradiation. As previously studied, IR wavelengths which are responsible of the heating of the solution do not play a significant role in the bactericidal action of sunlight, suggesting that heat was not the principal factor involved in the solar destruction of microorganisms. As represented in **Figure V.2d**, no significant difference of temperature was observed. The germicidal action seems to be due to solar radiation in the near UV range (300-400 nm) [6] However, a synergistic effect can be established when the optical and thermal inactivation processes are combined during solar disinfection leading to the a total destruction of *E. coli*.

We also note that whatever the day on which the test was made, the inactivation rate varies leading in all cases to a total inactivation. This variation is due to the solar irradiation. More the solar radiation is important (SODIS 3) more the time required for a total inactivation is low. About 3 hours are needed in the case of SODIS 3 while the experiment realized under lower intensity (SODIS 1) requires at least 5 hours.

Since those experiments were done in different days where solar intensity change from day to other, *E. coli* inactivation was represented as a function of the accumulated UV energy  $Q_{UV}$  [Figure V.2b] for better comparison.

**Figure V.2b** shows that the three curves are not totally superposed showing that solar disinfection involving optical and thermal processes is widely depends on the ambient solar conditions. The bacterial destruction rate depends of the intensity of sunlight, seasonal variations and cloud cover, the effective range of wavelengths of light, and the time of day [7], and probably of the temperature and its evolution.

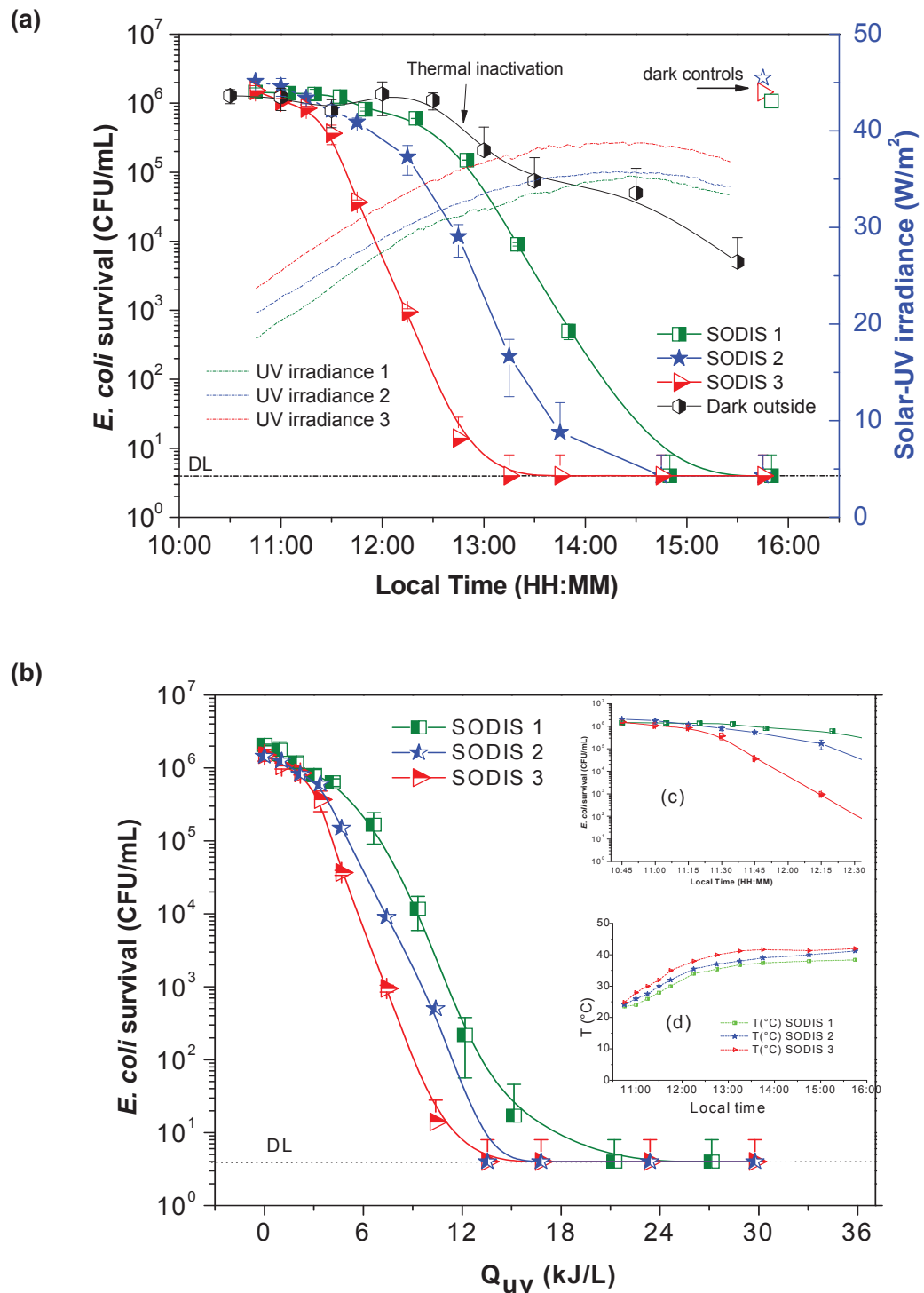
Acra et al. [7] have reported that UV-A and early visible wavelength (320-450 nm) of the sunlight spectrum are absorbed by photosensitisers that become electronically excited and react with neighbouring oxygen molecules producing highly Reactive Oxygen Species (ROS) which cause strand breakage and base changes in DNA. These toxic reactive oxygen species can also disrupt protein synthesis; and attack bacterial cells contributing to the destruction of microorganisms [8, 9].

Moreover, UV-B (290–320 nm) is known to induce direct damage to DNA via formation of the cyclobutane pyrimidine dimer (CPD) photoproduct [10]. The formation of these dimers alters gene expression and inhibit DNA replication, and causes genetic mutation [11].

Different authors [3, 12].have reported that solar disinfection is based on the pasteurizing effect of solar irradiation at high temperature (40-55°C), and the synergy effect caused by the elevated temperature and solar irradiation causing complete and irreversible inactivation of most bacterial pathogens. However, low solar irradiation and water turbidity can easily affect solar disinfection causing bacterial regrowth by photorepair mechanisms [5, 9, 13].

The three inactivation curves present a shoulder effect; the *E. coli* destruction is very slow during the first hours of irradiation and is followed by a consider enhancement of the inactivation rate. A resistance phenomenon was established. This shoulder can be explained by the self-defence and auto-repair mechanisms of *E. coli*.





**Figure V.2 :** Effect of the natural solar UV intensity on *E. coli* inactivation as a function of (a) Local time and (b)  $Q_{UV}$ .  $C_0 \sim 10^6$  CFU/mL. Open symbols are dark controls. DL is the detection limit for the experiments; 4 CFU/mL. Insert (c) focused view of Fig (a), (d)  $T(^{\circ}C)$  measurement during *E. coli* inactivation.

### 3. Influence of the amount of different photocatalysts (TiO<sub>2</sub> Degussa P25, PC 500, Ruana and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>) on *E. coli* inactivation under natural solar radiation

As previously observed, the use of only solar radiation for water disinfection is able to completely inactivate *E. coli* but it needs a long exposure time. To reduce this time, and for a practical application of this technique, different types of photocatalysts (TiO<sub>2</sub> Degussa P25, PC 500, Ruana and Bismuth tungstate (Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>)) were added to the solution in order to study their efficacy on *E. coli* inactivation under natural solar irradiation. The characteristics of these photocatalysts are represented in the Table II.1 in material and methods chapter.

Solar photocatalytic experiments were done with initial *E. coli* concentration of about 10<sup>6</sup> CFU/mL, with distilled water containing 0.9 % wt. NaCl. Results of the effect of several photocatalysts used with different concentrations ranged from 0.05 to 1g/L on bacterial inactivation under natural sunlight are shown in **Figure V.3-6**.

Before sunlight exposure, control samples were taken from glass bottles reactors to be initially examined bacteriologically, and kept at room temperature (24 -26°C) in the dark to be analysed later at the end of the experiment. Results were represented in the curve as controls. Samples were analysed at different sunlight exposure times varying from 5 to 30 minutes. Solar disinfection experiments (SODIS) were also represented.

For every photocatalyst used, the four concentrations were tested in two different days: 0.05 and 0.1 g/L were tested in the 1<sup>st</sup> day and 0.5 and 1 g/L were tested in the 2<sup>nd</sup> day. For each concentration, three replications were made at the same moment during the same day. Each point in the curve represents an average of triplicates. An example of triplicates of each catalyst is represented in **Figure V.11** and **Figure V.12** in Annexe 1. UV irradiance was measured during all experiments. It was variable from one day to another. Temperatures were also monitored during all experiments, and were represented in the same figure.

To compare the influence of catalyst concentrations on *E. coli* inactivation, all results were represented as a function of the accumulated UV energy in the photoreactor per unit of treated water volume for given periods of time during the experiment: Q<sub>UV</sub> (KJ/L).

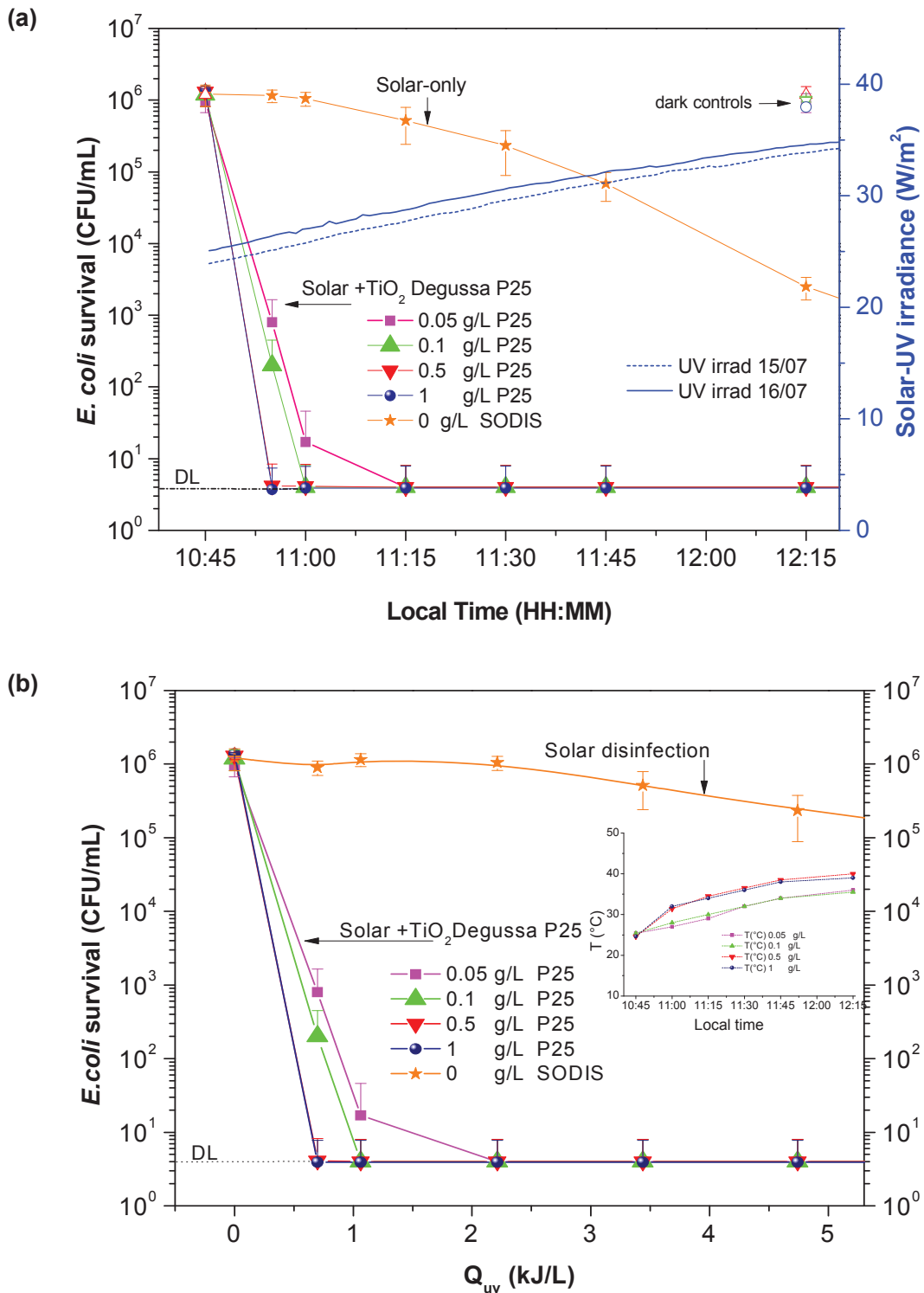
**Figures V.3-6** show that for all photocatalyst used, *E. coli* inactivation by natural solar irradiations occurs in the presence or absence of photocatalyst. Dark controls samples show that almost all the bacteria cells were still viable; confirming that the lost of their viability is due to the photocatalytic disinfection and not to the osmotic stress.

The efficiency of the photocatalytic process can be determined by the reduction of the number of cultivable bacterial cells remaining after sunlight exposure; in both cases; absence or presence of photocatalyst, the number of bacterial cells was reduced to the detection limit (4 CFU/mL). The *E. coli* inactivation by only solar radiation is strongly enhanced by the presence of the different types of TiO<sub>2</sub> where the total inactivation times were widely reduced.

As mentioned before, in the absence of catalyst the bacterial inactivation is very slow during the first hour of illumination to be faster afterward. This induction period is absent or less important in the presence of photocatalyst indicating that the high production of OH<sup>•</sup> radicals rapidly overcomes the self-defence mechanisms of the bacteria causing rapidly its destruction.

**Figure V.3(a,b)** shows that for Degussa P25, the total *E. coli* inactivation was reached using the four different catalysts concentrations under different times. The use of 0.5 and 1 g/L of Degussa P25 has given almost the same result, where about 10<sup>6</sup> CFU/mL were completely inactivated within 5 min. At lower concentrations of TiO<sub>2</sub> 0.05 and 0.1 g/L a supplementary time of respectively 15 and 30 min is necessary. During the first min of irradiation, the active species generated begins to attack the membrane causing serious damage to the bacterial outer membrane leading to the loss of its permeability [13]

Although the augmentation of catalyst concentration from 0.05 to 1g/L increase the suspension opacity, the disinfection capacity was not affected and a total *E.coli* inactivation was also reached at 1g/L. Accordingly, 0.5 g/L was considered as the optimum concentration of TiO<sub>2</sub> Degussa P25. In this optimum condition (0.5 g/L), 0.7 KJ/L of the accumulated energy Q<sub>UV</sub> was needed for a total inactivation of the bacteria [Figure V 3.b].



**Figure V.3 :** Effect of TiO<sub>2</sub> Degussa P25 concentrations on photocatalytic inactivation of *E. coli* under natural solar irradiation as a function of **(a)** Local time and **(b)** Q<sub>UV</sub>. C<sub>0</sub> ~ 10<sup>6</sup> CFU/mL. Open symbols are dark controls. DL is the detection limit equal to 4 CFU/mL. Each point is an average of triplicate. insert T(°C) measurement during *E. coli* inactivation

**Figure V.4a** show that PC500-based disinfection was achieved with all concentrations (0.05, 0.1, 0.5, and 1 g/L), where about  $10^6$  CFU/mL were completely inactivate within different exposure times. The total inactivation time decreases with increasing amounts of PC 500 photocatalyst from 90 min at 0.05 g/L to 30 min at 0.5 g/L. However, further increase of the concentration to 1g/L has a slight negative effect on the inactivation time indicating that 0.5 g/L was the most effective concentration. The increase of concentration (1g/L) can cause a screen effect.

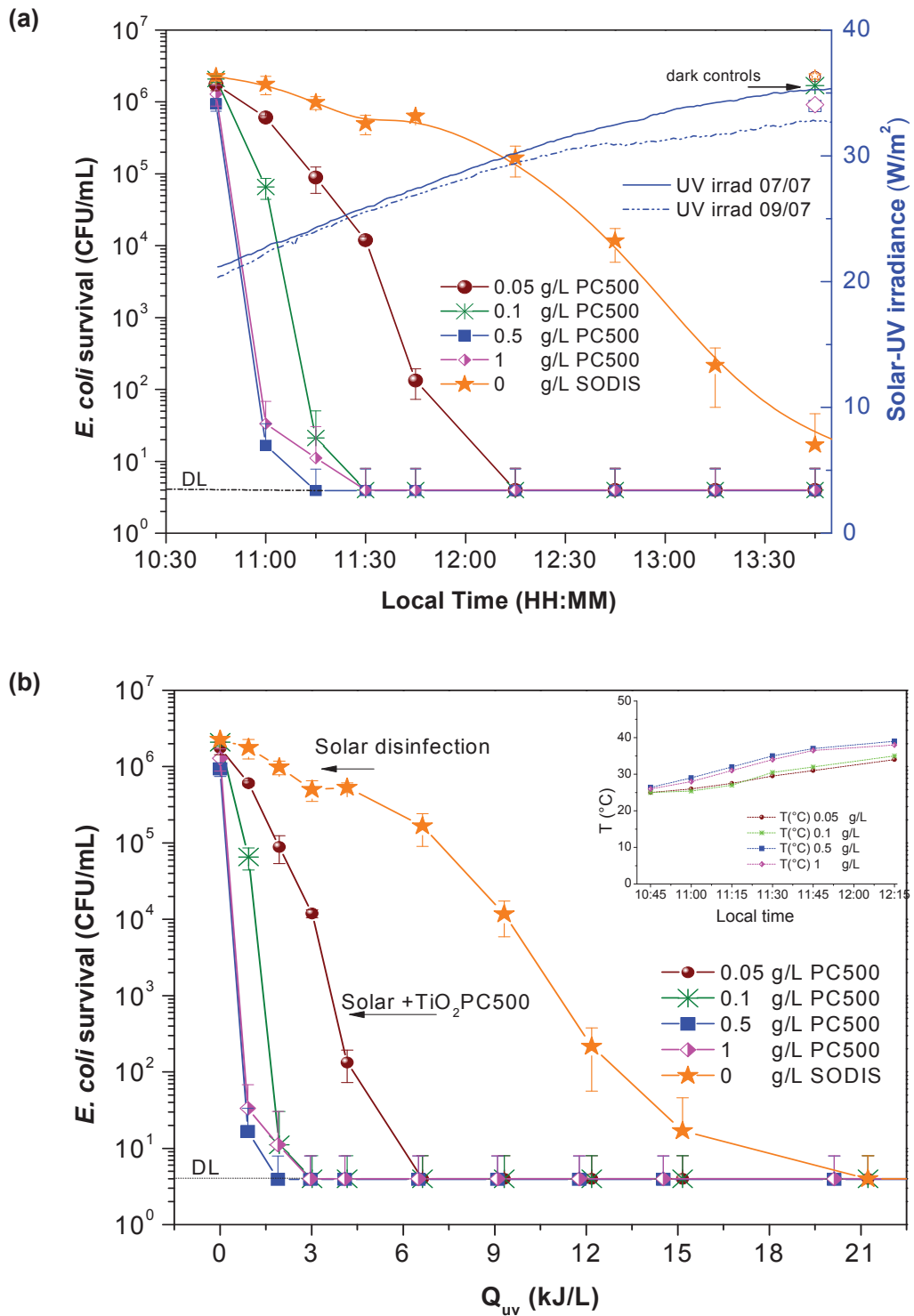
For all PC 500 concentrations tested, the photocatalytic inactivation rate was observed to be decreased in the last stage of the disinfection. For exemple, with 0.5 g/L, almost 75% of the survival *E. coli* (4.5-log) was inactivated in the first 15 min, and 25% (1.5-log) in the following 15 min suggesting the competition between the cultivable and non cultivable cells and by-products formed during the photocatalytic process [14]. The same behaviour was also observed with the photocatalytic disinfection of the fungal *F. solani* with TiO<sub>2</sub> Degussa P25 under natural solar irradiation in a small volume of distilled water (200 ml) [15].

**Figure V.4b** show that the quantity of the accumulated energy necessary for the total *E.coli* inactivation in the optimum conditions (0.5 g/L of PC 500) was equal to 1,6 KJ/L.

**Figures V.5(a,b)** show that in both cases; absence or presence of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, complete inactivation of bacteria was achieved. However, the presence of catalyst at low concentration (0.05 g/L) doesn't accelerate significantly the total solar inactivation obtained without catalyst.

As found with TiO<sub>2</sub> degussa P25 and PC 500, a similar behaviour was also observed with Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, where the photocatalytic disinfection efficiency is enhanced by the increase of photocatalyst concentration until 0.5 g/L, where about 7 kJ/L was needed for a total inactivation of bacteria against 12 kJ/L in presence of 0.05 g/L. However, the increase of catalyst concentration to 1g/L needed more energy for total bacterial inactivation.

These results are in agreement with the findings of Saito et al. [16] and Salih [17] suggesting that the increase of catalyst concentration increase the turbidity and then reduce the efficiency of cell inactivation. In the case of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, the particles sizes are of 3 µm and have an impact more important on the turbidity than the TiO<sub>2</sub> particles which have sizes of the order of  $8\pm 3$  nm for PC500 and ~30 nm for Degussa P25

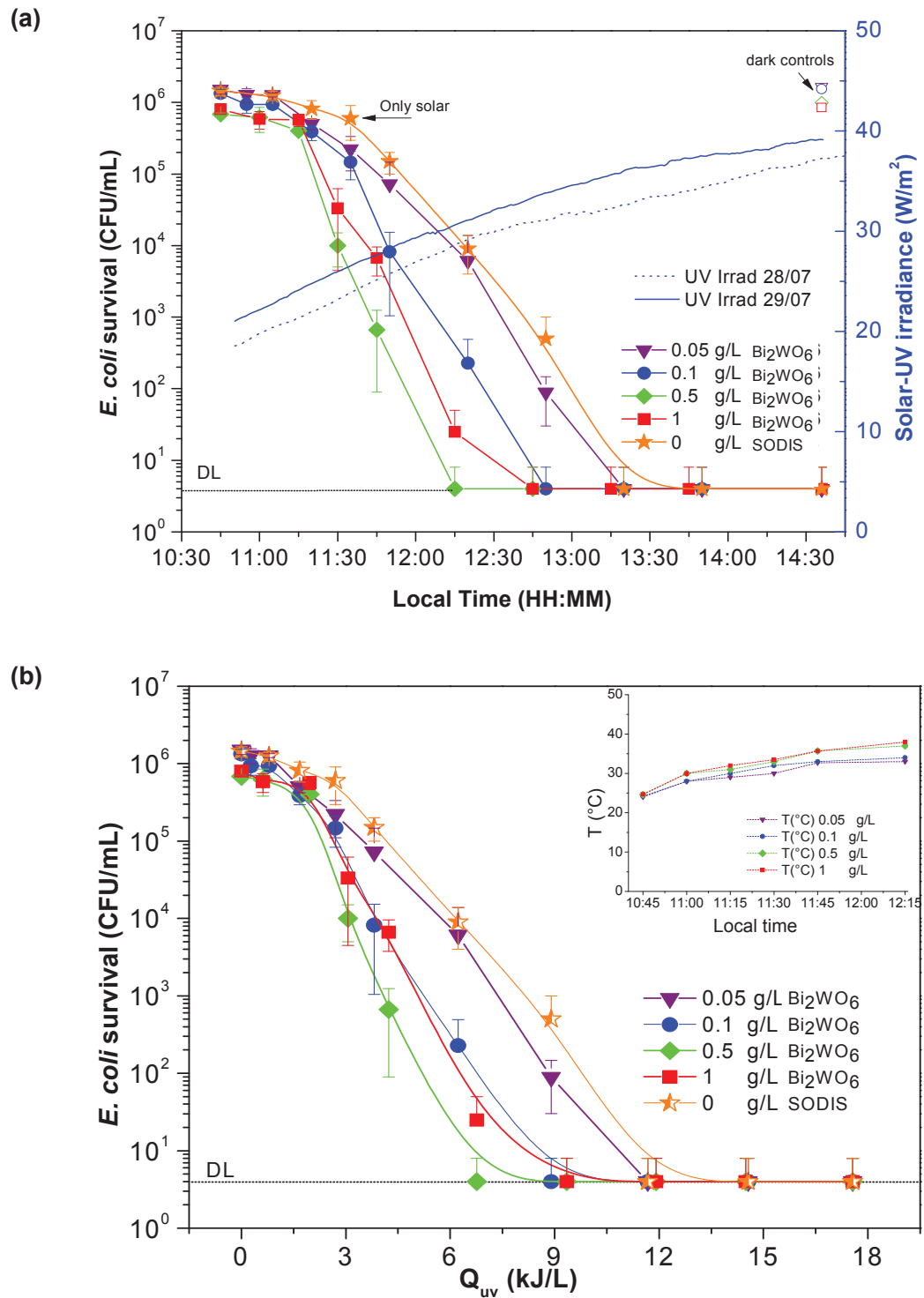


**Figure V.4 :** Effect of TiO<sub>2</sub> PC500 concentrations on photocatalytic inactivation of *E. coli* under natural solar radiation as a function of **(a)** Local time and **(b)**  $Q_{uv}$ .  $C_0 \sim 10^6$  CFU/mL. Open symbols are dark controls. DL is the detection limit equal to 4 CFU/mL. Each point is an average of triplicates. insert  $T$  (°C) measurement during *E. coli* inactivation

In presence of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ , and during the first 20-30 min (depending of the concentration) the number of bacterial cells remains almost constant, and then decreases significantly towards the end: a shoulder effect is established explained by the self-defence and autorepair process [14]. After this induction period, *E. coli* cells start to decrease significantly indicating that bacteria can not resisting more; and the anti-stress enzymes are no longer able to protect their membrane against oxidation leading to their subsequent death. The relatively large size of the powder; around 3 micrometers, can cause the shadow in which bacteria can make a refuge during the initial exposure time. Moreover, for the deactivation of bacteria, it is necessary to make the particles in contact with bacteria. In such case, a relatively large size of particles is disadvantageous. As mentioned in chapter II,  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  has a hierarchical “flakeball” shape. This flake-ball structure was kept in the initial stage, but collapsed during the reaction to give relatively high photocatalytic activity afterward [18].

**Figure V. 6a** shows that a total bacterial inactivation was also reached using Ruana within different times depending of the catalyst concentration. With 0.5 and 1g/L, *E. coli* inactivation rates were high at the beginning and then decrease: almost 3-log reduction of *E. coli* was reached during the first 30 min where the accumulated UV-energy is about 2.5 kJ/L. Up to this  $Q_{UV}$  value, inactivation of bacteria becomes slow; the photocatalytic disinfection efficiency decrease and become less effective than with the small concentrations of Ruana (0.05 and 0.1 g/L) suggesting that the few active bacteria remaining in the irradiated water are in competition for  $\text{OH}^\bullet$  with both the inactivated bacteria and the metabolites released during the photoprocess [13]. Nevertheless, the best inactivation was shown with a concentration of 0.05 g/L where a total inactivation (from  $\sim 10^6$  CFU/mL to the detection limit) was achieved within 90 min, corresponding to an accumulated UV-energy of about 10 kJ/L as shown in **Figure V. 6b**.

The greater amount of photocatalyst present can leads to the formation of several layers on the bacteria membrane which can limit light diffusion. A screen effect of photocatalyst can be occurred.



**Figure V.5 :** Effect of  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  concentrations on photocatalytic inactivation of *E. coli* under natural solar radiation as a function of (a) Local time and (b)  $Q_{UV}$ .  $C_0 \sim 10^6$  CFU/mL. Open symbols are dark controls. DL is the detection limit equal to 4 CFU/mL. Each point is an average of triplicates. insert  $T(^{\circ}\text{C})$  measurement during *E. coli* inactivation



In the case of this catalyst, we observe that is not well dispersed in solution and seems to form agglomeration, which may explain the decrease of its activity beyond 0.05 g/L. To better understand this phenomenon we have made DLS measurements (Dynamic Light Scattering), which are represented in Table V.1. It is observed that increasing the concentration, the size of the agglomerate increases which decreases the photocatalytic efficiency of the catalyst by decreasing the absorption of light and the interaction with the micro-organism. We can suggest also, that an augmentation of catalyst dose leads to a rapid saturation of the photocatalyst active site/microorganism.

**Table V.1** : Agglomerate size of Ruana photocatalyst at different concentration

Ruana concentration (g/L)	Agglomerate size (nm)
0,05	550
0,1	646
0,5	653
1	780

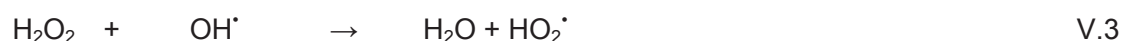
For the three photocatalysts mentioned above (Degussa P25, PC500 and  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ), the optimal concentration found was 0.5 g/L. However, the smaller concentration used 0.05 g/L was the less effective. This amount of catalyst is not sufficient to absorb all photons, and less radicals  $\text{OH}^*$  responsible of cell inactivation were generated.

Different authors have suggesting that bacterial inactivation is mainly due to oxidative radicals (mainly  $\text{OH}^*$ ) produced by irradiated  $\text{TiO}_2$  [19, 20]. The action of the radicals on the bacterial cell membrane provokes a perturbation of different cellular processes and then bacterial death [21]. Nevertheless, this small concentration of photocatalyst (0.05 g/L) was considered as the optimum for Ruana photocatalyst.

Wei et al. [22] have investigated the influence of  $\text{TiO}_2$  concentration on the rate of *E. coli* inactivation ( $\sim 10^6$  cells/mL), in the range from 0.1 to 1 g/L under constant illumination. They have found that cell cultivability decreases monotonically with the increase of  $\text{TiO}_2$  concentration, where a dose of 1 g/L  $\text{TiO}_2$  caused complete inactivation of the bacteria in less than 30 min. According to several researches, the optimal  $\text{TiO}_2$  concentration reported in the literature for *E. coli* inactivation studies is ranged from 0.25 to 1g/L [13, 14, 22].

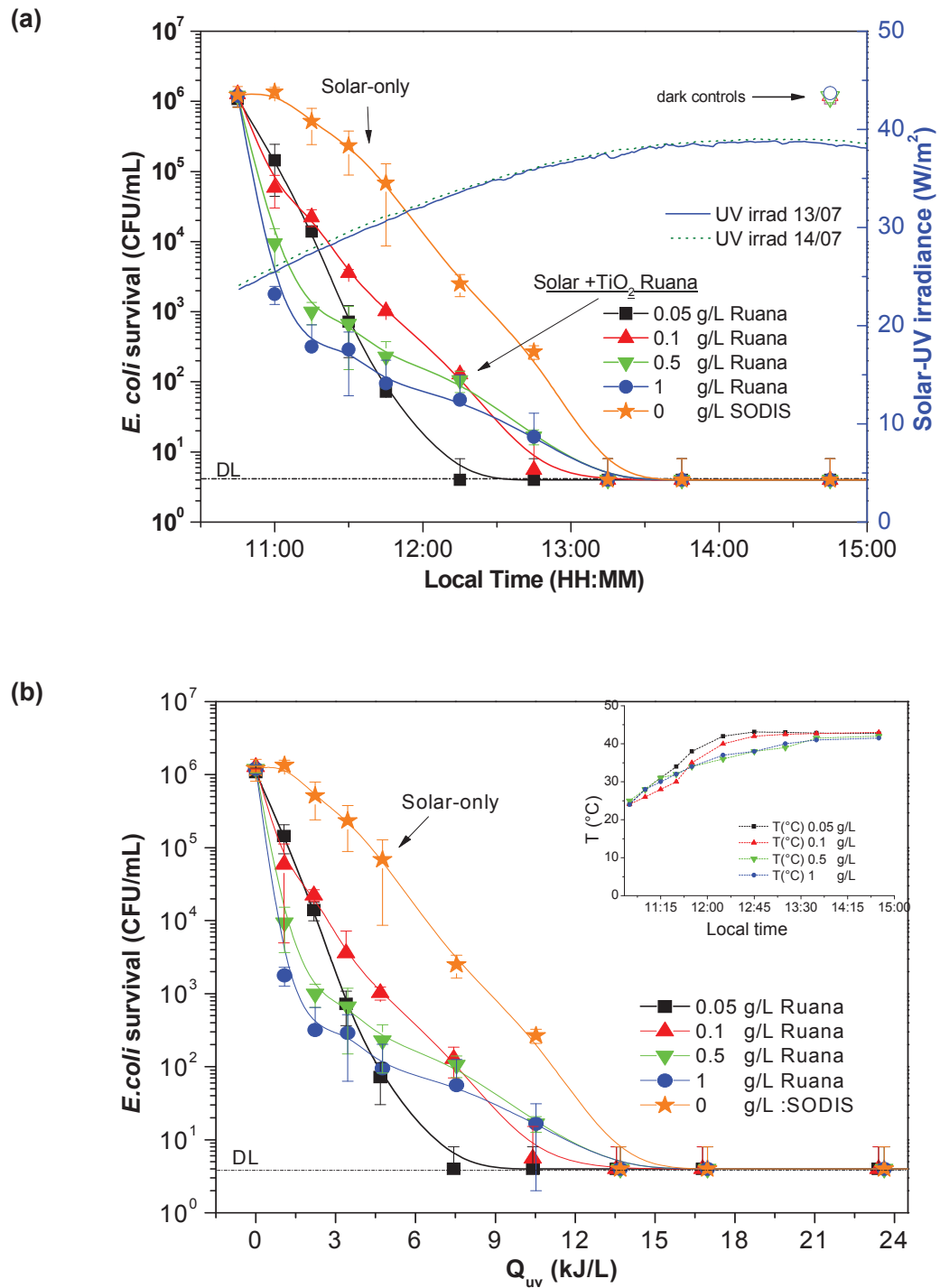
However, in photocatalytic degradation of organic compounds, the optimal TiO<sub>2</sub> concentration was found to be equal to 1g/L corresponding probably to the complete absorption of the photons by TiO<sub>2</sub> [23, 24]. In the literature, the initial rate ( $r_0$ ) for bacterial inactivation as well as for organic compound degradation increases with the amount of catalyst until reaching a plateau [13, 24].

Rincón et al. [13] have reported that at high TiO<sub>2</sub> concentrations (>1g/L) the low penetration of the light in the major part of the solution makes the photoactivity of the catalyst less effective and the direct action of light on bacteria is also reduced. They have reported also, that at high TiO<sub>2</sub> concentrations, terminal reactions [Eq V.2, 3] could also contribute to the diminution of the bacterial inactivation. According to Eq V.1 OH<sup>•</sup> will readily dimerize to form H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> producing afterwards HO<sub>2</sub><sup>•</sup> which is less reactive [25]



The bacterial inactivation kinetics obtained in this study confirms several findings that irradiated TiO<sub>2</sub> cause strong bactericidal actions toward *E. coli*. [1, 3, 8, 9, 17, 19, 20, 26-30]. However, Different bacterial killing modes have been proposed:

Matsunaga et al. [31] have proposed that the direct oxidation of coenzyme A (CoA) that inhibited cell respiration and subsequently caused her death is the first cell killing mode. On the other hand Saito et al. [16] have proposed based in their transmission electron microscopy findings that the bacterial death was caused by a significant disorder in cell permeability and the decomposition of the cell wall. Sunada et al. [32] have suggested that the cell wall damage might take place prior to cytoplasmic membrane damage. Later, Huang et al. [21] have studied the bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis and have confirmed Sunada suggestion, indicating that the initial oxidative damage takes place on the cell wall, where the TiO<sub>2</sub> photocatalytic surface makes first contact with intact cells, and then, the oxidative damage takes place on the underlying cytoplasmic membrane. Photocatalytic action progressively increases the cell permeability, and subsequently allows the free efflux of intracellular contents that eventually leads to cell death. They have reported also, that the free TiO<sub>2</sub> particles may also gain entry into membrane-damaged cells, and accelerate their killing by the attack on the intracellular component.



**Figure V.6 :** Effect of  $\text{TiO}_2$  Ruana concentrations on photocatalytic inactivation of *E. coli* under natural solar irradiation as a function of (a) Local time and (b)  $Q_{uv}$ .  $C_0 \sim 10^6$  CFU/mL. Open symbols are dark controls. DL is the detection limit equal to 4 CFU/mL. Each point is an average of triplicates. Insert  $T(^{\circ}\text{C})$  evolution during *E. coli* inactivation.

#### 4. Comparison of the solar photocatalytic activity of different types of suspended catalyst on *E. coli* inactivation

The addition of any types of catalyst to the water at any concentration accelerates the bactericidal action of solar irradiation and leads to a total disinfection within different time exposure depending of the type and concentration of catalyst [Figure V. 8]. These results are in agreement with the finding of Gumy et al. [33] who have reported that the inactivation of *E.coli* by artificial light is enhanced by the presence of different types of suspended TiO<sub>2</sub> (Degussa P-25, Millennium PC-100 and PC-500, Tayca AMT-100 and AMT-600)

**Figure V.8** show that for all concentrations used, curves present almost the same trend where TiO<sub>2</sub> Degussa P25 was found to be the most efficient photocatalyst, despite of its smaller specific surface area (50 m<sup>2</sup>/g) compared to Ruana (157 m<sup>2</sup>/g) and PC500 (326 m<sup>2</sup>/g). Even though used fixed, TiO<sub>2</sub> Degussa P25 has shown the best photocatalytic inactivation rate compared to rutile and anatase used alone [13].

Whatever the concentration used, the highest photocatalytic efficiency was obtained with Degussa P-25, while if we consider the time required for a total *E. coli* inactivation the classification of the others photocatalysts varied. At low concentration 0.05 g/L of photocatalyst, Ruana is more effective than PC500 and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>. This can be explained by considering the UV-absorption of rutile which is more important [**Figure V.7**], that might also explain that a lower Ruana concentration is necessary to absorb all photons.. For higher concentrations (0.1, 0.5, and 1g/L), PC500 (100% anatase) was shown to be the second catalyst most efficient after Degussa P25. The higher activity of anatase with respect to that of rutile could be explained by the higher aptitude of anatase (i) to photoadsorb oxygen, in O<sub>2</sub><sup>-</sup> and O<sup>-</sup> forms; (ii) to photodesorb it; and (iii) to have a lower relative electron-hole recombination rate [34]. In addition, Ruana seems to be not well dispersed, which may increase at high concentration the loss of light by scattering.

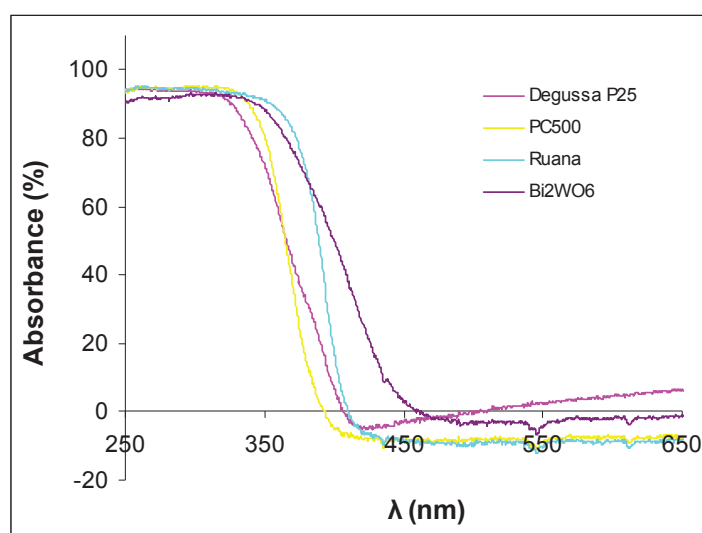
The photocatalytic disinfection may be influenced by different parameters, the absorption of photons is an important phenomenon but it is not sufficient. In fact, the contact between microorganisms and the catalyst was necessary in the photocatalytic process [28, 29] and these contacts are different depending on the point of zero charge (PZC) of the catalyst but also according to their surface. Gumy et al. [28] have shown a correlation between the *E. coli* inactivation efficiency and the PZC of the TiO<sub>2</sub>, where a better inactivation was

shown with TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (PZC=7) compared to PC500 (PZC=6.2).

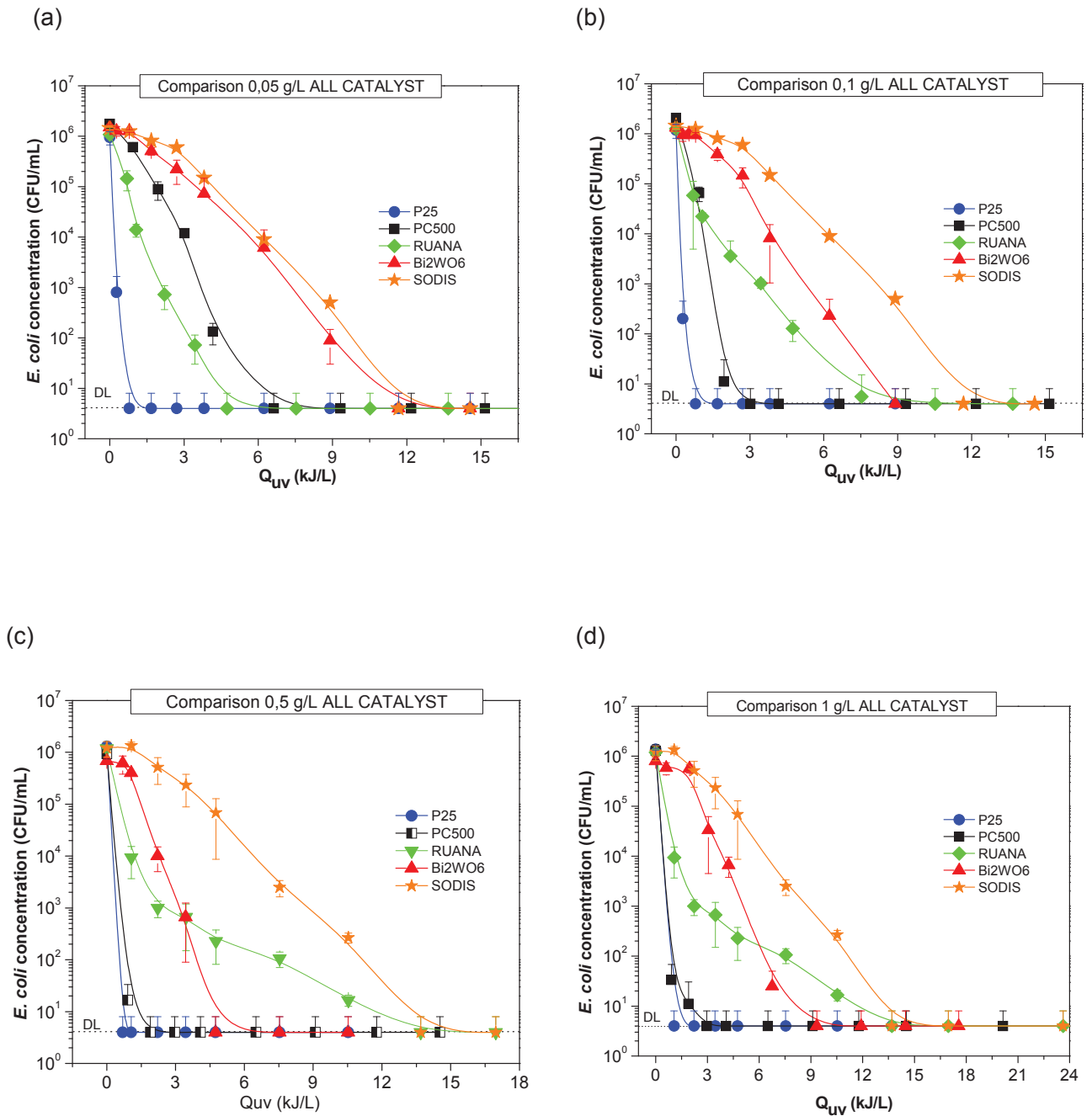
These results indicate that the specific surface area is not the principal factors influencing the bacterial inactivation rate: the surface of TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (50 m<sup>2</sup>/g) < PC500 (326 m<sup>2</sup>/g) but TiO<sub>2</sub> Degussa P25 was shown to be the most efficient, the surface of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> (20 m<sup>2</sup>/g) < Ruana (157 m<sup>2</sup>/g), but Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> is more efficient than Ruana (except at 0.05g/L).

Other parameters may also play an important role in the photocatalytic process, as the dispersion of catalyst particles in the solution which was difficult for Ruana and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> which were collapsed during the reaction, without forgetting the modification of the surface area of catalyst one times introduced in water which can play a crucial role in the photocatalytic inactivation rate. Moreover, the possibility of penetration of TiO<sub>2</sub> particles into bacterial cells and then promote direct attack on the intracellular components which can accelerate cell death [21]. Also, the density of superficial defects favouring the recombination of electrons with positive holes might be another factor influencing this activity.

Rincon et al. [13] have investigated the influence of crystalline form of immobilized TiO<sub>2</sub> on *E. coli* inactivation and they have found that fixed rutile was more efficient than anatase, explained this by several fact, among, the stronger absorption of rutile in the near ultraviolet (360–400 nm) than anatase (<380 nm); and its higher refractive index allowing more light penetration into the bacterial suspension.



**Figure V.7 :** Absorption spectrum of TiO<sub>2</sub> Degussa P25, PC500, Ruana and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>.



**Figure V.8 :** Comparison of the solar photocatalytic activity of different types of suspended catalyst on *E. coli* inactivation at the same concentrations of (a) 0.05, (b) 0.1, (c) 0.5 and (d) 1 g/L.

## 5. *E. coli* regrowth after stopping sunlight exposure

For a practical application of the photocatalytic disinfection process, it is important to verify if there's any bacterial regrowth during the subsequent dark period after stopping sunlight exposure by monitoring of bacteria population during water storage. However, the by-products photogenerated from organic matter naturally present in water or from bacterial lysis could be favorable for the subsequent bacterial regrowth during water storing in the dark.

UV-B and UV-A wavelengths can cause direct and indirect damage to DNA. UV-B direct damage can be caused by inducing the formation of DNA photoproducts, where their accumulation can be lethal to cells through the blockage of DNA replication and RNA transcription [35]. UV-A indirect damage to cellular DNA can be caused by the formation of reactive oxygen species (ROS) such as  $O_2^{\cdot-}$ ,  $H_2O_2$  and  $OH^{\cdot}$ . Actually, two mechanisms of DNA repair can be established after cells damaging: the first photorepair mechanism occurs after exposition of damaged (but not killed) cells to light wavelengths between 300 and 500 nm [36]. The second reactivation mechanism takes place in the dark and is based in the excision-resynthesis and post-replication repair processes [13].

In our study case, different samples were taken after total inactivation of *E. coli* and left in the dark, to be analysed later after 24, 48 and 72 hours.

Contrary to the SODIS treatment, where a regrowth phenomena was detected [13, 37], no bacterial regrowth was observed during the subsequent dark period (24, 48 and 72 hours) using the different types of photocatalyst ( $TiO_2$  P25, PC500 and Ruana) which is in accordance with several others findings [13, 21, 38]. The absence of bacterial regrowth indicates that radical and other oxidative species as  $H_2O_2$  generated by irradiated photocatalyst cause lethal, and sublethal damage that can never be repaired during the subsequent dark period inducing cells death. Furthermore, in these conditions, the DNA repair mechanism can't be occurred.

Huang et al. [21] have demonstrated that  $TiO_2$ -treated cells continue to lose their cultivability even at dark after UV light exposure suggesting that  $TiO_2$  particles remaining in the slurry may still retain their bactericidal activity.

## 6. Formation of anions and cations during bacterial destruction

Anions and cations released during *E. coli* inactivation using different types of suspended catalyst were monitored; sodium, ammonium, potassium, magnesium, calcium, chlorine, sulphate and nitrate. The evolution of these products as a function of time is given in **Tables V.1-4** in Annex.

No formation of sodium, magnesium, calcium, chlorine, sulphate and nitrate was observed during the first hours of photocatalytic inactivation of bacteria with different types of suspended catalysts. Only ammonium [**Figure V.9**] and potassium [**Figure V.10**] were formed with varied quantities depending of catalyst. Ammonium was already detected during *E. coli* inactivation using suspended TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 [39, 40]. Ammonium can be formed by the photocatalytic oxidation of amino acids [41] which composed the protein present in cells membranes.

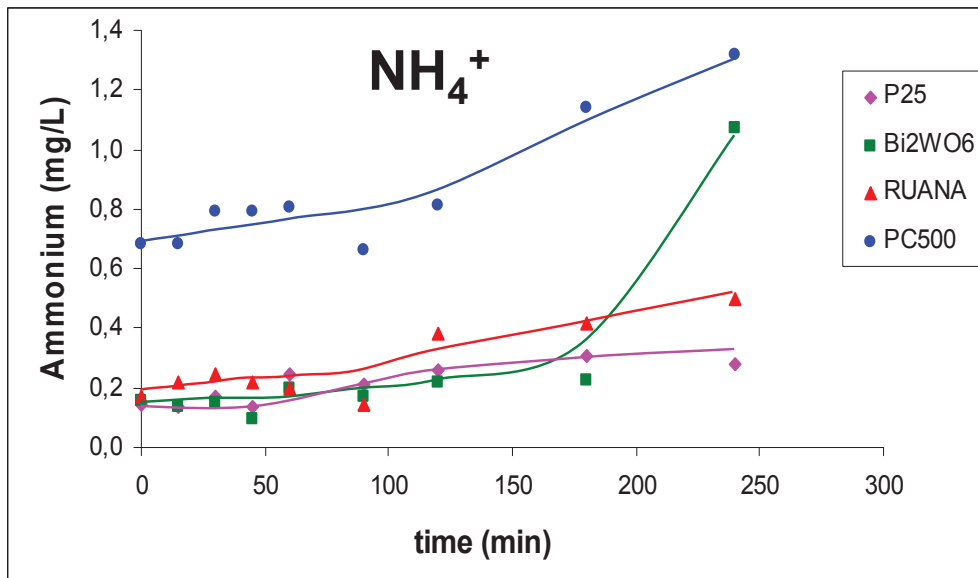
The observation of the evolution of K<sup>+</sup> during bacterial inactivation is in agreement with many previous studies [16, 42, 43]. Some authors have demonstrated that the loss of K<sup>+</sup> is followed by the loss of cell viability [42, 43], whereas others authors [16] have suggested that other disorders in cell membrane occurring after or with the K<sup>+</sup> loss can also cause cell death [**Figure V.11**].

Cell membrane damage may open a way to the leakage of inner bacterial components, as an increase in intracellular calcium ions due to the greater permeability of cell membrane to calcium ions was observed [44]. However, in our study cases, no calcium was detected among products formed during photocatalytic inactivation of *E. coli*.

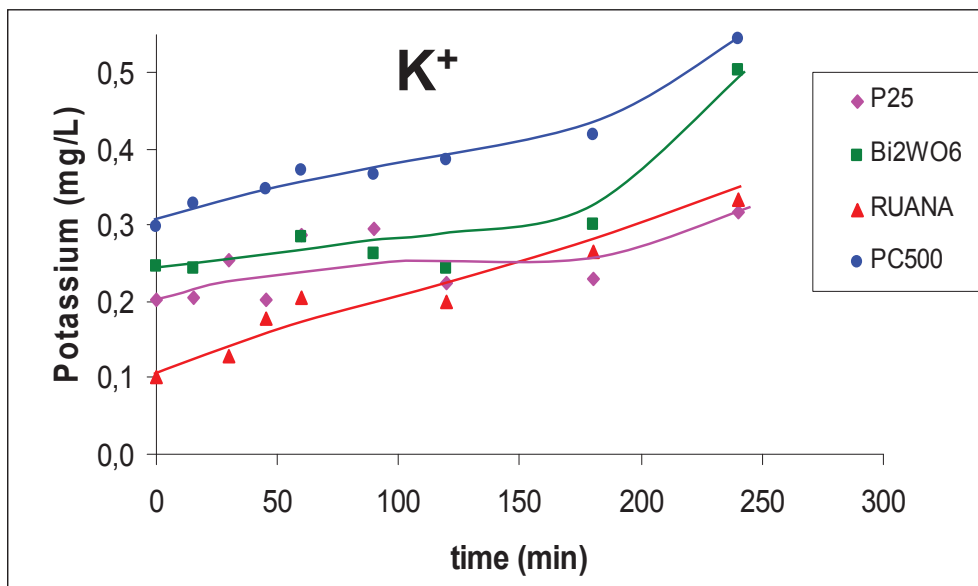
As shown before, the *E. coli* inactivation occurred during the first few minute of irradiation using TiO<sub>2</sub> Degussa P25. However, the quantities of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> formed and K<sup>+</sup> released are small related of that obtained with the others photocatalysts, suggesting that the oxidation of proteins of the membrane and the perforation of membrane (leakage of K<sup>+</sup>) does not the principal cause of bacterial inactivation.

For PC500 and Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> and after about 3 hours of irradiation where a total inactivation was achieved, leakage of K<sup>+</sup> and formation of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> are in increase. In presence of Ruana, the evolution of K<sup>+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> appear from the beginning of irradiation and seems linearly increased as a function of UV-irradiation. These results suggest different mechanisms of *E. coli* inactivation depending of the type of photocatalyst.

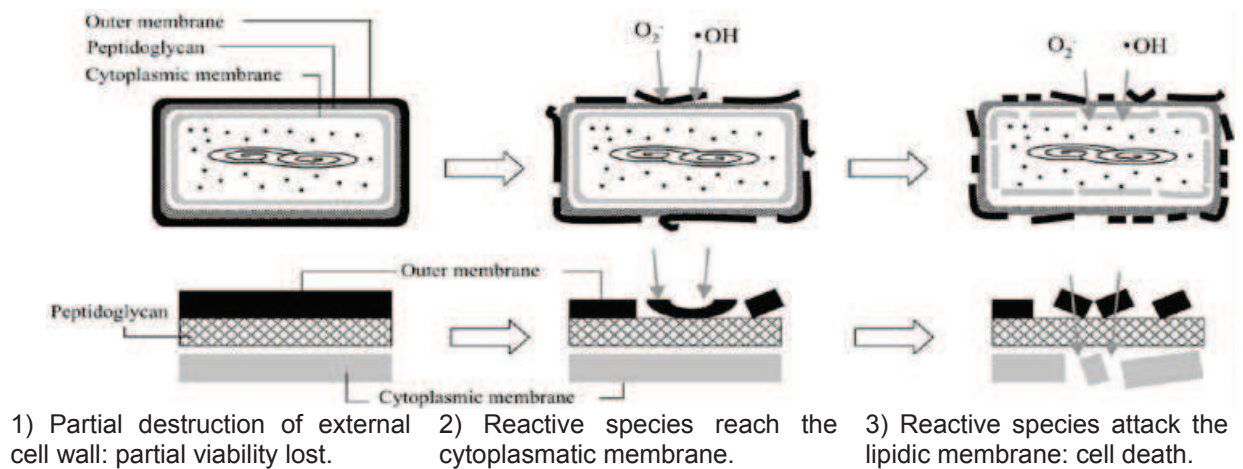




**Figure V.9 :** Formation of ammonium during bacterial destruction with different types of suspended catalyst.



**Figure V.10 :** Formation of potassium (K<sup>+</sup>) during *E. coli* inactivation with different types of suspended catalyst.



## 7. Conclusion

The inactivation of *E. coli* strain has been performed under dark and illuminated conditions in the absence (SODIS) and presence of photocatalyst. Photocatalytic disinfection experiments were carried out using different types of catalyst (Degussa P-25, PC500, Ruana,  $Bi_2WO_6$ ) under natural solar irradiation.

No *E. coli* inactivation was observed in dark condition inside the laboratory where the temperature was maintained constant ( $25^\circ C$ ). Whereas a positive effect of the heating on the inactivation of bacteria was observed. SODIS experiments (without photocatalyst) have shown that a total inactivation was reached within different times varying with the solar intensity.

The addition of any types of photocatalyst to the water accelerates the bactericidal action of solar irradiation and leads to a total disinfection within different time exposure depending of the type and concentration of catalyst. The photocatalytic disinfection efficiency is not enhanced by the increase of catalyst concentration which can cause a screen effect. For all concentrations used, Degussa P25 was found to be the most efficient photocatalyst. No bacterial regrowth was observed during the subsequent dark period (24, 48 and 72 hours) after stopping sunlight exposure using  $TiO_2$  P25, PC500 and Ruana.

The formation of anions and cations during *E. coli* inactivation was monitored by measuring the evolution sodium, ammonium, potassium, magnesium, calcium, chlorine, sulphate and nitrate during exposure time. Only ammonium and potassium were formed with varied quantities depending of catalyst.

## References

- [1] C. Sichel, J. Blanco, S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, Effects of experimental conditions on *E. coli* survival during solar photocatalytic water disinfection, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 189 (2007) 239-246.
- [2] K.G. McGuigan, T.M. Joyce, R.M. Conroy, Solar disinfection: use of sunlight to decontaminate drinking water in developing countries, *Journal of Medical Microbiology* 48 (1999) 785–787.
- [3] K.G. McGuigan, T.M. Joyce, R.M. Conroy, J.B. Gillespie, M. Elmore-Meegan, Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: characterizing the bacterial inactivation process, *Journal of Applied Microbiology* 84 (1998) 1138-1148.
- [4] H. Fujikawa, H. Ushioda, Y. Kudo, Kinetics of *Escherichia coli* Destruction by Microwave Irradiation, *Applied and environmental microbiology* 58 (1992) 920-924.
- [5] R.H. Reed, Solar inactivation of faecal bacteria in water the critical role of oxygen, *Letters in Applied Microbiology* 24 (1997) 276-280.
- [6] A. Acra, Y. Karahagopian, Z. Raffoul, R. Dajani, Disinfection of oral rehydration solutions by sunlight, *The Lancet* 316 (1980) 1257-1258.
- [7] A. Acra, M. Jurdi, H. Mu, Y. Karahagopian, Z. Raffoul, Water disinfection by solar radiation: Assessment and Application, *International Development Research Centre* 53 (1990) 65.
- [8] A.G. Rincón, C. Pulgarin, Bactericidal action of illuminated TiO<sub>2</sub> on pure *Escherichia coli* and natural bacterial consortia: post-irradiation events in the dark and assessment of the effective disinfection time, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 99-112.
- [9] S. Gelover, L.A. Gómez, K. Reyes, M. Teresa Leal, A practical demonstration of water disinfection using TiO<sub>2</sub> films and sunlight, *Water Research* 40 (2006) 3274-3280.
- [10] M.M. Lyons, P. Aas, J.D. Pakulski, L. Van Waasbergen, R.V. Miller, D.L. Mitchell, W.H. Jeffrey, DNA damage induced by ultraviolet radiation in coral-reef microbial communities, *Marine Biology* 130 (1998) 537-543.
- [11] A.B. Britt, DNA Damage And Repair In Plants, *Annu Rev Plant Physiol Plant Mol Biol* 47 (1996) 75-100.
- [12] T.M. Joyce, K.G. McGuigan, M. Elmore-Meegan, R.M. Conroy, Inactivation of fecal bacteria in drinking water by solar energy, *Applied and Environmental Microbiology* 62 (1996) 399–402.
- [13] A.G. Rincón, C. Pulgarin, Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO<sub>2</sub> concentration, *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003) 263-284.

- [14] A.K. Benabbou, Z. Derriche, C. Felix, P. Lejeune, C. Guillard, Photocatalytic inactivation of *Escherichia coli*: Effect of concentration of TiO<sub>2</sub> and microorganism, nature, and intensity of UV irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental* 76 (2007) 257-263.
- [15] P. Fernández-Ibáñez, C. Sichel, M.I. Polo-López, M. de Cara-García, J.C. Tello, Photocatalytic disinfection of natural well water contaminated by *Fusarium solani* using TiO<sub>2</sub> slurry in solar CPC photo-reactors, *Catalysis today* 144 (2009) 62-68.
- [16] T. Saito, T. Iwase, J. Horie, T. Morioka, Mode of photocatalytic bactericidal action of powdered semiconductor TiO<sub>2</sub> on mutans streptococci, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 14 (1992) 369-379.
- [17] F. Salih, Enhancement of solar inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation, *Journal of Applied Microbiology* 92 (2002) 920-926.
- [18] F. Amano, K. Nogami, R. Abe, B. Ohtani, Preparation and Characterization of Bismuth Tungstate Polycrystalline Flake-Ball Particles for Photocatalytic Reactions, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 9320-9326.
- [19] J.C. Ireland, P.Klostermann, E.W. Rice, R.M. Clark, Inactivation of *Escherichia coli* by Titanium Dioxide Photocatalytic Oxidation., *Applied And Environmental Microbiology* 59 (1993) 1668.
- [20] M. Bekbölet, C.V. Araz, Inactivation of *Escherichia coli* by photocatalytic oxidation, *Chemosphere* 32 (1996) 959-965.
- [21] Z. Huang, P.C. Maness, D.M. Blake, E.J. Wolfrum, S.L. Smolinski, W.A. Jacoby, Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 130 (2000) 163-170.
- [22] C. Wei, W.Y. Lin, Z. Zainal, N.E. Williams, K. Zhu, A.P. Kruzic, R.L. Smith, K. Rajeshwar, Bactericidal Activity of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst in Aqueous Media: Toward a Solar-Assisted Water Disinfection System, *Environmental Science & Technology* 28 (1994) 934-938.
- [23] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115-129.
- [24] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, Heterogeneous photocatalysis : an emerging technology for water treatment, *Catalysis today* 17 (1993) 7-20.
- [25] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical Reviews* 93 (1993) 671-698.
- [26] P. Zhang, R.J. Scudato, G. Germano, Solarcatalytic inactivation of in aqueous solutions using TiO<sub>2</sub> as catalyst, *Chemosphere* 28 (1994) 607-611.
- [27] P. Fernández-Ibáñez, J. Blanco, S. Malato, F.J.d.l. Nieves, Application of the colloidal stability of TiO<sub>2</sub> particles for recovery and reuse in solar photocatalysis, *Water Research* 37 (2003) 3180-3188.
- [28] D. Gummy, C. Morais, P. Bowen, C. Pulgarin, S. Giraldo, R. Hajdu, J. Kiwi, Catalytic activity of commercial of TiO<sub>2</sub> powders for the abatement of the bacteria (*E. coli*) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point, *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (2006) 76-84.

- [29] C. Guillard, T.H. Bui, C. Felix, V. Moules, B. Lina, P. Lejeune, Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis, *Comptes Rendus Chimie* 11 (2008) 107-113.
- [30] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis today* 147 (2009) 1-59.
- [31] T. Matsunaga, R. Tomoda, T. Nakajima, H. Wake, Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders, *FEMS Microbiology Letters* 29 (1985) 211-214.
- [32] K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, Bactericidal and detoxification effects of TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts, *Environmental Science & Technology* 32 (1998) 726-728.
- [33] D. Gummy, A.G. Rincon, R. Hajdu, C. Pulgarin, Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO<sub>2</sub> catalysts study, *Solar Energy* 80 (2006) 1376-1381.
- [34] A. Sclafani, J.M. Herrmann, Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 13655-13661.
- [35] W. Harm, *Biological Effects of Ultraviolet Radiation*, Cambridge University Press, Cambridge A.O (1980).
- [36] S. Li, M. Paulsson, L.O. Björn, Temperature-dependent formation and photorepair of DNA damage induced by UV-B radiation in suspension-cultured tobacco cells., *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 66 (2002) 67-72.
- [37] P. Fernández, J. Blanco, C. Sichel, S. Malato, Water disinfection by solar photocatalysis using compound parabolic collectors, *Catalysis today* 101 (2005) 345-352.
- [38] A.G. Rincón, C. Pulgarin, Absence of *E. coli* regrowth after Fe<sup>3+</sup> and TiO<sub>2</sub> solar photoassisted disinfection of water in CPC solar photoreactor, *Catalysis today* 124 (2007) 204-214.
- [39] S. Pigeot-Rémy, F. Simonet, E. Errazuriz-Cerda, J.C. Lazzaroni, D. Atlan, C. Guillard, Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets, *Applied Catalysis B: Environmental* 104 (2011) 390-398.
- [40] T.H.Bui, C. Felix, S.Pigeot-remy, J.M.Herrmann, P. Lejeune, C.Guillard, Photocatalytic inactivation of wild and hyper-adherent *E.coli* strains in presence of suspended or supported TiO<sub>2</sub>. Influence of the Isoelectric point, of the particle size and of the adsorptive properties of titania, *Journal of Advanced Oxidation Technologies* 11 (2008) 510.
- [41] L. Elsellami, F. Vocanson, F. Dappozze, R. Baudot, G. Febvay, M. Rey, A. Houas, C. Guillard, Kinetics and initial photocatalytic pathway of tryptophan, important constituent of microorganisms, *Applied Catalysis B: Environmental* 94 (2010) 192-199.

- [42] H.L. Ennis, Role of potassium in the regulation of polysome content and protein synthesis in *Escherichia coli*, Archives of Biochemistry and Biophysics 143 (1971) 190-200.
- [43] J. Meury, A. Robin, A high-affinity site for glutathione in the cytoplasm of *Escherichia coli* and its possible role in potassium retention, European Journal of Biochemistry 148 (1985) 113-118
- [44] H. Sakai, E. Ito, R.-X. Cai, T. Yoshioka, Y. Kubota, K. Hashimoto, A. Fujishima, Intracellular Ca<sup>2+</sup> concentration change of T24 cell under irradiation in the presence of TiO<sub>2</sub> ultrafine particles, Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects 1201 (1994) 259-265.
- [45] A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S.A. Rashid, Immobilisation of Titanium Dioxide onto Supporting Materials in Heterogeneous Photocatalysis: A Review, Applied Catalysis A: General In Press, Accepted Manuscript.



## **CONCLUSION GÉNÉRALE**





## CONCLUSION GÉNÉRALE

Le traitement des eaux fait partie des principales occupations de nombreux états, d'une part pour la potabilisation de l'eau, d'autre part pour la décontamination et la désinfection des effluents industriels et urbains chargés en polluants chimiques et bactériologiques. Ces polluants issus de différentes industries, chimiques, pharmaceutiques, cosmétiques, pétrolières, agroalimentaires, etc., sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine. Certains de ces polluants sont stables et par conséquent difficiles à se dégrader. D'autres parviennent à se dégrader partiellement mais en produisant des composés intermédiaires pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant initial. Au niveau bactériologique, on trouve l'augmentation des bactéries résistantes à divers processus de désinfection.

Le développement de technologies plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles, ainsi que la recherche d'alternatives pour combattre efficacement les microorganismes sont devenus nécessaires. Les POAs se révèlent de bonnes techniques pour résoudre cette problématique.

Cette thèse, avait pour but l'évaluation d'une technologie émergente, la photocatalyse hétérogène, comme alternative aux traitements traditionnels de l'eau pour la dégradation des amines et la destruction des microorganismes.

La monométhylamine (MA) et la diméthylamine (DMA) ont été choisies comme modèle de pollution chimique, et l'*E. coli* K12 comme modèle de pollution bactériologique. Ces amines (MA et DMA) sont largement employées dans l'industrie chimique pour la production des herbicides, fongicides, insecticides, etc. Ces produits sont aussi utilisés dans l'industrie pharmaceutique et pétrochimique.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la dégradation de la MA et la DMA en présence du photocatalyseur TiO<sub>2</sub> Degussa P25 sous rayonnement UV-A.

Nous avons montré que :

- Les isothermes d'adsorption à l'obscurité de ces deux composés MA et DMA sur le TiO<sub>2</sub> suivent le modèle de Langmuir.

- La quantité de MA et DMA adsorbé par  $\text{nm}^2$  de  $\text{TiO}_2$  à l'obscurité sont similaires et correspondent à environ 30% de couverture des OH couverts lorsque la saturation de  $\text{TiO}_2$  est atteinte
- Pour les deux polluants MA et DMA, les taux de recouvrement des OH de la surface de  $\text{TiO}_2$  à l'obscurité diffèrent de celui sous irradiation ( $\theta_{\text{dark}} \neq \theta_{\text{UV}}$ )
- Les vitesses de dégradation photocatalytique de MA ainsi que de DMA sont initialement rapides puis diminuent progressivement en accord avec une acidification de la solution favorisant la protonation de l'amine, forme non réactive vis-à-vis des radicaux  $\text{OH}\cdot$ .
- Ces cinétiques d'oxydation sont décrites par le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec une cinétique du premier ordre pour des concentrations inférieures à 0,5 mmol/L.
- La vitesse de dégradation de MA est plus importante que celle de DMA en accord avec son taux de recouvrement plus élevé sous UV.
- Quelle que soit l'amine étudiée, l'atome d'azote est principalement minéralisé en ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ). Les ions nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ), détectés en faible concentration sont également formés puis rapidement oxydé en nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ).
- MA a été détecté comme le produit intermédiaire majoritaire lors de la dégradation de la DMA.
- L'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ) est détecté en très faible concentration lors de la dégradation des deux polluants azotés.
- L'analyse du carbone organique total (COT) suivi au cours du temps d'irradiation montre qu'une petite quantité de carbone reste non minéralisé.
- Le mécanisme de dégradation diffère suivant la concentration initiale de MA probablement dû à une modification de pH.
- Pour les faibles concentrations de MA, le chemin réactionnel principal est l'attaque par les radicaux  $\text{OH}\cdot$ . Ce pendant, en augmentant la concentration initiale de MA, la réaction d'hydrolyse photo-assistée augmente favorisant la formation des ions  $\text{NH}_4^+$ .
- La dégradation de DMA se produit majoritairement par rupture de la liaison C-N et formation de MA, indiquant que la réaction d'hydrolyse photo-assistée est la principale voie de dégradation.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à montrer d'une part :

– l'importance du pH sur la vitesse et le mécanisme de dégradation de MA, et d'autre part: – l'efficacité des photons UV-A et UV-B.

En ce qui concerne l'effet du pH, nous avons montré que :

- En dessous de pH=9, la vitesse de dégradation est directement reliée à la quantité de MA adsorbé, en accord avec les interactions électrostatiques dues aux charges de surface de  $\text{TiO}_2$  et à la forme cationique de la fonction amine.
- A pH 12, la formation de  $\text{NH}_4^+$  (rupture de C-N) est favorisée due à une augmentation de la réaction d'hydrolyse photo-assistée. De plus l'attaque des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  sur le doublet de l'azote non protoné à pH=12 favorise la formation d'ions nitrite et nitrate.

En ce qui concerne l'effet de l'intensité et de la nature des UV, nos études ont montré que :

- Quelle que soit la nature des photons UV-A ou UV-B, la vitesse de dégradation de MA augmente avec l'augmentation de la puissance du flux lumineux.
- Les UV-B sont plus efficaces que les UV-A dû à l'absorption plus importante du  $\text{TiO}_2$  dans le domaine UV-B, conduisant à une formation plus importante de paires ( $e^-$ ,  $h^+$ ).
- En tenant compte de l'absorption du  $\text{TiO}_2$  dans les domaines UV-A et UV-B, le rendement quantique (rapport entre le nombre de molécules dégradées et le nombre de photons absorbés) ne dépend pas de la nature des UV et reste constant et égal à 0,033.

Enfin, nous avons étudié l'inactivation d'*E. coli* en absence (SODIS) et en présence de différents types de photocatalyseurs. Ces travaux ont été effectués à la Plateforme Solaire d'Almeria en présence de la lumière solaire naturelle.

Nous avons montré que :

- ◆ À l'obscurité, à l'intérieur du laboratoire et en présence du photocatalyseur, l'inactivation d' *E. coli* est négligeable.
- ◆ À l'obscurité, à l'extérieur du laboratoire (réacteur entouré par du papier aluminium), un effet positif de l'augmentation de la température a été observé sur l'inactivation des bactéries.

- ◆ En absence du catalyseur (SODIS), l'inactivation totale des bactéries est possible mais nécessite des temps très importants.
- ◆ L'addition des différents photocatalyseurs ( $\text{TiO}_2$  P25,  $\text{TiO}_2$  PC500,  $\text{TiO}_2$  Ruana ou  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) a accéléré l'effet bactéricide du rayonnement solaire utilisé seul (SODIS) conduisant à une diminution très importante du temps nécessaire pour la désinfection totale.
- ◆ Le temps nécessaire pour l'inactivation totale de l'*E. coli* dépend du type ainsi que la concentration du photocatalyseur utilisé.
- ◆ L'augmentation de la concentration du photocatalyseur au-delà de 0.5 g/L n'engendre pas une diminution du temps de la désinfection de l'eau.
- ◆ Pour tous les types de photocatalyseurs utilisés, aucun phénomène de reviviscence bactérien n'a été observé après l'arrêt de l'exposition solaire durant au moins 72 heures.
- ◆ Les ions ammonium et potassium ont été détectés pendant l'inactivation photocatalytique de *E. coli* avec des quantités variant selon le type de catalyseur, suggérant d'une part la rupture de la paroi du microorganisme et d'autre part l'oxydation des protéines présentes dans la membrane externe. Aucune formation de sodium, magnésium, calcium, chlore, sulfate et nitrate n'a été observée.

La photocatalyse est une technologie prometteuse pour la désinfection et la décontamination des eaux. L'utilisation de l'énergie solaire, une source d'énergie inépuisable, ainsi que des substances non toxiques (photocatalyseurs), rend de ce procédé une alternative durable et écologique aux agents de désinfection traditionnels. Ce procédé peut être considéré comme une technologie verte. Néanmoins, le photocatalyseur doit être enlevé après le traitement. Un post-traitement sera donc nécessaire ; il consiste en une étape de séparation solide-liquide. Des travaux dans ce domaine seront donc nécessaires.

## **ANNEXES**

---



## Annexe 1

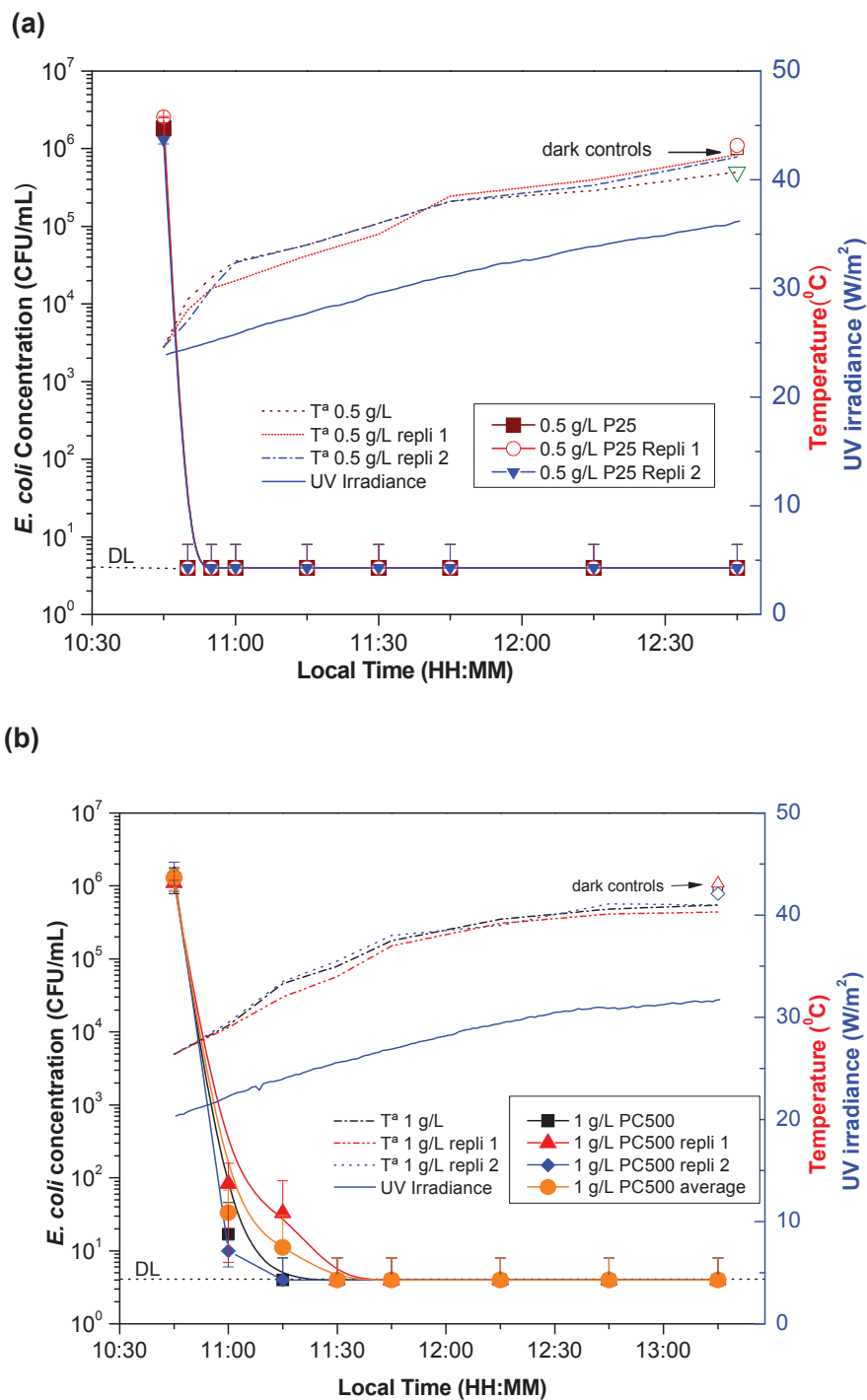
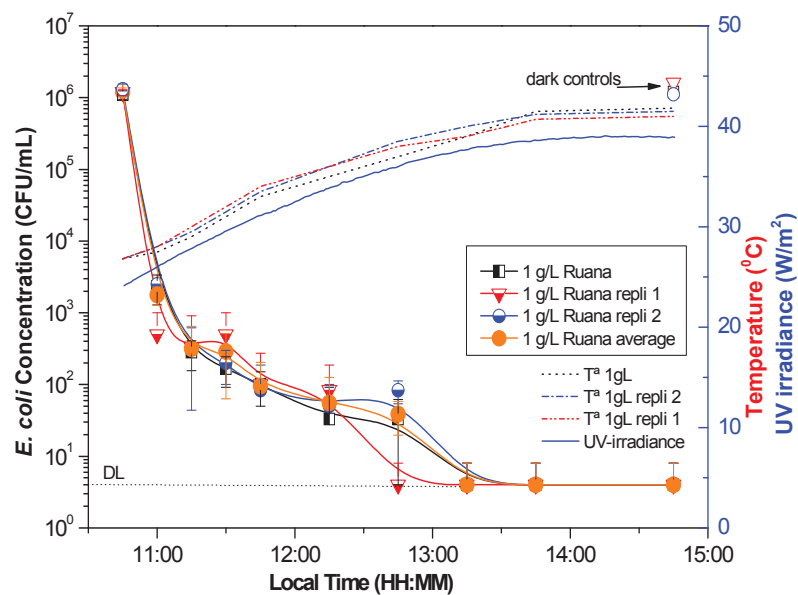


Figure V.11 : Three replicates and average of *E. coli* inactivation with  $\text{TiO}_2$  (a) Degussa P25 and (b) PC500.



(c)



(d)

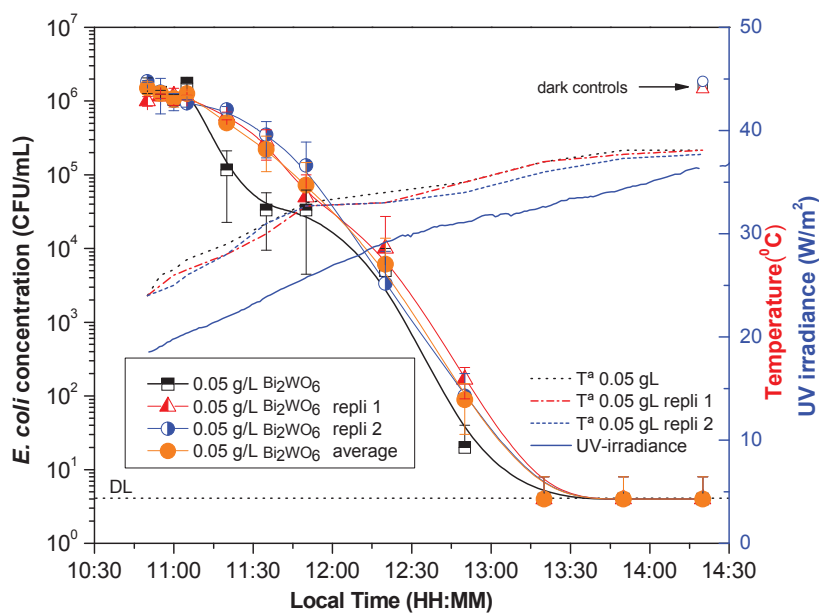


Figure V.12 : Three replicates and average of *E. coli* inactivation with (a)  $\text{TiO}_2$  Ruana and (b)  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$

**Annexe 2****Table V.1 :** Ions released during the photocatalytic inactivation of *E. coli* by 1g/L of Degussa P25

<i>Ions (mg/L)</i>	<i>T-0 min</i>	<i>T-15</i>	<i>T-30</i>	<i>T-45</i>	<i>T-60</i>	<i>T-90</i>	<i>T-120</i>	<i>T-180</i>	<i>T-240</i>
<i>Sodium</i>	4,19	4,15	3,94	3,92	4,15	3,90	3,78	3,81	3,77
<i>Amonium</i>	<b>0,14</b>	<b>0,14</b>	<b>0,17</b>	<b>0,13</b>	<b>0,25</b>	<b>0,21</b>	<b>0,26</b>	<b>0,30</b>	<b>0,28</b>
<i>Magnesium</i>	0,33	0,33	0,28	0,26	0,36	0,26	0,29	0,30	0,31
<i>Potassium</i>	<b>0,20</b>	<b>0,21</b>	<b>0,25</b>	<b>0,20</b>	<b>0,29</b>	<b>0,29</b>	<b>0,22</b>	<b>0,23</b>	<b>0,32</b>
<i>Calcium</i>	1,00	0,98	0,85	1,03	1,13	0,92	0,92	1,01	1,11
<i>chlorine</i>	6,32	6,15	6,00	6,10	6,17	5,98	5,80	5,96	5,82
<i>Sulphate</i>	1,57	1,93	1,62	1,83	1,86	1,66	1,65	1,57	2,32
<i>Nitrate</i>	0,37	0,33	0,38	0,34	0,34	0,33	0,40	0,40	0,41

**Table V.2 :** Ions released during the photocatalytic inactivation of *E. coli* by 1g/L of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

<i>Ions (mg/L)</i>	<i>T-0 min</i>	<i>T-15</i>	<i>T-30</i>	<i>T-45</i>	<i>T-60</i>	<i>T-90</i>	<i>T-120</i>	<i>T-180</i>	<i>T-240</i>
<i>Sodium</i>	3,51	4,00	4,03	3,67	4,73	3,74	4,02	3,79	3,49
<i>Amonium</i>	<b>0,16</b>	<b>0,14</b>	<b>0,15</b>	<b>0,09</b>	<b>0,20</b>	<b>0,17</b>	<b>0,22</b>	<b>0,23</b>	<b>1,07</b>
<i>Magnesium</i>	0,26	0,22	0,33	0,15	0,36	0,23	0,30	0,26	0,20
<i>Potassium</i>	<b>0,25</b>	<b>0,24</b>	<b>0,17</b>	<b>0,10</b>	<b>0,58</b>	<b>0,26</b>	<b>0,24</b>	<b>0,19</b>	<b>0,50</b>
<i>Calcium</i>	0,81	0,73	0,97	0,55	1,13	0,63	0,91	0,76	0,91
<i>chlorine</i>	5,07	5,50	5,51	5,03	6,21	5,19	5,47	5,38	5,09
<i>Sulphate</i>	1,47	1,62	2,08	1,83	2,37	2,05	2,31	1,58	1,30
<i>Nitrate</i>	0,60	0,62	0,65	0,63	0,68	0,61	0,67	0,69	0,84

**Table V.3 :** Ions released during photocatalytic inactivation of *E. coli* by 1g/L of RUANA

<i>Ions (mg/L)</i>	<i>T-0 min</i>	<i>T-15</i>	<i>T-30</i>	<i>T-45</i>	<i>T-60</i>	<i>T-90</i>	<i>T-120</i>	<i>T-180</i>	<i>T-240</i>
<i>Sodium</i>	10,41	10,78	10,50	11,07	12,11	11,38	11,14	11,51	11,57
<i>Amonium</i>	<b>0,17</b>	<b>0,22</b>	<b>0,25</b>	<b>0,22</b>	<b>0,20</b>	<b>0,14</b>	<b>0,38</b>	<b>0,42</b>	<b>0,50</b>
<i>Magnesium</i>	0,44	0,50	0,44	0,46	0,52	0,29	0,40	0,47	0,45
<i>Potassium</i>	<b>0,08</b>	<b>0,21</b>	<b>0,13</b>	<b>0,18</b>	<b>0,21</b>	<b>0,29</b>	<b>0,20</b>	<b>0,27</b>	<b>0,33</b>
<i>Calcium</i>	1,11	1,28	1,08	1,24	1,62	1,15	0,85	1,02	0,77
<i>chlorine</i>	7,85	7,92	7,68	8,13	8,85	8,07	7,71	7,67	7,36
<i>Sulphate</i>	2,37	2,58	2,31	2,82	3,45	2,64	2,94	3,15	2,97
<i>Nitrate</i>	0,44	0,50	0,44	0,43	0,49	0,48	0,44	0,48	0,46

**Table V.4 :** Ions released during photocatalytic inactivation of *E. coli* by 1g/L of PC500

<i>Ions (mg/L)</i>	<i>T-0 min</i>	<i>T-15</i>	<i>T-30</i>	<i>T-45</i>	<i>T-60</i>	<i>T-90</i>	<i>T-120</i>	<i>T-180</i>	<i>T-240</i>
<i>Sodium</i>	4,12	3,50	4,15	3,95	4,40	3,86	5,04	3,61	3,56
<i>Amonium</i>	<b>0,69</b>	<b>0,68</b>	<b>0,80</b>	<b>0,79</b>	<b>0,80</b>	<b>0,66</b>	<b>0,81</b>	<b>1,14</b>	<b>1,32</b>
<i>Magnesium</i>	0,36	0,30	0,36	0,35	0,35	0,23	0,38	0,27	0,27
<i>Potassium</i>	<b>0,30</b>	<b>0,33</b>	<b>0,43</b>	<b>0,35</b>	<b>0,37</b>	<b>0,37</b>	<b>0,39</b>	<b>0,40</b>	<b>0,54</b>
<i>Calcium</i>	1,01	0,66	1,08	0,99	1,13	0,69	1,11	0,80	0,65
<i>chlorine</i>	5,85	5,18	5,86	5,66	6,10	5,58	6,89	5,41	5,36
<i>Sulphate</i>	3,31	2,79	2,95	3,40	3,43	3,10	3,59	3,10	3,38
<i>Nitrate</i>	0,34	0,35	0,34	0,33	0,40	0,32	0,39	0,36	0,37



**Title: photocatalysis for decontamination and disinfection of water using different types of suspended catalysts irradiated by artificial (UV - A/UV - B) or natural sunlight.**

**Abstract**

The photocatalytic degradation of two amino-compounds, methylamine (MA) and dimethylamine (DMA), used in pharmaceutical and chemical industries was investigated in the presence of UV-irradiated TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions. Different parameters were studied: adsorption under dark and UV-A conditions, photolysis, kinetics of degradation, effect of pH, effect of the nature and intensities of photonic flux and finally the chemical pathway MA and DMA degradation.

While, the percentage of covered OH in the dark was equal for MA and DMA, it becomes twice higher for MA under UV. The reactivity of MA and DMA is directly correlated with the adsorption under UV. The nitrogen atoms were decomposed mainly to ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) was also formed but was rapidly oxidized to nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). However, the reactionnel pathways depend on pH. At basic pH, photo assisted hydrolysis and the attack of OH<sup>•</sup> on N-atom increase. DMA is mainly transformed to MA. Total Organic Carbon (TOC) analysis show the presence of final slightly mineralised intermediate compounds containing nitrogen atom. We shown that, whatever the energy of photons (UV-A or UV-B), the same quantum yield equal to 0.033 was obtained.

The photocatalytic inactivation of *E. coli* under natural solar irradiation in the absence (SODIS) as well in the presence of different concentrations of varied photocatalysts has also been investigated. The effect of temperature on *E. coli* inactivation was studied. Results show that the additions of any types of catalyst to the water accelerate the bactericidal action of solar irradiation and leads to a total disinfection. No bacterial regrowth was observed during the subsequent dark period. Ammonium and potassium ions were formed during *E. coli* inactivation in agreement with the membrane perforation and the oxidation of proteins.

**Keywords :** methylamine, dimethylamine, *E. coli*, water treatment, SODIS, photocatalysis.

**Titre : Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B).**

**Résumé**

La dégradation photocatalytique de deux amines, la méthylamine (MA) et la diméthylamine (DMA), a été étudiée en présence de TiO<sub>2</sub> Degussa P25. Ces deux composés sont utilisés dans les industries chimique et pharmaceutique. Différents paramètres ont été étudiés: l'adsorption à l'obscurité et sous UV, la photolyse, les cinétiques de dégradation, l'effet du pH, l'effet de la nature et de l'intensité du flux photonique ainsi que les voies de dégradation.

A l'obscurité, le taux de recouvrement des groupes OH est similaire pour les deux amines MA et DMA. Sous UV, ce taux devient deux fois plus élevé pour la MA. Les réactivités de MA et DMA sont directement corrélées à leur adsorption sous UV. Les atomes d'azote sont principalement décomposés en ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>). Le nitrite (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) a été également détecté, mais rapidement oxydé en nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Les voies de dégradation dépendent du pH. À pH basique, l'hydrolyse photo-assistée et l'attaque de OH<sup>•</sup> sur l'atome N augmente. La molécule de DMA est essentiellement transformée en MA. Les analyses du Carbone Organique Total (COT) montrent la présence de produits finaux contenant de l'azote difficilement minéralisables. Nous avons montré que, quelle que soit l'énergie des photons (UV-A ou UV-B), le rendement quantique reste constant et égal à 0,033.

L'inactivation photocatalytique de *E. coli* en présence de la lumière solaire naturelle en absence (SODIS) et en présence de différents types de catalyseurs a été également étudiée. L'effet de la température sur l'inactivation de *E. coli* a été aussi étudié. Les résultats ont montré que la présence des différents types de photocatalyseurs accélère l'effet bactéricide du rayonnement solaire (SODIS). Aucun phénomène de reviviscence bactérien n'a été observé après l'arrêt de l'exposition solaire durant au moins 72 heures. Seulement Les ions ammonium et potassium ont été détectés au cours de l'inactivation de *E. coli* en accord avec la perforation de la membrane et l'oxydation des protéines.

**Mots clés:** méthylamine, diméthylamine, *E. coli*, traitement des eaux, SODIS, photocatalyse.